https://doi.org/10.15407/polymerj.43.04.287
УДК 544.526 : 542.952.6 : 678.686 : 678.744.33

Н.В. ЯРОВА,
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
e-mail: ynv25@ukr.net
ORCID: 0000-0002-3347-8073
Т.Ф. САМОЙЛЕНКО,
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
e-mail: s_t_f@ukr.net
ORCID: 0000-0002-3232-1621
Л.М. ЯЩЕНКО,
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
e-mail: lara.yashchenko@gmail.com
ORCID: 0000-0002-0736-8073
О.О. БРОВКО,
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
e-mail: brovko@nas.gov.ua
ORCID: 0000-0003-0238-1137

КІНЕТИКА ФОРМУВАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ФОТООТВЕРДНЕНИХ ОДНОЧАСНИХ ЕПОКСИ-АКРИЛАТНИХ ВПС ІЗ ПЕРЕВАЖНИМ ВМІСТОМ ЕПОКСИДНОЇ СКЛАДОВОЇ

Досліджено особливості УФ-ініційованої полімеризації та фізико-механічні властивості одночасних епокси-акрилатних взаємопроникних полімерних сіток (ВПС) різного складу з переважним вмістом епоксидної складової. Перебіг радикальної та катіонної реакцій контролювали за допомогою ІЧ-спектроскопії, оцінюючи ступінь перетворення функціональних груп олігомерів. Виявлено, що подвійні зв'язки вичерпуються практично повністю незалежно від вмісту епоксиду. Натомість перетворення епоксидних груп пасивного у реакціях катіонної полімеризації аліфатичного епоксиду може бути як нижчим, так і вищим, ніж у вихідній епоксидній сітці. Результати досліджень із визначення гель-фракції, адгезії, ударо- та атмосферостійкості показали, що усі зразки виявляють хороші експлуатаційні властивості та можуть бути використані як оптично прозорі захисні покриття.

Ключові слова: *взаємопроникні полімерні сітки, фотополімеризація, інгібувальний вплив кисню, сенсибілізована вільними радикалами катіонна полімеризація.*

Вступ

Спосіб твердження рідких олігомерних композицій з використанням ультрафіолетового (УФ) випромінювання, який набув промислового масштабу ще з кінця 60-х років XX століття, і досі залишається одним з найбільш ефективних, економічно вигідних та екологічно безпечних [1, 2]. До основних його переваг належать високі швидкість процесу й ефективність ініціювання, селективність реакцій, нескладне апаратурне оформлення, можливість

Цитування: Ярова Н.В., Самойленко Т.Ф., Ященко Л.М., Бровко О.О. Кінетика формування та властивості фотоотверднених одночасних епокси-акрилатних ВПС із переважним вмістом епоксидної складової. *Полімерний журнал.* 2021, ***43***, № 4. С. 287—294. https://doi.org/10.15407/polymerj.43.04.287

проведення отвердження за кімнатних температур (що дає змогу наносити покриття на поверхні, чутливі до високих температур) і можливість полімеризації лише на опромінених ділянках зразка [3].

Фотополімеризація виявилася особливо зручною при формуванні як послідовних, так і одночасних взаємопроникних полімерних сіток (ВПС), вихідні компоненти яких полімеризуються незалежно один від одного за різними механізмами [4]. У випадку епокси-акрилатних ВПС, при використанні відповідних фотоініціаторів, акрилати полімеризуються за вільнорадикальним механізмом, а епоксиди – за катіонним [3].

У складі ВПС поєднуються найліпші властивості вихідних акрилату та епоксиду: високі УФ-стійкість і оптична прозорість перших із хорошою адгезією та хімічною стійкістю останніх [5–7]. Поєднання епоксидної й акрилатної складових в одній композиції дає можливість також позбутися деяких недоліків, зокрема інгібування вільнорадикальної полімеризації акрилату киснем повітря [4]. Відомо, що внаслідок інгібувального впливу кисню акрилати отверднюють за безкисневих умов, наприклад, в атмосфері інертних газів або у вигляді ламінатів під склом та іншими захисними плівками [8, 9]. Це значно обмежує застосування фотоотверднених акрилатних матеріалів при виготовленні великих за розмірами об'єктів або захисних покриттів, коли доводиться проводити полімеризацію поза приміщенням, а саме, на повітрі.

При полімеризації акрилатів у суміші з іншими мономерами чутливість до інгібувального впливу кисню знижується [4, 10]. Зниження чутливості системи до дії кисню в цьому випадку пояснюють зростанням в'язкості середовища внаслідок утворення сітки введеного мономеру–бар'єру на шляху до дифузії кисню [4, 6, 11].

Відомо, що бар'єрні властивості середовища посилюються зі збільшенням вмісту неакрилатної складової, тому для таких ВПС важливо підібрати оптимальне співвідношення компонентів [4]. Раніше було встановлено, що при формуванні плівок на основі епокси-акрилатних ВПС за кисневих умов вміст епоксиду, спираючись на дані з визначення золь-гель фракції, повинен становити щонайменше 50 % за масою [12].

Отже, зважаючи на викладене, об'єктами цього дослідження є ВПС із переважним вмістом епоксидної складової.

Як епоксид використовували аліфатичну смолу УП-650Д. Такий вибір, з одного боку, зумовлений очікуванням отримати матеріал з оптимальними властивостями внаслідок поєднання акрилату високої твердості з епоксидом високої ударостійкості. А з другого – потребою детально дослідити вплив акрилатної складової на полімеризацію епоксидної, який, що випливає з аналізу літературних джерел, може бути різним [4, 6, 7, 13].

Отже, метою роботи є вивчення особливостей формування епокси-акрилатних ВПС із переважним вмістом УП-650Д, взаємовпливу складових при одночасній УФ-ініційованій полімеризації та дослідження властивостей кінцевих матеріалів.

Експериментальна частина

Для отримання ВПС як епоксидну складову використали УП-650Д – 1-(2',3'-епоксипропоксиметил)-1-(2'',3''-епоксипропоксиметил)-циклогекс-3-ен (УкрНДІПМ, мол. маса=254, ρ=1,064 г/см^3, $\eta_{25°C}$=0,05 Па·с), який належить до класу аліфатичних епоксидів на основі ди- і поліолів. Як акрилатну складову використали ТЕГДМ – триетиленглікольдиметакрилат (95 %, Sigma Aldrich, мол. маса=286, ρ=1,092 г/см^3, $\eta_{20°C}$=0,008 Па·с). Компоненти ВПС (УП-650Д/ТЕГДМ) змішували за масових співвідношень 60/40, 70/30, 80/20 і 90/10. Для порівняння також формували вихідну епоксидну сітку 100/0. Як фотоініціатор використали ТСГФФ – суміш трифенілсульфонієвих гексафлуорофосфатних солей (50 %-вий розчин у пропіленкарбонаті) у кількості 5 % від маси реакційної суміші. Хімічну будову складових ВПС та ініціатора наведено на рис. 1.

Ступені перетворення функційних груп складових ВПС визначали за даними інфра-

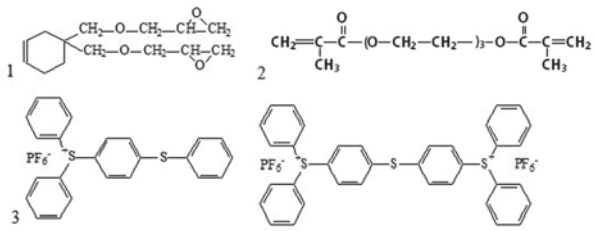


Рис. 1. Хімічна будова складових ВПС: УП-650Д (*1*), ТЕГДМ (*2*), ТСГФФ (*3*)

червоної (ІЧ) спектроскопії з Фур'є перетворенням. Для цього досліджувані композиції тонким шаром наносили на сольову пластину NaCl. Спектри до та після 60 хв. опромінення реєстрували на ІЧ-спектрофотометрі «Tenzor 37» фірми Brucker Optics (Німеччина) у діапазоні частот від 4000 до 600 $см^{-1}$. Джерелом УФ-випромінювання була ртутно-кварцова лампа ДРТ-1000 з інтенсивністю опромінення на площині поверхні зразка 4 $мВт/см^2$. Ступені перетворення складових ВПС розраховували за зміною інтенсивності їхніх характеристичних смуг поглинання. Для УП-650Д такою є смуга деформаційних коливань гліцидилових епоксидних груп за частоти 908 – 912 $см^{-1}$, а для ТЕГДМ – смуга валентних коливань подвійних зв'язків за частоти 1637 $см^{-1}$. Як внутрішній стандарт використали смугу валентних асиметричних коливань CH_2-груп за частоти 2925 $см^{-1}$.

Вільні плівки формували між двома скляними пластинами, обробленими антиадгезивом – розчином диметилдихлорсилану в толуені за співвідношення компонентів 2:3. Товщину плівок, яка становить 160 мкм, регулювали обмежувачами з боків пластин.

Щоб визначити вміст нерозчинної ґель-фракції проводили екстракцію плівок. Для цього попередньо зважені зразки розміром близько 10х10 мм поміщали в пакетики з фільтрувального паперу й екстрагували в апаратах Сокслета у киплячому ацетоні до сталої маси протягом 24 год. Після 3 год. висушування в сушильній шафі за температури 80 °С, що забезпечує повне видалення залишків розчинника, їх знову зважували. Масову частку ґель-фракції розраховували як середнє арифметичне від значень, отриманих для трьох паралельних проб. Вміст золь-фракції плівок вивчали методом ІЧ-спектроскопії.

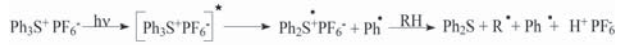
Щоб визначити міцність покриттів при ударі за способом Ґарднера (Gardner test method) зразки формували як покриття, нанесені на сталеві пластини. Для цього, згідно з ДСТом 4765-73 [14], використовували прилад У-2 з масою вантажу 1000 г, кулька якого діаметром 15 мм може падати на поверхню покриття з висоти до 50 см. Міцність покриття визначається максимальною висотою падіння кульки, за якої ще не руйнується його поверхня.

Адгезію покриттів до різних поверхонь (сталь, скло, алюміній і кремній) оцінювали за допомогою методу ґратчастих надрізів відповідно до ДСТу 15240-78, за яким на отверднену поверхню покриття наносили по 6 паралельних і перпендикулярних надрізів на відстані 3 мм один від одного [15]. Частка покриття у відсотках, яка не відстає від підкладки, вказує на якість адгезії.

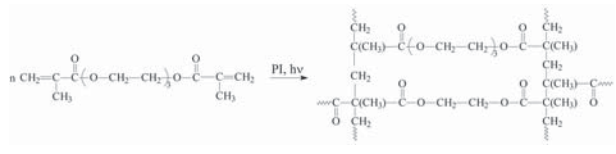
Прискорені дослідження старіння отриманих зразків ВПС проводили в кліматичній камері, порівнюючи їх масу до та після проведення експерименту. Зразки ВПС протягом 1 міс. витримували за жорстких умов: вологість 98 %, температура 60 °С, опромінення УФ-лампою з максимумом інтенсивності випромінювання за 240 нм.

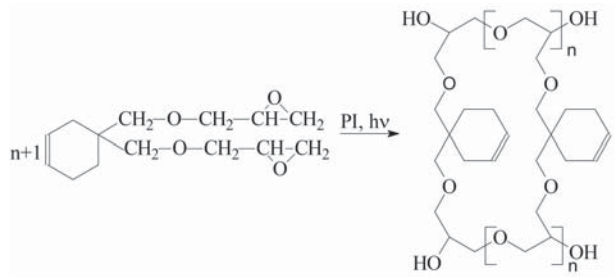
Результати дослідження та їх обговорення

Формування одночасних ВПС можливе завдяки одночасній полімеризації їх складових за різними механізмами, що зумовлює утворення двох полімерних сіток, переплетених між собою [16]. Як показали попередні дослідження [12], щоб отримати фотоотверднені епокси-акрилатні ВПС достатньо одного ініціатора – трифенілсульфоній гексафлуорофосфату або його похідних. При УФ-опроміненні вони розпадаються з утворенням вільних радикалів і сильної неорганічної кислоти HPF_6 за схемою [2, 17, 18]:

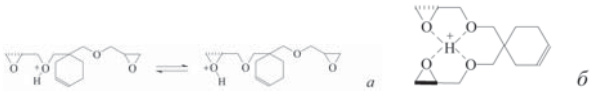


Утворені вільні радикали ініціюють полімеризацію ТЕГДМ, а протон від кислоти HPF_6 каталізує полімеризацію УП-650Д, які відбуваються за такими схемами:





Акрилати характеризуються високими значеннями швидкості фотополімеризації та ступеня перетворення [4, 8, 9], а епоксиди, особливо аліфатичні, – низькими [19, 20]. Це зумовлено тим, що сусідній з епоксигрупою атом Оксигену, який входить до складу етерної групи, завдяки високій рухливості аліфатичного фрагмента молекули стабілізує вторинну оксонієву групу. Внаслідок виникнення водневих зв'язків між приєднаним протоном і атомами Оксигену як епоксидної, так і етерної функційних груп, утворюється стабільне псевдоп'ятичленне кільце, наявність якого підвищує енергію активації розкриття епоксидних груп. Відповідні механізми стабілізації епоксиду наведено на схемі для таутомерних структур УП-650Д за участю однієї епоксигрупи (*а*) та для комплексу за участю двох епоксигруп (*б*) [19]:



Зміни хімічної структури використаних композицій після опромінення вивчено методом ІЧ-спектроскопії та наведено на рис. 2 на прикладі спектрів вихідного УП-650Д та суміші УП-650Д/ТЕГДМ за співвідношення компонентів 70/30.

Характеристичною смугою поглинання УП-650Д (рис. 2) є смуга деформаційних коливань гліцидилових епоксидних груп за частоти 908–912 см$^{-1}$, за зміною інтенсивності якої розраховували їх ступінь перетворення. Інші типи коливань в епоксигрупі подано смугою симетричних валентних коливань за 1253 см$^{-1}$ та асиметричних – за 840–850 см$^{-1}$ [21–23]. Крім незначного спаду їх інтенсивності при фотополімеризації також зростає інтенсивність смуги поглинання коливань зв'язаних водневими зв'язками ν ОН-груп за 3500 см$^{-1}$, яка внаслідок зміни типу водневих зв'язків зсувається у низькочастотний діапазон спектра. У діапазоні 1000–1200 см$^{-1}$ перерозподіляється смуга поглинання етерних груп (ν С–О–С), які утворюються при розкритті епоксигруп, а також складна смуга δ CH_2-груп за 1440–1480 см$^{-1}$ [23]. Смуга поглинання ν С=О за 1800 см$^{-1}$ в пропіленкарбонаті зміщується, а її інтенсивність знижується внаслідок випаровування розчинника.

Характеристичною смугою подвійних зв'язків ТЕГДМ (рис. 2, спектр *2*) є смуга їх

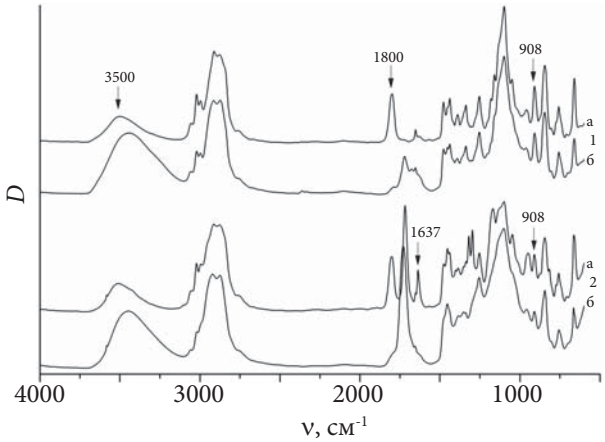


Рис. 2. ІЧ-спектри *1* – УП-650Д; *2* – УП-650Д/ТЕГДМ=70/30 до (*а*) та після опромінення (*б*)

валентних коливань за 1637 см$^{-1}$, яка практично зникає при фотополімеризації. При полімеризації суміші в ІЧ-спектрі також відбуваються й інші зміни, зокрема, максимум інтенсивності смуги валентних коливань зв'язку С=О зміщується з 1719 до 1728 см$^{-1}$, а дублет смуг деформаційних коливань CH_2- та CH_3 -груп за 1300–1320 см$^{-1}$ заміщується складною смугою з максимумом 1255 см$^{-1}$ з одночасним зниженням її інтенсивності. Також уширюється смуга деформаційних коливань метильної групи (δ 1454 см$^{-1}$), практично зникає смуга δ С=С за частоти 815 см$^{-1}$, притаманна крутильним деформаційним коливанням подвійного зв'язку акрилату [24].

Розраховані значення ступенів перетворення УП-650Д, наведені в таблиці, узгоджуються з літературними даними щодо низької активності гліцидилових епоксидних груп аліфатичної епоксидної смоли під час фотополімеризації.

З таблиці видно, що значення ступенів перетворення подвійних зв'язків акрилатної складової в усіх випадках високі та практично не залежать від вмісту епоксидної. Як відомо з попередньо проведених кінетичних досліджень [12], швидкість полімеризації ТЕГДМ висока. Це означає, що УП-650Д не перешкоджає формуванню акрилатної сітки. Навпаки його наявність надзвичайно важлива при створенні бар'єру для дифузії кисню. Як бачимо (таблиця), при полімеризації в суміші вичерпуються практично всі подвійні зв'язки, в той час як без введення епоксиду за кисневих

Таблиця. **Властивості ВПС залежно від співвідношення компонентів**

УП-650Д/ТЕГДМ	Ступінь перетворення, %		Вміст гель-фракції, %	Приріст маси, %
	Подвійних зв'язків	Епоксидних груп		
100/0	-	38,77	95,09	0,29
90/10	98,14	25,23	93,71	1,32
80/20	98,79	20,19	94,70	0,88
70/30	99,82	40,00	94,75	0,73
60/40	96,53	20,15	94,25	1,04

умов акрилатна композиція після опромінення залишалася рідкою [12]. Дещо нижчий ступінь перетворення подвійних зв'язків за співвідношення УП-650Д/ТЕГДМ=60/40 може вказувати на те, що за меншого вмісту епоксиду його бар'єрні властивості проявляються слабше.

Оскільки катіонна фотополімеризація УП-650Д як аліфатичного епоксиду з гліцидиловими епоксигрупами досить повільна та деколи характеризується тривалим індукційним періодом [13, 19, 20], формування епоксидної сітки по суті відбувається за умов майже утвореної акрилатної. А, як було показано в роботах Ю. С. Ліпатова і співробітників, присвячених вивченню кінетики формування ВПС, наявність попередньо сформованої сітки змінює умови утворення другої (передусім дифузійні параметри), тому швидкості утворення обох сіток і їхні властивості взаємопов'язані [25–27].

Дійсно, значення ступенів перетворення епоксигруп змінюються зі зміною вмісту акрилату (таблиця). Однак, чіткої кореляції не спостерігали. Так, за співвідношення УП-650Д/ТЕГДМ =70/30 розкриття оксиранових кілець краще, ніж у вихідній епоксидній сітці, а в решті випадків – гірше. В літературі теж трапляються подібні результати. Зокрема, в роботах [4, 28–30] спостерігали негативний вплив наявності акрилатної складової на полімеризацію епоксидної внаслідок зниження рухливості макроланцюгів за умов стеричних і в'язкісних обмежень. Інші ж дослідники [6, 7, 12, 13, 31] навпаки відзначили, що в суміші полімеризація епоксиду відбувається ліпше. Це зазвичай пояснюють солюбілізувальною та пластифікувальною дією другого мономеру на полімеризацію першого, яка полягає у зниженні початкової в'язкості реакційного середовища та підвищенні рухливості реаґентів [6, 32].

Однак для досліджуваних епокси-акрилатних систем слід шукати іншу причину цього явища, оскільки, як уже було зазначено, ТЕГДМ полімеризується швидше та, відповідно, не може бути розчинником. Щоб пояснити підвищення ступеня перетворення епоксигруп при введенні акрилатної складової у попередніх дослідженнях [13] проведено аналогію з катіонною полімеризацією, сенсибілізованою вільними радикалами, широко відомою в англомовній літературі як «free radical promoted cationic polymerization» (FRPCP) [33–35].

Як фотосенсибілізатори в межах цього підходу, зазвичай, використовують фотоініціатори вільнорадикальної полімеризації [36]. При опроміненні вони розпадаються, утворюючи вільні радикали, які після окиснення трифенілсульфонієвими солями до катіонів каталізують полімеризацію епоксиду за катіонним механізмом [33, 35]. У досліджуваних системах таким фотосенсибілізатором може бути сам акрилат з макрорадикалами, які сприяють утворенню більшої кількості реакційноздатних частинок катіонної природи та, відповідно, – перебігу катіонної полімеризації епоксиду [13].

Отже, акрилатна складова має неоднозначний вплив на процес полімеризації епоксидної. Зважаючи на вищезазначене, можна припустити, що сенсибілізувальний вплив акрилатної складової вирішальний для ВПС за співвідношення компонентів УП-650Д/ТЕГДМ= 70/30, тоді для інших зразків ВПС переважає просторове обмеження, яке накладає швидко сформована густозшита акрилатна сітка.

Важливим показником повноти отвердження зразків є вміст гель-фракції. Його значення, які розраховували за результатами екстракції зразків ВПС в ацетоні, наведено у таблиці.

Незважаючи на низькі значення ступенів перетворення епоксигруп (таблиця), вміст гель-фракції зразків досить високий і практично не залежить від складу ВПС. При аналізі розчиненої золь-фракції методом ІЧ-спектроскопії характеристичних смуг, притаманних епоксигрупам, в ІЧ-спектрах не виявлено. Це свідчить про монолітність і хімічну стійкість зразків, а також про наявність сильних фізичних взаємодій між складовими ВПС.

Методом ґратчастих надрізів з'ясували, що усі зразки ВПС характеризуються стовідсотковою адгезією до досліджених поверхонь (алюмінієва фольга, сталь, скло і кремнієві пластини). Визначення адгезії до кремнієвих пластин важливе з огляду на можливість використання покриттів на основі таких ВПС для захисту елементів сонячних батарей, виготовлених з кремнію.

Оскільки на основі таких ВПС можна формувати покриття, які часто піддають механічним впливам, важливо було дослідити їхню ударостійкість. Виявлено, що значення міцності при ударі для покриттів сталевих пластин на основі усіх досліджених ВПС перевищують ті, які можна визначити за допомогою використаного приладу (У-2). Тобто при падінні вантажу з найбільшої можливої висоти (50 см) поверхня покриття лишається неушкодженою. Таких результатів вдається досягти завдяки переважному вмісту аліфатичного епоксиду, який, на відміну від більш поширених діанових і циклоаліфатичних епоксидів, надає матеріалам демпферних властивостей [37].

Зважаючи на можливість застосування фотоотверднених епокси-акрилатних ВПС для виготовлення захисних покриттів, у тому числі для матеріалів зовнішнього призначення, провели прискорене дослідження старіння зразків у клімакамері (таблиця), яке показало, що усі зразки характеризуються незначними пожовтінням і приростом маси, зумовленим вологопоглинанням, що загалом свідчить про їхню високу атмосферну стійкість.

Висновки

Проведені дослідження показали, що за переважного вмісту у складі ВПС епоксид як ефективний бар'єр для дифузії кисню уможливлює перебіг чутливої до його інгібувального впливу вільнорадикальної полімеризації акрилату за кисневих умов. За вибраного діапазону співвідношень складових ВПС ступінь перетворення подвійних зв'язків акрилату наближається до 100 % і практично не залежить від вмісту епоксиду. Водночас акрилатна складова неоднозначно впливає на полімеризацію епоксидної. Зокрема, з одного боку макрорадикали акрилату сенсибілізують катіонну полімеризацію епоксиду, а з іншого – швидко сформована акрилатна сітка просторово обмежує рухливість епоксидних макрокатіонів. За співвідношення компонентів УП-650Д/ТЕГДМ =70/30 сенсибілізувальний вплив акрилату переважає, тому цей склад можна вважати оптимальним. Незважаючи на досить низькі значення ступенів перетворення епоксигруп, результати екстракції зразків в ацетоні показали, що вміст гель-фракції високий, а епоксидна складова під час цього не вимивається.

Досліджені зразки на основі ВПС характеризуються відмінними ударною та атмосферною стійкістю, а також адгезією до різних поверхонь, у тому числі кремнію, що робить їх перспективними матеріалами для виготовлення захисних покриттів зовнішнього призначення.

REFERENSES

1. *Babkin O. E.* Polymer coatings UV-curing. SPb .: ed. SPbGUKiT (Rus), 2012: 47.
2. *Cai Y., Jessop J.* L. P Decreased oxygen inhibition in photopolymerized acrylate/epoxide hybrid polymer coatings as demonstrated by Raman spectroscopy. Polymer, 2006, no. 47: 6560–6566. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.07.031.
3. *Sharma A., Agarwal D., Singh J.* Study of curing kinetics and thermal degradation of UV curable epoxy acrylate resin. E-Journal of Chemistry, 2008, **5**, no. 4: 904–913. https://doi.org/10.1155/2008/697371.
4. *De Brito M., Allonas X., Croutxe-Barghorna C., Palmieria M., Dietlin C., Agarwal S., Lellinger D., Alig I.* Kinetic study of photoinduced quasi-simultaneous interpenetrating polymer networks. Progress in Organic Coatings, 2012, **73**, Issues 2–3: 186–193. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.10.014.
5. *Decker C.* Light-induced crosslinking polymerization. Polymer International, 2002, no. 51: 1141–1150. https://doi.org/10.1002/pi.821.
6. *Decker C., Viet T. N. T. , Decker D. , Weber-Koehl E.* UV-radiation curing of acrylate/epoxide systems. Polymer, 2001, no. 42: 5531–5541. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00065-9.
7. *Sangermano* M., *Carbonaro* W., *Malucelli* G., *Priola A.* UV-cured interpenetrating acrylic-epoxy polymer networks: Preparation and characterization. Macromol Mater Eng. 2008; 293(6):515–520. https://doi.org/10.1002/mame.200800020.

8. *Decker C., Moussa K.* UV-curable acrylic resins for production of glass laminates. Journal of Applied Polymer Science, 1995, **55**: 359–369. https://doi.org/10.1002/app.1995.070550218.
9. *Studer K., Decker C., Beck E., Schwalm R.* Overcoming oxygen inhibition in UV-curing of acrylate coatings by carbon dioxide inerting. Part I. Progress in Organic Coatings, 2003, no. 48: 92–100. https://doi.org/10.1016/S0300-9440(03)00120-6.
10. *Fouassier J. P., Lalevée J.* Photochemical production of interpenetrating polymer networks; simultaneous initiation of radical and cationic polymerization reactions. Polymers, 2014, no. 6: 2588–2610. https://doi.org/10.3390/polym6102588.
11. *Samoilenko T. F. , Brovko O. O., Yarova N.V.* UV Curable Epoxy-Acrylate Formulations. Polym. J. (Ukr.), 2014, **36**, no. 1: 66–77.
12. *Samoilenko T.F. , Yarova N.V., Menzheres G.Y., Brovko* O.O. The kinetics of UV initiated formation of epoxy-acrylate interpenetrating polymer networks in different curing conditions. Ukrainian Chemistry Journal (Ukr), 2014, **80**, no. 6: 110–116.
13. *Samoilenko T., Yarova* N., *Menzheres* H., *Brovko* O. The sensitization of aliphatic epoxy photopolymerization in epoxy-acrylate interpenetrating polymer networks. Fr Ukr. J. Chem., 2014, **2**, no. 1: 5–9. https://doi.org/10.17721/fujcV2I1P5-9.
14. GOST 4765-73 Paints and varnishes. Method for Determination of Impact Strength. Moscow: Publishing house of standards: 7 p.
15. GOST 15140-78 Paints and varnishes. Methods for determining adhesion. Moscow: Publishing house of standards: 10 p.
16. *Sperling L. H.* Interpenetrating polymer networks and related materials. Moscow: Mir, 1984: 328.
17. *Brovko* O.O., *Goncharova L.A., Shtompel V.I., Sergeeva L.M., Kochetov O.O., Bondarenko P. O.* Epoxy-acrylate interpenetrating polymer networks: synthesis, microphases structure and properties. Polym. J. (Ukr.), 2005, **27**, no. 1: 45–50.
18. *Crivello J. V., J. H. W. Lam.* Triarylsulfonium salts as photoinitiators of free radical and cationic polymerization. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 1979, no. 17: 759–764. https://doi.org/10.1002/pol.1979.130171203.
19. *Bulut U., Crivello J. V.* Investigation of the reactivity of epoxide monomers in photoinitiated cationic polymerization. Macromolecules, 2005, **38**, no. 9: 3584–3595. https://doi.org/10.1021/ma050106k.
20. *Menzheres G.Ya., Dyadusha A.G., Vatulev V.N., Chaiko A.K., Magdinets V.V.* Photochemically initiated cationic polymerization of epoxy resins. Journal of Applied Chemistry. (Rus.), 1989, no. 10: 2348–2352.
21. *Nakanisi K.* Infrared spectra and structure of organic compounds. Moscow: Mir (Rus.), 1965: 216.
22. *Bellami L.* Infrared spectra of complex compounds. Translated from English by V. **M**. Akimov. Moscow: Foreign literature edition (Rus.), 1963: 592.
23. *Pliiev* **T**. **N**., *Karpov* **O**. **N**. Infrared spectra and structure of epoxies. Minsk: Viniti, (Rus.), 1989: 158.
24. *Decker* C., *Bendaikha* T. Interpenetrating Polymer Networks. II. Sunlight-Induced Polymerization of Multifunctional Acrylates. Journal of Applied Polymer Science, 1998, **11**, no. 70: 2269–2282. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19981212)70:11<2269::AID-APP21>3.0.CO;2-D.
25. *Lipatov Yu. S.* Peculiarities of self-organization in the production of interpenetrating polymer networks. Journal of Macromolecular Science, Part C. Polymer Reviews, 1990, **30**, no. 2: 209–232. https://doi.org/10.1080/07366579008050909.
26. *Lipatov Yu. S., Alekseeva T. T.* Phase-separated interpenetrating polymer networks. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2007: 234.
27. *Lipatov Yu. S.* The kinetic peculiarities of interpenetrating polymer networks formation. Polymer, 1992, **33**, no. 2: 361–364. https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90994-8.
28. *Samoilenko T. F., Yarova* N.*V., Ostapiuk S.M., Tkalich M.H., Demchyna O.I., Yevcyuk I.I., Brovko* O.*O.* Formation and properties of UV-cured diane epoxy resins and epoxy-acrylate interpenetrating polymer networks on their base. Polym. J. (Ukr.), 2016, **38**, no. 1: 40–46.
29. *Vabrik R., Czajlik I., Tury G., Rusznak I., Ille A., Vig A.* A study of epoxy resin–acrylated polyurethane semi-interpenetrating polymer networks. Journal of Applied Polymer Science, 1998, no. 68: 111–119. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980404)68:1<111::AID-APP12>3.0.CO;2-3.
30. *Lin M.-Sh., Liu Ch.-Ch.* Semi-IPNs formed from poly(ethylene glycol monomethyl ether acrylate) and an epoxy thermoset. Polymer International, 1999, **48**, no. 12: 137–142. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199902)48:2<137::AID-PI122>3.0.CO;2-H.
31. *Nowers J. R., B. Narasimhan* The effect of interpenetrating polymer network formation on polymerization kinetics in an epoxy-acrylate system. Polymer, 2006, no. 47: 1108–1118. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.12.030.

32. *Suthar B., Xiao H. X., Klempner D., Frisch K. C.* A review of kinetic studies on the formation of interpenetrating polymer networks. Polymers for Advanced Technologies, 1996. **7**: 221–233. https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1581(199604)7:4<221::AID-PAT529>3.0.CO;2-A.
33. *Tehfe M.-A., Lalevée J., Gigmes D.* Green chemistry: sunlight-induced cationic polymerization of renewable epoxy monomers under air. Macromolecules, **43**, no. 3: 1364–1370. https://doi.org/10.1021/ma9025702.
34. *Hua Y., J. V. Crivello.* Synergistic interaction of epoxides and N-vinylcarbazole during photoinitiated cationic polymerization. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2000, **38**, no. 19: 3697–3709. https://doi.org/10.1002/1099-0518(20001001)38:19<3697::AID-POLA240>3.0.CO;2-B.
35. *Lalevée J., Tehfe M.-A., Zein-Fakih A.* N-vinylcarbazole: an additive for free radical promoted cationic polymerization upon visible light. ACS MacroLetters, 2012, **1**, no. 7: 802–806. https://doi.org/10.1021/mz3002325.
36. *Aydogan B., Gacal B., Yildirim A.* Wavelength tunability in photoinitiated cationic polymerization. Photochemistry and UV Curing: New Trends. Editor J. P. Fouassier, Kerala, India: Research Signpost, 2006: 187–202.
37. *Samoilenko* T, *Yarova* N, *Brovko* O. Features of phase morphology of photocured epoxy-acrylate interpenetrating polymer networks. The proceedings of VIII open Ukrainian conference on macromolecular compounds for young scientists. Kyiv, 2016: 9–11.

Received 16.06.2021

N.V. Yarova,
Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine
e-mail: ynv25@ukr.net
T.F. Samoilenko,
Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine
L.M. Yashchenko,
Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine
O.O. Brovko,
Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

KINETICS OF FORMATION AND PROPERTIES OF PHOTOCURED SIMULTANEOUS EPOXY-ACRYLATE IPNS WITH THE PREVAILING CONTENT OF AN EPOXY COMPONENT

The distinct features of UV induced polymerization of epoxy-acrylate blends leading to the formation of simultaneous interpenetrating polymer networks (IPNs) have been studied. Different ratios of components within a prevailing content of an epoxy one have been used for the synthesis. Such a content of epoxy monomer is required to create a barrier preventing oxygen diffusion into a curing sample. It allows retardation of the well-known oxygen-inhibition effect, which acrylate monomers are susceptible to. Hence, the conduction of their polymerization in open-air conditions is possible. The proceeding of the polymerization reactions of acrylate (TEGDM) via free radical mechanism and of epoxy (UP-650D) via cationic one have been monitored by FTIR-spectroscopy. Namely, the conversion degrees have been calculated for double bonds of TEGDM and for epoxy groups of UP-650D respectively. A mixture of triphenylsulfonium hexafluorophosphate salts, which is capable of generating both free radical and cationic reactive species, have been used as a single photoinitiator for the formulations being investigated. Almost complete conversion of acrylate double bonds was reached after 60 min of UV irradiation irrespective of epoxy content. On the contrary, conversion of epoxy groups of aliphatic epoxy, which is known to be rather unreactive towards cationic photopolymerization, when mixed may be either higher or lower compared to the neat epoxy network. Such results are attributed to dual influence of acrylate network on the formation of epoxy one. Firstly, cationic polymerization of epoxy component is sensitized by acrylate macroradicals in terms of free radical promoted cationic polymerization. On the other hand, the mobility of epoxy macrocations is restricted by the rapid build-up of acrylate network. At the weight ratio of UP-650D and TEGDM 70/30 the sensitizing effect of acrylate is revealed to be dominant, so the given composition may be considered as optimal. Regardless of low conversion of epoxy groups, the content of the estimated gel fraction is high, and the epoxy component is found not to be leached in the process of extraction in acetone. Furthermore, physicomechanical properties of obtained UV-cured IPNs have been investigated. The results of the measurements, namely, impact resistance by the Gardner test, crosshatch adhesion test to different substrates (including silicon), and accelerated weathering test in a climatic chamber, show that all the samples exhibit good operational properties essential for effective protecting coatings of outdoor exposure.

Key words: interpenetrating polymer networks, photopolymerization, oxygen inhibitory effect, free radical promoted cationic polymerization.