Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

На правах рукопису

Самойленко Тетяна Федорівна

УДК 66.085.3 : 678.01 : 678.686 : 678.744.33

УФ-ОТВЕРДНЕНІ ОДНОЧАСНІ ЕПОКСИ-АКРИЛАТНІ ВЗАЄМОПРОНИКНІ ПОЛІМЕРНІ СІТКИ

02.00.06 - хімія високомолекулярних сполук

ДИСЕРТАЦІЯ

на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Науковий керівник:

Бровко Олександр Олександрович,

д. х. н., с. н. с.

3MICT

	стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	5
ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	14
1.1. Фотохімічне ініціювання реакцій полімеризації	14
1.1.1. Фотохімічний спосіб ініціювання полімеризації та його переваги	14
1.1.2. Джерела світлового випромінювання у фотохімії	16
1.2. Фотоініційована вільнорадикальна полімеризація акрилатів	18
1.2.1. Акрилатні мономери та фотоініціювальні системи	18
1.2.2. Полімеризація акрилатів під дією сонячного світла	20
1.3. Фотоініційована катіонна полімеризація епоксидних смол	21
1.3.1. Сенсибілізована фотополімеризація епоксидів	25
1.3.2. Полімеризація епоксидних сполук під дією сонячного світла	28
1.4. УФ-отверднені епокси-акрилатні полімерні матеріали	30
1.4.1. Епокси-акрилатні кополімери	31
1.4.2. Епокси-акрилатні взаємопроникні полімерні сітки	33
1.4.2.1. Кінетика формування та фазова морфологія ВПС	33
1.4.2.2. Синтез фотоотверднених епокси-акрилатних ВПС	35
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	42
2.1. Вибір і характеристики реагентів	42
2.1.1. Визначення вмісту епоксидних груп в епоксидних смолах	45
2.1.2. Спектри поглинання фоточутливих реагентів	46
2.2. Методика формування зразків ВПС в умовах штучного та природного	
світлового опромінення	47
2.3. Методи дослідження	49
2.3.1. Метод інфрачервоної спектроскопії	49
2.3.2. Метод лазерної інтерферометрії	50

2.3.3. Метод динамічного механічного аналізу 5		
2.3.4. Метод термогравіметричного аналізу		
2.3.5. Метод сканувальної електронної мікроскопії		
2.3.6. Метод світлової мікроскопії		
2.3.7. Метод рефрактометрії	54	
2.3.8. Метод світлопропускання	54	
2.3.9. Метод прискореного дослідження старіння в кліматичній камері	54	
2.3.10. Метод визначення міцності при ударі (тест Гарднера)	55	
2.3.11. Метод гідростатичного зважування для визначення густини	55	
2.3.12. Метод золь-гель аналізу	55	
2.3.13. Метод гратчастих надрізів для оцінювання адгезії	56	
2.3.14. Метод визначення твердості за олівцевою шкалою	56	
РОЗДІЛ З. КІНЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ З		
ФОРМУВАННЯМ ЕПОКСИ-АКРИЛАТНИХ ВПС	57	
3.1. Особливості фотополімеризації епокси-акрилатних систем	57	
3.2. Кінетичні дослідження полімеризації епокси-акрилатних ВПС і їхніх		
вихідних компонентів методами ІЧ-спектроскопії та лазерної інтерферометрії	62	
3.2.1. Особливості полімеризації ВПС за даними ІЧ-спектроскопії	62	
3.2.1.1. ІЧ-спектроскопічні дослідження полімеризації з		
формуванням ВПС під дією штучного УФ-випромінювання	62	
3.2.1.1.1. Вплив співвідношення компонентів ВПС на		
полімеризацію УП-650Д	62	
3.2.1.1.2. Кінетичні дослідження полімеризації ВПС на		
основі УП-650Т	66	
3.2.1.1.3. Особливості фотополімеризації ВПС на основі		
діанових епоксидних смол	73	
3.2.1.1.4. Полімеризація ТЕГДМ у складі ВПС	78	
3.2.1.2. ІЧ-спектроскопічні дослідження кінетики полімеризації під		

дією сонячного випромінювання	79		
3.2.1.2.1. Особливості фотополімеризації ВПС на основі			
аліфатичних і циклоаліфатичних епоксидів	79		
3.2.1.2.2. Ініційована сонячним світлом фотополімеризація			
ВПС на основі діанових епоксидних смол	82		
3.2.1.2.3. Вплив фотосенсибілізаторів на полімеризацію ВПС			
в умовах довкілля в різні пори року	83		
3.2.2. Аналіз початкової фази полімеризації композицій за даними			
лазерної інтерферометрії	90		
3.2.3. Визначення швидкості реакції полімеризації та її константи	93		
3.3. Визначення повноти полімеризації за вмістом гель-фракції зразків ВПС	97		
РОЗДІЛ 4. ФАЗОВА МОРФОЛОГІЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ УФ-			
ОТВЕРДНЕНИХ ЕПОКСИ-АКРИЛАТНИХ ВПС	101		
4.1. Фазова морфологія епокси-акрилатних ВПС	101		
4.1.1. Морфологія епокси-акрилатних ВПС за даними світлової та			
сканувальної електронної мікроскопії	101		
4.1.2. В'язкопружні властивості та фазова морфологія ВПС 1			
4.1.3. Ефективна густина зшивання фотоотверднених ВПС 1			
4.2. Адгезійні властивості епокси-акрилатних ВПС 1			
4.3. Світлопропускання плівок на основі епокси-акрилатних ВПС	120		
4.4. Механічні характеристики одночасних епокси-акрилатних ВПС 12			
4.4.1. Твердість зразків на основі епокси-акрилатних ВПС	121		
4.4.2. Ударостійкість покриттів на основі епокси-акрилатних ВПС	124		
4.5.Стійкість зразків ВПС до деструкції	126		
4.5.1. Стійкість ВПС до термоокиснювальної деструкції	126		
4.5.2. Результати прискорених досліджень старіння ВПС	130		
ВИСНОВКИ			
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	135		

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АЕГ – аліфатичні епоксидні групи;

б/к – безкисневі умови формування;

БМА – бутилметакрилат;

ВПС – взаємопроникні полімерні сітки;

ВПС-1 – ВПС зі співвідношенням акрилат/епоксид 25/75 масових відсотків;

ВПС-2 – ВПС зі співвідношенням акрилат/епоксид 50/50 масових відсотків;

ВПС-3 – ВПС зі співвідношенням акрилат/епоксид 75/25 масових відсотків;

ВПС-А – ВПС на основі аліфатичного епоксиду УП-650Д;

ВПС-Е – ВПС на основі діанового епоксиду Епікот 828;

ВПС-ЕД – ВПС на основі діанового епоксиду ЕД-20;

ВПС-ЦА – ВПС на основі циклоаліфатичного епоксиду УП-650Т;

ВПС-ЦА-А – ВПС на основі циклоаліфатичного епоксиду УП-650Т, у якій як додатковий компонент використано аліфатичний епоксид УП-650Д;

ВПС-ЦА-Б – ВПС на основі циклоаліфатичного епоксиду УП-650Т, у якій як додатковий компонент використано бутилметакрилат;

ВПС-ЦА-Л – ВПС на основі циклоаліфатичного епоксиду УП-650Т, у якій як додатковий компонент використано лапроксид 703;

δ – деформаційні коливання груп в ІЧ-спектрах;

ДМА – динамічний механічний аналіз;

ДРТ-1000 – дугова ртутно-кварцева УФ-лампа середнього тиску;

Е' – модуль пружності;

Е" – модуль механічних втрат;

Еакт – ефективна енергія активації;

Е_{ве} – високоеластичний (рівноважний) модуль (Па), який визначають за значенням Е' у діапазоні високоеластичності;

Епікот 828 – діанова епоксидна смола, аналог ЕД-24;

ЕЧ – епоксидне число;

ІТК -ізопропіл-9Н-тіоксантен-9-он, 97% суміш 2- і 4-ізомерів (фотосенсибілізатор);

ІЧ-спектроскопія – інфрачервона спектроскопія;

к. – кисневі умови формування;

кеталь – 2,2-диметокси-1,2-дифенілетан-1-он (фотоініціатор вільнорадикальної полімеризації);

лапроксид 703 – тригліцидиловий етер поліоксипропілентриолу;

М_с – молекулярна маса між вузлами зшивання;

мас. % – масовий відсоток;

v – валентні коливання груп в ІЧ-спектрах;

 n_{D}^{20} – показник заломлення речовини за температури 20°С;

НВК – N-вінілкарбазол (фотосенсибілізатор);

ПЗ – подвійні зв'язки;

ППВВ – режим порушеного повного внутрішнього відбиття, який використовується при реєструванні ІЧ-спектрів;

СЕМ – сканувальна електронна мікроскопія;

tgδ – коефіцієнт механічних втрат;

ТГА – термогравіметричний аналіз;

Т_{кип} – температура кипіння;

Т_{скл} – температура склування;

ТЕГДМ – триетиленглікольдиметакрилат;

ТСГФФС – суміш трифенілсульфонієвих гексафлуорофосфатних солей у пропіленкарбонаті (фотоініціатор катіонної полімеризації);

УП-650Д – аліфатичний діепоксид 1-(2',3'-епоксипропоксиметил)-1-(2",3"епоксипропоксиметил)-циклогекс-3-ен;

УП-650Т – аліфатично-аліциклічний триепоксид 1-(2',3'-епоксипропоксиметил)-1-(2'',3''-епоксипропоксиметил)-3,4-епоксициклогексан;

УФ-випромінювання – ультрафіолетове випромінювання;

ЦАЕГ – циклоаліфатичні епоксидні групи.

ВСТУП

На сучасному етапі розвитку хімії високомолекулярних сполук одним з найважливіших підходів при синтезі нових полімерних матеріалів є поєднання характеристик різних речовин завдяки створенню багатокомпонентних систем. Різновидом таких систем є взаємопроникні полімерні сітки (ВПС) – особливий клас полімерних композиційних матеріалів, у яких два або більше сітчастих полімери, поєднані між собою взаємними випадковими переплетеннями, утворюють єдину просторову структуру [1-7]. Синтезуючи ВПС, досягають поєднання найліпших властивостей вихідних сітчастих полімерів і водночас уникають недоліків [1, 2].

Вперше ВПС були синтезовані 1914 року Джонасом Еїлсворсом (Jonas Aylsworth) і Томасом Едісоном (Thomas Edison). Це була суміш зшитих натурального каучуку та фенолоформальдегідної смоли [2]. Патентну заявку на синтез ВПС подав Дж. Дж. П. Штаудінгер 1941 року, а сам термін «взаємопроникні полімерні сітки» запропонував Міллар (Millar) 1960 року [8]. Особливого зацікавлення з боку науковців і дослідників ВПС набули протягом 80-90-х років XX сторіччя, але і зараз синтез і дослідження ВПС різного складу й морфології не втрачають своєї актуальності [9, 10].

Для ініціювання реакцій полімеризації вихідних сполук, які формують ВПС, переважно використовують дію високих температур [5-7], проте ефективним може бути й використання ультрафіолетового (УФ) випромінювання [1], яке для отверднення рідких мономерних та олігомерних композицій набуло промислового масштабу ще з кінця 60-х років XX сторіччя, а також виявилося також простим, економічно вигідним та екологічно безпечним для отримання ВПС [11-13]. Особливо зручно за допомогою енергії УФ-світла синтезувати одночасні ВПС, в яких складові полімеризуються паралельно за різними механізмами. Такі ВПС мають низку переваг порівняно з послідовними [2, 10, 14]. Нині в межах фотохімії досліджують також можливість використання сонця як екологічно чистого джерела УФ-випромінювання, енергія якого може ініціювати фотохімічні процеси, зокрема і полімеризацію мономерів або олігомерів з утворенням ВПС.

Дослідження закономірностей формування ВПС як під дією природного, так і штучного УФ-випромінювання є особливо цікавим, зважаючи на те, що на перебіг полімеризації обох компонентів ВПС впливають не лише умови, в яких вони відбуваються, а й паралельні реакції полімеризації, їх швидкості та процеси структурування утворюваних сіток. Не зважаючи на велику кількість наукової інформації щодо закономірностей формування ВПС, такі відомості не можуть бути вичерпними, оскільки для кожної системи з індивідуальною хімічною будовою мономерів або олігомерів, які полімеризуються у різних умовах, виникають свої особливості. Епокси-акрилатні ВПС з цією точки зору є винятково цікавими, оскільки при одночасній полімеризації складових за різними механізмами можуть менше проявлятися недоліки окремих полімеризаційних процесів – залежність від кисню для акрилатів і низька швидкість для епоксидів.

Актуальність теми. Важливою проблемою сьогодення є створення нових композиційних матеріалів, зокрема на основі полімерів і їхніх сумішей, що дає змогу поєднувати найліпші властивості окремих сполук. Одним із перспективних напрямків створення таких композитів є синтез одночасних взаємопроникних полімерних сіток (ВПС), у яких обидва компоненти фотополімеризуються за різними механізмами. Прикладами таких компонентів є епоксидні й акрилатні мономери, для ініціювання фотохімічної полімеризації яких можна використовувати УФ-випромінювання.

Зважаючи на це, актуальність і наукова важливість роботи полягає у проведенні відсутніх на сьогоднішній день систематичних досліджень щодо встановлення зв'язку між кінетикою формування, структурою та властивостями одночасних епокси-акрилатних ВПС на основі диметакрилату й епоксидних смол

різної хімічної природи та реакційної здатності, фотохімічна полімеризація яких ініційована дією штучного або природного УФ-випромінювання.

Використання саме природного світлового випромінювання для синтезу полімерних композитів є актуальним не лише з наукової, а й з практичної, економічної точки зору та відповідає екологічним принципам енергоощадності та зменшення забруднення довкілля. Такий спосіб отверднення полімерних матеріалів, зокрема, дозволяє відмовитись від джерел штучного УФ-випромінювання, необхідних для полімеризації поза приміщеннями, наприклад, при формуванні або відновленні захисних покриттів для елементів сонячних батарей.

Проте, незважаючи на вище зазначене, існує обмаль робіт, присвячених цій проблемі, через що деякі аспекти її вивчено не достатньо, а деякі не вивчено зовсім. Зокрема, відкритими є питання впливу сонячного випромінювання на кінетику формування, морфологію та властивості полімерів і пошуку способів підвищення повноти полімеризації у несприятливих умовах довкілля в різні пори року. Оскільки, як відомо, при формуванні покриттів наявний у повітрі кисень інгібує вільнорадикальну полімеризацію акрилатвмісних систем, то важливо також забезпечити зниження цього впливу та провести відсутній у науковій літературі порівняльний аналіз властивостей полімерних композитів, отриманих у кисневих і безкисневих умовах.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано в Інституті хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України, у відділі фізикохімії полімерів відповідно до планів науково-дослідної роботи Інституту в межах тем «Наукові принципи створення функціональних нанокомпозитів на основі органо-неорганічних матриць і ВПС» (2013-2016, № державної реєстрації РК 0112U007743) і «Розвиток хімічних знань про функціональні полімери і полімерні системи на їхній основі», (2012-2016, № державної реєстрації РК 0111U009680).

Мета і завдання дослідження. *Метою роботи* є синтез одночасних епоксиакрилатних ВПС, фотоотверднених під дією штучного або природного УФ- випромінювання у кисневих і безкисневих умовах, та встановлення зв'язку між кінетикою формування, фазовою морфологією та властивостями ВПС.

Поставлена мета зумовила необхідність вирішення низки *завдань*, основними з яких є:

- визначити взаємовплив компонентів ВПС на перебіг їх фотополімеризації;
- проаналізувати особливості кінетики формування ВПС, фотополімеризацію яких ініційовано за допомогою природного або штучного УФвипромінювання;
- дослідити вплив умов довкілля (інтенсивності сонячного світла, температури, пори року) і введення фотосенсибілізаторів на перебіг полімеризації під дією сонячного світла;
- порівняти властивості ВПС, отверднених у кисневих і безкисневих умовах;
- оцінити адгезію, твердість, ударостійкість, світлопропускання як властивості, важливі для характеристики оптично прозорих покриттів;
- встановити зв'язок між кінетикою, фазовою морфологією та властивостями фотоотверднених епокси-акрилатних ВПС.

Об'єкт дослідження – створення нових багатокомпонентних полімерполімерних композиційних матеріалів.

Предмет дослідження – синтез, структура та властивості композиційних матеріалів на основі одночасних епокси-акрилатних ВПС, сформованих при опроміненні штучним або природним УФ-випромінюванням.

Методи дослідження. Для фотополімеризації вивчення кінетики інфрачервоної (IY)спектроскопії використовували методи та лазерної інтерферометрії, а для перевірки повноти отверднення – метод екстракції. Показники заломлення компонентів реакційної суміші вихідних мономерів визначали методом рефрактометрії. В'язкопружні властивості та фазову морфологію ВПС досліджували методом динамічного механічного аналізу (ДМА). Фазову морфологію також досліджували, використовуючи методи світлової мікроскопії та сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ). Густину зразків ВПС вимірювали методом гідростатичного зважування. Стійкість зразків до деструкції досліджували методами термогравіметричного аналізу (ТГА) та прискорених досліджень старіння в кліматичній камері. Адгезію ВПС оцінювали методом ґратчастих надрізів, а оптичну прозорість – методом світлопропускання. Твердість ВПС визначали за олівцевою шкалою, а ударну міцність – за методом Ґарднера на установці У-2.

Наукова новизна одержаних результатів роботи полягає у тому, що вперше

- одержано одночасні епокси-акрилатні ВПС на основі епоксидних складових різної хімічної будови під дією сонячного світла та доведено можливість їх синтезу в різні пори року;
- виявлено істотний сенсибілізувальний вплив паралельного процесу полімеризації акрилату за вільнорадикальним механізмом на катіонну фотополімеризацію аліфатичної епоксидної смоли, який не залежить від типу джерела УФ-випромінювання;
- знайдено, що фотосенсибілізатор N-вінілкарбазол впливає на фазову морфологію ВПС і може зумовити фазовий поділ системи;
- виявлено, що умови формування (кисневі або безкисневі) істотно впливають на морфологію та властивості епокси-акрилатних ВПС;
- при синтезі одночасних епокси-акрилатних ВПС використано комбінацію аліфатичного та циклоаліфатичного епоксидів, що забезпечує оптимальні властивості матеріалів на їхній основі.

Практичне значення одержаних результатів полягає в тому, що вони можуть бути використані при отриманні матеріалів на основі УФ-отверднених багатокомпонентних епокси-акрилатних систем, оскільки в роботі показано особливості одночасних реакцій полімеризації епоксидів і акрилатів, їх взаємовплив і вплив умов формування на тверднення та властивості готових ВПС. Результати роботи можна рекомендувати до використання при створенні (або ж ремонті) оптично прозорих покриттів під дією природного сонячного випромінювання поза

межами приміщень. За результатами дисертаційної роботи одержано патент України на винахід, який пропонує спосіб отримання захисних покриттів на основі одночасних епокси-акрилатних ВПС в умовах довкілля.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних даних за темою дисертації, приготуванні зразків і дослідженні їхніх властивостей, обробці та інтерпретації експериментальних даних, підготовці статей і тез конференцій. Разом із науковим керівником завідувачем відділу фізикохімії полімерів Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України, д.х.н., с. н. с. О. О. Бровком та к.х.н., с. н. с. Н. В. Яровою здобувач брав участь у плануванні експерименту, виборі об'єктів і методів дослідження, опрацюванні, аналізі й узагальненні результатів досліджень. У проведенні й аналізі результатів дисертаційної роботи також брали участь пр. інж. С. М. Остапюк і к.х.н., с. н. с. Г. Я. Менжерес (ІЧ-спектроскопічний аналіз), м. н. с. М. Г. Ткаліч (ДМА), м. н. с. Л. О. Воронцова (метод світлової мікроскопії) (Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України), к.х.н., м. н. с. О. І. Демчина (метод лазерної інтерферометрії) (Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, м. Львів).

Апробація роботи. Основні результати дисертаційної роботи представлено на 11 наукових конференціях: The 2nd CEEPN Workshop on Polymer Science (Iasi, Romania, 2014), The 3d CEEPN Workshop on Polymer Science (Iasi, Romania, 2015), VIII Ukrainian-Polish conference "Polymers of special applications" (Palianytsia, Ivano-Frankivs'k region, 2014), Міжнародній науково-практичній конференції «Проблеми механіки та фізико-хімії конденсованого стану речовини» (Миколаїв, 2015), П'ятнадцятій науковій конференції "Львівські хімічні читання – 2015" (Львів, 2015), V Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2014), VII Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання» (Харків, 2015), 11th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists (Saint-Petersburg, RF, 2015), Міжнародній міждисциплінарній науковій конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Science and Scientists» (Дніпропетровськ, 2015), Дев'ятій Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, 2016), XVIII науковій молодіжній конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (Одеса, 2016).

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи викладено у 20 працях: 7 статтях у наукових фахових журналах, 1 патенті України на винахід і 12 тезах доповідей наукових конференцій.

Обсяг і структура роботи. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів і висновків, викладена на 151 сторінці (134 сторінках основного тексту), містить 42 рисунки та 26 таблиць. Список використаної літератури налічує 160 джерел.

У вступі сформульовано мету та завдання дисертаційної роботи, обґрунтовано актуальність вибраної теми.

У першому розділі (літературний огляд) проаналізовано та систематизовано літературні дані щодо закономірностей фотополімеризації акрилатів за вільнорадикальним механізмом і епоксидів – за катіонним, їх сумісної полімеризації у багатокомпонентних епокси-акрилатних системах, а також особливостей їх тверднення під дією як штучного, так і природного УФ-випромінювання.

У другому розділі описано використані реаґенти та методи досліджень, наведено методики синтезу та проведення експериментів, а також основні формули, використані в роботі для розрахунків.

У третьому розділі наведено результати вивчення кінетичних особливостей полімеризації одночасних епокси-акрилатних ВПС на основі епоксидів різної природи, фотоініційованої як штучним, так і природним УФ-випромінюванням.

У четвертому розділі подано результати дослідження структури та фізикохімічних властивостей отриманих зразків ВПС, важливих для характеристики оптично прозорих захисних покриттів зовнішнього призначення.

РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Досліджуючи формування фотоотверднених одночасних ВПС, для яких реакції полімеризації компонентів за різними механізмами ініціюють дією світлового випромінювання, було важливо розглянути загальні принципи фотохімічного способу ініціювання, оскільки умови його проведення можуть істотно впливати як на ефективність ініціювання, так і на кінетику перебігу реакцій полімеризації, а, отже, і визначати морфологію та властивості ВПС.

1.1. Фотохімічне ініціювання реакцій полімеризації

Початкова стадія полімеризації – її ініціювання – є водночас і найважливішою швидкістьвизначальною стадією, від вдалого підбору способу ініціювання залежить увесь полімеризаційний процес і властивості кінцевого продукту [15].

1.1.1. Фотохімічний спосіб ініціювання полімеризації та його переваги. Серед найважливіших на сьогодні способів ініціювання реакцій полімеризації найвідомішими є термічне, фотохімічне, радіаційне ініціювання, а також ініціювання плазмою та за допомогою окисно-відновних систем [15].

Термічне ініціювання полягає в тому, що при нагріванні молекули одержують додаткову коливальну енергію, яка зумовлює розрив зв'язків з утворенням вільних радикалів. З необхідністю досягнення досить високих температур пов'язані основні недоліки цього способу, а саме – великі енергетичні затрати та можливість виникнення побічних реакції. Ініціювання за допомогою окисно-відновних систем (пероксидів і солей перехідних металів) відбувається завдяки окисно-відновній реакції одноелектронного переносу. Хоча такі реакції характеризуються низькими значеннями енергії активації, проте дані системи переважно є водорозчинними, тому для гідрофобних мономерів полімеризацію необхідно проводити в суспензії або емульсії, додатково використовуючи розчинник і поверхнево-активні речовини. Принцип дії фотоініціювання полягає в тому, що поглинання молекулами енергії світлового випромінювання зумовлює їх гомоліз з утворенням реакційноздатних частинок. Радіаційне ініціювання й ініціювання плазмою є ефективними, але досить дорогими, оскільки потребують складного апаратурного обладнання [15].

Фотоініціювання вважають найбільш зручним та ефективним способом швидкого перетворення рідкої мономерної або олігомерної композиції у твердий полімер [16]. Основними перевагами фотохімічного способу ініціювання є високі ефективність і швидкість полімеризації; нескладне апаратурне оформлення; можливість проведення за кімнатних температур і вибіркового отверднення лише освітлених ділянок зразка, а також контролю процесу тверднення зміною дози і часу опромінення [17]. Фотоініціювання характеризується також економічністю, зумовленою нижчими енергетичними затратами порівняно з тими, що витрачаються на тривале підтримання високих температур під час термоініціювання. Додатковою екологічною перевагою процесу фототверднення є відсутність розчинника, на що звертають увагу багато авторів [1, 11-13, 18-28]. Це дозволяє уникнути вивільнення органічних випарів і необхідності подальшої регенерації розчинника. Відсутність розчинника позитивно впливає також на кінцеві властивості полімеру, зокрема запобігаючи значній усадці.

Використовуючи фотополімеризацію, можна створювати високоякісні матеріали з широким діапазоном експлуатаційних властивостей, зокрема в промисловості виготовляють плівки, лаки швидкого висихання, друкарські фарби, клеї, композити для стоматологічних потреб і, найчастіше, захисні покриття [9, 11-13, 18, 20, 22, 24, 26, 29, 30]. Обмежене застосування фотополімеризація має для складнопрофільних деталей, оскільки на недоступних світла ділянках для композиція лишається рідкою [31]. Можливе практичне використання УΦтверднення у мікроелектроніці, мікролітографії, при інкапсулюванні, створенні фоторезистів, клеїв для оптичних компонентів, оптичних волокон тощо [26, 32, 33]. Завдяки низькій усадці фототвердних систем, зумовленій також і відсутністю

розчинника, особливого значення фотополімеризації надають у галузі оптики [19], оскільки це сприяє високій стійкості склеєних або захищених покриттям приладів і їхніх елементів.

Використовуючи при УФ-ініційованій полімеризації відповідні мономери та фотоініціатори, можна проводити як вільнорадикальну, так і йонну (переважно катіонну) полімеризацію [19, 24]. Додатковою вимогою до реаґентів є здатність на поверхні підкладки переходити з рідкого у твердий стан, формуючи плівку [13]. До таких сполук належать епоксиди й акрилати, епоксиакрилати, епоксиестеракрилати, поліестеракрилати, ненасичені поліестери, уретанакрилати тощо [11, 31, 34].

Використовуючи фотополімеризацію, синтезують як окремі полімери, так полімер-полімерні композиції, зокрема суміші лінійних полімерів, кополімери та ВПС. Комбінація декількох полімерів у одному матеріалі, як відомо [35], дозволяє отримувати необхідний комплекс властивостей [31]. Одними з найпоширеніших є епокси-акрилатні системи, які при УФ-отвердненні забезпечують хорошу міцність і хімічну стійкість готових плівок, поєднані з помірною вартістю [1, 4, 9, 36-40].

Окрім вибору складу фототвердних систем важливе місце у процесі фотополімеризації посідає вибір джерела світлового випромінювання. Оскільки характеристики випромінювання, які визначаються типом його джерела, можуть істотно вплинути на перебіг фотополімеризації, в роботі доцільно було розглянути особливості джерел світлового випромінювання, які застосовуються у фотохімії.

1.1.2. Джерела світлового випромінювання у фотохімії. Для фотохімічного ініціювання використовують енергію світлового, переважно ультрафіолетового, випромінювання [17, 34, 41]. Видиме світло з цією метою застосовується рідко, оскільки коливання у видимій ділянці електромагнітного спектра (λ =740-400 нм, E=1,98-3,26 еВ) характеризується нижчою енергією, ніж в ультрафіолетовій (λ =400 -10 нм, E=3,1-12,4 еВ), та зазвичай недостатньою, щоб забезпечити ефективний процес полімеризації. У зв'язку з цим, при застосуванні видимого світла можна спостерігати такі недоліки, як велика об'ємна усадка, погана адгезія та низька термічна стійкість матеріалів [42, 43]. Тому фотоніціатори, які працюють у діапазоні видимого світла, переважно використовують в суміші з ініціаторами УФ-світла, щоб розширити їх робочий діапазон [44-46].

Для фотополімеризації переважно використовують як моно-, так і поліхроматичні УФ-промені з довгими (315-400 нм) і середніми (280-315 нм) хвилями [2]. Основними їх джерелами є УФ-лампи та лазери. Окреме місце посідає сонячне світло як перспективне екологічне джерело УФ-випромінювання.

Найбільш дослідженою та поширеною є фотополімеризація, ініційована випромінюванням УФ-лампи [11, 21, 31, 40]. УФ-лампи – це найчастіше ртутнодугові лампи, серед яких залежно від величини тиску парів розрізняють лампи високого (до десятків атмосфер), середнього (1-3 атмосфери) та низького (до 133 Па) тиску [42, 47]. Для корекції спектра випромінювання ламп на внутрішню поверхню трубок ламп наносять люмінофори, які поглинають випромінювання парів ртуті в діапазоні 220–300 нм і перетворюють його у довгохвильове випромінювання в діапазоні 300–400 нм і вище (люмінесціюють). Також вводять добавки галогенідів деяких металів, що дозволяє збільшити світлову віддачу ламп більше ніж вдвічі. Такі лампи називають метало-галогенними [42].

Лазерно-ініційована фотополімеризація – це спосіб тверднення фоточутливих композицій за допомогою світлових лазерів, енергія випромінювання яких перевищує 10 мВт/см² [18, 47]. Застосування лазерів має низку особливостей порівняно з УФ-лампами. Так, малий діаметр лазерного променя дозволяє фокусувати його навіть на об'єктах мікронних розмірів і значно пришвидшувати полімеризацію, а його когерентність знижує ймовірність виникнення побічних реакцій, ініційованих поліхроматичним світлом. Отверднені під дією лазера полімери застосовують у фотолітографії, виробництві друкарських плат і оптичних дисків, виготовленні рельєфних зображень високої роздільної здатності [18]. Однак, для великих за розмірами зразків використання лазера є неефективним.

Природним джерелом світлового, у тому числі й УФ-випромінювання є сонце. За словами деяких дослідників [47], використання енергії сонця для ініціювання полімеризації є мрією, яка може здійснитися. Сонце – це дешеве, але низькоінтенсивне джерело випромінювання (з інтенсивністю до 2 мВт/см²), ефективність «роботи» якого істотно залежить від погоди та місця розташування об'єктів полімеризації [47]. Тверднення під дією сонячного світла – це новий екологічно чистий підхід у фотохімії [44-48], який зберігає основні переваги полімеризації під дією штучного УФ-випромінювання, та додатково вносить свої особливості. При її проведенні можна використовувати ті самі мономери та ініціатори, що й при використанні УФ-лампи або лазера. Аналогічно відбувається і сам процес тверднення. Використовуючи сонячне випромінювання, можна полімеризувати об'єкти великих розмірів, ремонтувати уже готові нерухомі вироби, що особливо зручно у сфері будівництва та при виготовленні покриттів матеріалів зовнішнього використання. Крім того, застосування сонячного світла додатково здешевлює процес фотополімеризації, спрощує його виконання, не потребує споживання штучно виробленої енергії та спеціального обладнання [48].

1.2. Фотоініційована вільнорадикальна полімеризація акрилатів

Більшість сучасних досліджень, присвячених фотополімеризації, пов'язані з полімеризацією ненасичених сполук за вільнорадикальним механізмом, переважно естерів акрилової та метакрилової кислот [32, 33]. Широке використання акрилатів і метакрилатів пояснюється високою швидкістю їх фотополімеризації, можливістю отримання високоякісних матеріалів з широким набором різноманітних властивостей, а також комерційною доступністю та помірною вартістю [2, 9, 33].

1.2.1. Акрилатні мономери та фотоініціювальні системи. Для ініціювання вільнорадикальної полімеризації акрилатів та їхніх похідних існує безліч ініціаторів та ініціювальних систем: ароматичні кетони (бензофенон, ацетофенон, ксантон і їхні похідні), суміші кетонів з амінами, ацилофосфіноксиди, арилгетероциклічні сполуки (похідні 2-метилбензімідазолу) тощо [31, 37, 49, 50]. Сучасними високоефективними фотоініціаторами є моно- і дибензоїлфосфіноксиди, які характеризуються високою стабільністю та реакційною здатністю [11, 50, 51].

Щоб розширити інтервал світлочутливості, застосовують суміші ініціаторів, які поглинають в різних ділянках спектра. З цією метою також використовують сенсибілізатори: фосфіни, стильбени, арсини, аміни, солі Li, Co, Pb, Mn [31].

Незважаючи на численні переваги, використання акрилатів має і деякі недоліки: низькомолекулярні сполуки зазвичай є леткими, виявляють неприємний запах і потенційну токсичність [32, 33]. При полімеризації акрилатів можлива значна об'ємна усадка (до 15%), що, як правило, призводить до виникнення внутрішніх напружень, і, як наслідок, до появи деформацій і тріщин [2, 32].

Проте, головною проблемою, яка обмежує використання акрилатів і метакрилатів, є інгібування вільнорадикальної полімеризації наявним у повітрі молекулярним киснем [12, 32, 33]. Добре відомо [11, 16, 22, 47], що кисень є бірадикалом, здатним гасити збуджений триплетний стан молекули фотоініціатора, зв'язувати високоенергетичні первинні радикали та утворювати з макроланцюгом, який зростає, стабільні, неактивні щодо подвійних зв'язків, пероксидні радикали. Внаслідок цього виникає індукційний період, різко падає швидкість полімеризації, тонкі плівки не тверднуть взагалі, а товстіші – мають липку поверхню [3, 12]. Схему реакції взаємодії кисню з фотоініціатором (PI), первинними радикалами (R) та макроланцюгом (P) при наявності донора протонів (DH) наведено нижче [16].



Щоб зменшити інгібувальний вплив кисню, запропоновано декілька підходів: збільшення товщини плівки, що знижує швидкість розчинення кисню; підвищення концентрації ініціатора, що зумовлює утворення більшої кількості вільних радикалів і швидше поглинання кисню; збільшення інтенсивності випромінювання, що пришвидшує фотоліз ініціатора й утворення вільних радикалів, а також скорочує тривалість процесу тверднення, під час якого кисень може дифундувати до плівки; створення безкисневих умов за допомогою інертної атмосфери азоту або захисних плівок і використання хімічних добавок, таких як аміни, здатних поглинати кисень [18, 32, 33, 38, 48, 52]. Однак, зазначені методи можуть значно погіршити властивості матеріалів і підвищити їх вартість. Наприклад, використання високих концентрацій ініціатора перешкоджає проникненню світла до нижніх шарів, зумовлює неоднорідний за перерізом ступінь перетворення та погіршує адгезійні властивості матеріалу, тому проблема зниження кисневого впливу на вільнорадикальну полімеризацію акрилатів і досі лишається до кінця невирішеною [12].

1.2.2. Полімеризація акрилатів під дією сонячного світла. Практичний інтерес до синтезу полімерних акрилатвмісних матеріалів під дією сонячного світла ще у 80-х роках XX сторіччя виявили великі промислові підприємства, метою яких було розробити фарби, чутливі до сонячного світла. В їх основі переважно були еластомерні латекси з додаванням метилметакрилату, бутилакрилату, світлочутливого зшивача (зазвичай дициклопентадієнілакрилату) та фотоініціатора (зазвичай бензофенону) [47]. Також на основі одного або декількох акрилатів і фотоініціаторів запропонували створення композицій для фінішного покриття, призначеного для деревини, металу або пластику, які можуть тверднути під впливом штучного УФ-світла, сонячного світла або пучка електронів [53].

Проте, окрім практичних існують і наукові дослідження ініційованої сонячним світлом полімеризації акрилатів [16, 28, 48, 54, 55]. Так, дослідження полімеризації метилметакрилату та метилакрилату за механізмом радикальної полімеризації атомного переносу проводили під впливом сонячного світла навесні за безхмарної погоди. Для ініціювання використовували окисно-відновну каталітичну систему на основі диманган декакарбонілу, етил-2-бромопропіонату та купрум броміду з пентаметилдіетилентріаміном. Полімеризація за таким механізмом забезпечує низьку полідисперсність і контроль за молекулярно-масовим розподілом [28].

Подібний підхід використали і в іншій праці [54], де автори досліджували полімеризацію метилметакрилату, олігоетиленоксидмонометилетер метакрилату і метилакрилату під дією сонячного світла або світлодіодів з вузькими спектрами випромінювання. Як ініціатори використовували етил α-бромоізобутират або етил αбромофенілацетат, а як каталізатори – комплекси Купрум (II) броміду з тріс-(2-N,N,N',N",N"-пентаметилдіетилентриаміном піридилметил)аміном, i тріс-((4метокси-3,5-диметилпіридин-2)-метил)-аміном. Полімеризація, ініційована сонячним світлом перебігала ліпше, ніж ініційована видимим лазерним випромінюванням, оскільки комплекси Купруму інтенсивніше поглинають в УФдіапазоні спектра електромагнітного випромінювання [54].

На основі акрилатів під дією сонячного світла синтезували також полімерні композити, зокрема, напів-ВПС, у яких акрилат був диспергований у твердій матриці поліметилметакрилату або стирен-бутадієнового каучука [48], а також ВПС на основі гександіолдіакрилату та епоксидованого натурального каучука [16].

Незважаючи на те, що спроби використовувати сонце як джерело випромінювання при полімеризації акрилатів здійснюють протягом останніх тридцяти років, застосування цього прийому на практиці й досі лишається складним завданням. Основною проблемою при використанні загалом низько інтенсивного порівняно з УФ-лампами сонячного світла є істотне інгібування реакції полімеризації киснем повітря. Щоб подолати негативні наслідки цього явища, пропонують використовувати силільні сенсибілізатори, які виступають додатковим джерелом вільних радикалів, проте для сполук з низькою в'язкістю, таких як триметилолпропан акрилат або етоксильований пентаеритритол тетраакрилат, достатньої повноти отверднення зразків досягти все одно не вдається [47, 55].

1.3. Фотоініційована катіонна полімеризація епоксидних смол

Не зважаючи на те, що вільнорадикальна полімеризація акрилатів у фотохімії є найбільш поширеною, на сьогодні зростає наукове та практичне значення катіонної полімеризації, що проявляється у збільшенні кількості відповідних публікацій. За катіонним механізмом полімеризуються багато зручних у використанні нетоксичних мономерів, таких як вінілові етери та гетероциклічні сполуки, зокрема епоксиди, при полімеризації яких розкриваються оксиранові цикли, характеризуються відносно низькою в'язкістю та усадкою [24, 32, 41, 56].

Як відомо, епоксиди забезпечують високу хімічну стійкість, зносостійкість, термостійкість, стійкість матеріалів до впливу розчинників, а також – хороші електричні, механічні властивості та хорошу адгезію до поверхонь різної природи [22, 24, 39, 57-59]. До недоліків епоксидних полімерів відносять низьку гнучкість, високу крихкість, ударостійкість і вологопоглинальну здатність [24, 39]. Епоксиди застосовують у промисловості як матриці для композиційних матеріалів, покриття, адгезиви, друкарські фарби, матеріали для ізоляції, електронних компонентів, мікроелектронних фоторезистів, стереолітографії тощо [4, 60].

За хімічною будовою розрізняють такі основні класи епоксидних смол [61]: епоксидіанові; циклоаліфатичні; аліфатичні на основі ди- і поліолів; азотовмісні; галогенвмісні; епоксиноволачні; епоксидні смоли на основі резорцину та його похідних; на основі дигліцидилових етерів, модифіковані, розбавники для епоксидних смол. Серед них для фотополімеризації найчастіше використовують циклоаліфатичні епоксиди, зокрема 3,4-епоксициклогексилметил-3',4'-епоксициклогексилкарбоксилат, хімічну структуру якого представлено нижче.



Циклоаліфатичні епоксиди в даних умовах характеризуються низькою енергією активації реакції розкриття конденсованої з циклогексановим фрагментом епоксидної групи внаслідок її високої напруженості [16, 33, 47].

Основні типи найбільш ефективних сучасних фотоініціаторів катіонної полімеризації, а також сфери їх використання наведено у таблиці 1.1 [57].

• 4 • b • • • • • • • • • • • • • • • • • • •		
Тип фотоініціатора	Застосування	
Діазонієві солі	Покриття	
Йодонієві солі	Покриття, інкапсулювання	
Сульфонієві солі	Покриття, інкапсулювання, адгезиви	
Металоценові сполуки	Екранні чорнила, адгезиви	

Сфери використання катіонних фотоініціаторів

З таблиці видно, що, зважаючи на застосування фотоініціаторів, йодонієві та сульфонієві солі можна вважати універсальними, що зумовлює їхнє найбільше поширення [36, 57, 62, 63]. Для фотохімічного ініціювання катіонної полімеризації епоксидів найчастіше застосовують розроблені одним з найвідоміших дослідників катіонної фотополімеризації Дж. В. Крівелло (J. V. Crivello) дифенілйодонієві та трифенілсульфонієві (онієві) солі з аніонами BF₄, AsF₆, PF₆ і SbF₆. Такі ініціатори характеризуються відмінною фоточутливістю з квантовим виходом 0,6-0,9, при світловому збудженні вступають у незворотну фотохімічну реакцію розпаду як з гомолітичним, так і гетеролітичним розривом, але при цьому зберігають надзвичайну термічну стабільність [14, 18, 45, 64-66]. Серед них найчастіше використовують фосфати й антимонати даних катіонів, проте антимонати, незважаючи на дещо вищий квантовий вихід, є токсичнішими. Хімічну структуру деяких найпоширеніших ініціаторів наведено нижче [18, 36, 65, 67, 66].

Дифенілйодонію гексафлуорофосфат



Трифенілсульфонію гексафлуорофосфат



Трифенілсульфонію гексафлуороантимонат Найбільш характерною рисою катіонної полімеризації, в тому числі й епоксидів, ϵ «жива» природа макроланцюгів, які зростають. Це означа ϵ , що полімеризація трива ϵ навіть після завершення УФ-опромінення при зберіганні зразка у темряві (темнова полімеризація) [26, 32, 38, 41, 69, 70]. Її можливість зумовлена тим, що макрокатіони, на відміну від макрорадикалів, не реагують між собою та ще тривалий час залишаються активними [16, 37, 70]. Таке явище забезпечу ϵ вищу повноту й однорідність профілю отверднення, а також вищі хімічні та механічні властивості кінцевого полімеру [2, 12, 26, 32, 67]. Зокрема, було показано, що після одного тижня зберігання у темряві епоксидної композиції, опроміненої світлом, ступінь перетворення епоксигруп зріс із 70 до 90% [13].

На відміну від вільнорадикальної полімеризації, для катіонної полімеризації властивий істотний вплив температури [2, 71]. Зокрема, за підвищених температур реакційна система набуває додаткової молекулярної рухливості, що приводить до більш швидкого та повного отверднення епоксидних смол [33, 378, 70].

Ще однією особливістю катіонної фотополімеризації є її чутливість до таких домішків, як основи, спирти або вода, які діють як агенти передачі ланцюга, оскільки беруть участь у розкритті оксиранового циклу, та виявляють щодо катіонної полімеризації каталітичну дію [3, 38, 69, 72]. Однак, таке пришвидшення процесу тверднення не завжди сприятливе. Полімери, отримані у вологій атмосфері, внаслідок нижчої густини зшивання є м'якшими, менш стійкими до дії розчинників, мають гірші механічні властивості, ніж синтезовані у сухій [2, 3, 38].

Проте, головним недоліком катіонної фотополімеризації епоксидів, який дещо обмежує її практичне застосування порівняно із вільнорадикальною полімеризацією акрилатів, є досить низька швидкість розкриття оксиранових циклів [2, 32, 33]. Відносно високу реакційну здатність серед них мають циклоаліфатичні епоксиди [16, 32]. Однак, незважаючи на технологічні незручності, низька швидкість тверднення епоксидів має і свої вигоди – забезпечує низьку усадку плівок, що є перевагою порівняно з акрилатами [2, 39, 40]. А низька усадка в свою чергу нівелює процес появи внутрішніх напружень полімерів [40].

Як випливає з аналізу літературних даних, сукупність прийомів, які мають на меті підвищення швидкості фотополімеризації епоксидів за катіонним механізмом, можна розглядати в термінах фотосенсибілізованої полімеризації.

1.1.3.1. Сенсибілізована фотополімеризація епоксидів. Як і фотополімеризації, лля вільнорадикальної для катіонної використовують фотосенсибілізатори, проте в останньому випадку – набагато частіше [31, 73-75]. Метою їх використання при твердненні епоксидів є розширення робочого діапазону онієвих фотоініціаторів і підвищення швидкості полімеризації мономерів. Це пов'язано з тим, що серед численних переваг онієвих солей існує суттєвий недолік: максимуми поглинань цих сполук розміщені у діапазоні досить низькохвильового УФ-випромінювання (254 нм для дифенілйодонієвих солей і 254/313 нм для трифенілсульфонієвих) та не збігаються з максимумом випромінювання більшості використовуваних УФ-ламп (365 нм) [73]. Однак, спектральну чутливість ініціаторів можна змістити у бік довгохвильового УФ- та навіть видимого світла завдяки тому, що при фотосенсибілізації кванти випромінювання поглинає не лише ініціатор, а й сенсибілізатор, передаючи додаткову енергію фотозбудження ініціатору [31, 74]. Процес сенсибілізації на прикладі трифенілсульфоній гексафлуорофосфату представлено на схемі [74], де PS – фотосенсибілізатор, М – мономер. На схемі показано, що утворені катіон-радикали можуть безпосередньо ініціювати катіонну полімеризацію або викликати відрив атома Гідрогену з формуванням кислоти Бренстеда, яка ініціює полімеризацію [74].





Однією з найефективніших є сенсибілізація електронного переносу за допомогою таких сполук, як багатоядерні ароматичні вуглеводні (антрацен, пірен, перилен), карбазоли та фенотіазини з робочою довжиною хвилі 400-500 нм [43, 75]. Багатоядерні ароматичні сполуки погано розчинні в багатьох мономерах і є токсичними та потенційно канцерогенними [55, 76]. Показано [75], що використання карбазолів як сенсибілізаторів істотно підвищує швидкість полімеризації епоксидів. Також ефективними є такі сенсибілізатори, як полівінілкарбазол і подібні типи карбозольною, антраценовою, полімерів 3 піреновою, периленовою i фенотіазиновими групами у своєму складі. Вони, так само як і відповідні мономери є відмінними сенсибілізатори онієвих солей, проте, на відміну від них, – нелеткими та нетоксичними сполуками. Суттєвим недоліком використання полімерних фотосенсибілізаторів є їхня погана розчинність в епоксидних мономерах [55, 66, 75].

Іншим типом фотосенсибілізаторів катіонної полімеризації є комплекси з переносом заряду. Вони являють собою суміш піридинієвих солей з ароматичними електронодонорними сполуками і характеризуються максимумами поглинання в діапазоні випромінювання 350-650 нм [74].

При використанні як фотосенсибілізаторів сполук, які при опроміненні розпадаються з гомолітичним розривом, реалізується такий підхід, як катіонна полімеризація, сенсибілізована вільними радикалами, широко відомий в

англомовній літературі як "free radical promoted cationic polymerization" (FRPCP) [14, 67, 75, 77]. Вільні радикали, утворені при фотолізі сенсибілізаторів, окиснюються онієвими солями до катіонів, які ініціюють полімеризацію [67, 75]. В межах цього підходу поширеними є вільнорадикальні фотоініціатори, серед яких найбільш ефективними є ініціатори з класу ацилфосфіноксидів і бісацилфосфіноксидів [74]. Забігаючи наперед, варто сказати, що сенсибілізувальний вплив таких сполук показано лише для окремих мономерів, але не у складі епокси-акрилатних ВПС, а інформація про вплив акрилатних макрорадикалів як можливих вільнорадикальних сенсибілізаторів полімеризації епоксидів відсутня. Іноді катіонну полімеризацію, сенсибілізовану вільними радикалами, проводять під дією видимого світла, де онієві солі не мають смуг поглинання [67, 74].

Ще один вид катіонної полімеризації, сенсибілізованої вільними радикалами, здійснюється внаслідок відриву молекулою сенсибілізатора атома Гідрогену, що зумовлює утворення вільних радикалів. Цей принцип дії притаманний таким сенсибілізаторам як ароматичні карбонільні сполуки (переважно кетони): бензофенон, тіоксантенон, камфорхінон, а також деякі бензильні й антрахінонові похідні та барвники [74, 76]. Поширеним також £ використання тріс-(триметилсиліл)-силану з активними силільними радикалами та тіоксантенону [47, 67]. Використовують і природні сенсибілізатори, зокрема куркумін – жовтий барвник, вилучений зі спеції куркуми, який ефективно розширює фоточутливість діарилйодонієвих солей в спектральному діапазоні 340-535 нм [46].

В літературі відоме використання сумішей сполук 3 різними сенсибілізувальними механізмами [43, 77]. Зокрема, поєднання фотосенсибілізаторів електронного переносу багатоядерних ароматичних сполук, карбазолів або фенотіазинів з вільнорадикальними ініціаторами, такими як 2,2-діетокси-2фенілацетофенон, зумовлюють синергійний сенсибілізувальний ефект [43]. Одночасне використання N-вінілкарбазолу з фосфін оксидом і фотоінціатором йодонієвою сіллю дозволяють проводити катіонну полімеризацію при опроміненні видимим світлом галогенної лампи [77]. Ще одну ініціювальну систему – суміш йодонієвої солі, тріс-(триметилсиліл)силану та піридин-рутенієвого комплексу, – яка забезпечує полімеризацію епоксидів у видимому діапазоні випромінювань при опроміненні ксеноновою лампою, запропонували у праці [44]. Водночас заміна піридин-рутенієвого комплексу на феніл-рутенієвий виявилася неефективною та призвела до різкого зниження ступенів перетворення епоксигруп [44].

Введення вінілових етерів, таких як дивініловий етер триетиленгліколю, відомих своєю високою швидкістю полімеризації за катіонним механізмом, істотно пришвидшує полімеризацію епоксидів [16]. Тому, одним із способів підвищення ефективності фотополімеризації епоксидів є сумісна полімеризація з іншими, більш реакційно здатними сполуками або ж створення багатофункційних мономерів, де окрім епоксидних, будуть ще й інші групи, такі як вінілові або пропенілові етерні, які можуть полімеризуватися за катіонним механізмом. Їх наявність у таких сполуках як 1-пропеніл-гліцидиловий етер або 1-бутеніл-гліцидиловий етер значно пришвидшує розкриття епоксигруп, проте, водночас полімеризація за участю більш активних вінілових етерних груп пригнічується. Такі ж закономірності спостерігали і при полімеризації сумішей епоксидів з еноловими етерами [75].

Так само ефективним є поєднання у структурі одного мономера фрагментів епоксидів і бензилових спиртів з рухливими протонами, наявність яких зумовлює істотне пришвидшення катіонної полімеризації. Подібний ефект спостерігається і при звичайному введенні бензилових спиртів, таких як 3,4-диметоксибензиловий спирт або 3,4-метилендіоксибензиловий спирт, у реакційну суміш [66].

1.3.2. Полімеризація епоксидних сполук під дією сонячного світла. Полімеризація під дією сонячного світла для епоксидів у літературі описана частіше, ніж для акрилатів [44-47, 67, 72, 77, 78]. До таких спроб можна віднести формування композиційних матеріалів на основі діанової епоксидної смоли ЕД-20 і склотканини, в якому моделювали умови відкритого простору (вакуум і сонячне УФ-випромінювання), використовуючи ртутну лампу ДРТ-300 або ДРТ-1000 на відстані, яка забезпечує таку ж інтенсивність УФ-випромінювання, як середня інтенсивність сонячного світла на Земній орбіті. Для полімеризації

використовували амінний та ангідридний твердники, а також фероценовий комплекс як ініціатор гомополімеризації епоксиду. Результати гомополімеризації виявилися незадовільними, оскільки полімеризувався лише перший шар композита, а другий – ні, що, на нашу думку, пояснюється невдалим вибором ініціатора [79].

Зі склотканиною як наповнювачем під дією сонячного світла синтезували також композиційні матеріали на основі епоксидованих соєвої та льняної олій. За безхмарної погоди влітку, використовуючи ініціатор трифенілсульфоній гексафлуороантимонат, протягом 25 хв. отверднювали до 5 шарів композита [78].

Мономери з відновлюваної природної сировини лимонен діоксид і епоксидовану соєву олію також полімеризували під дією природного світлового випромінювання з інтенсивністю менше 0,5 мВт/см² восени у хмарну погоду в жовтні. Використовуючи як фотоініціатор діарилйодонієві солі, а як сенсибілізатор – комбінацію похідних фосфін оксиду як вільнорадикальних ініціаторів, ізопропілтіоксантенону і тріс-(триметилсиліл)силану, повного отверднення зразків зі ступенем перетворення до 80% для лимонен діоксиду досягали через 1 годину опромінення і для епоксидованої соєвої олії – через 3 години [47, 67].

Використання барвника куркуміну як фотосенсибілізатора та дифенілйодоній гексафлуороантимонату як фотоініціатора є ефективним для полімеризації епоксидованих соєвої та льняної олій при опроміненні сонячним світлом [46]. Барвники на основі хіноксаліну також є ефективними сенсибілізаторами полімеризації епоксидів за допомогою сонячного світла, оскільки забезпечують повне отверднення уже через 2 хв. опромінення за безхмарної погоди влітку [45].

Майже повне отверднення (3,4-епоксициклогексан)метил-3,4-епоксициклогексилкарбоксилату за допомогою ініціювальної системи дифенілйодонієва сіль / рутеній-піридинієвий комплекс / тріс-(триметилсиліл)силан при дії сонячного світла восени спостерігається уже через 10 хв. опромінення [44].

Поєднання йодонієвої солі з бісацилфосфін оксидом і N-вінілкарбазолом забезпечує досить ефективну полімеризацію епоксидів зі ступенем перетворення більше 80% через 80 хв. опромінення сонячним світлом [77].

На основі циклоаліфатичного й ароматичного епоксидів як без, так і з введенням поверхнево-активної речовини та діарилйодоній гексафлуороантимонату, який, мабуть помилково, визначили як ініціатор видимого світла, формували лак при опроміненні видимим флуоресцентним і сонячним світлом. В той час як під дією видимого світла реакція полімеризації не відбувалася, на сонці протягом двох годин вдалося отримати лак з відмінними фізичними властивостями. Автори це пояснюють різним вмістом УФ-променів у спектрах використаних світлових джерел – у сонячному світлі їх частка становить 5%, а у видимому – лише 0,1% [72].

Отже, аналіз описаних у літературі прикладів проведення катіонної полімеризації епоксидних сполук під дією сонячного світла засвідчує ефективність і перспективність такого підходу за умови вдалого підбору ініціювальної системи.

1.4. УФ-отверднені епокси-акрилатні полімерні матеріали

Як зазначено вище, епоксиди й акрилати широко використовують при виготовленні багатьох промислових виробів, зокрема покриттів та адгезивів. Водночас на їхній основі часто синтезують багатокомпонентні епокси-акрилатні полімерні матеріали [7, 18]. У таких системах акрилати характеризуються високою швидкістю полімеризації, забезпечують високу УФ-стійкість та оптичну прозорість, а епоксиди – не зазнають інгібування киснем при полімеризації, мають низьку усадку та забезпечують хорошу міцність, адгезію та хімічну стійкість [12, 80, 81].

Віднедавна почали досліджувати полімеризаційні системи з двома типами різних функційних груп – епоксидною й акрилатною – в одній молекулі. Прикладом структури такого мономера є 3,4-епоксициклогексил-метилметакрилат.

Як видно, він містить подвійний зв'язок метакрилатного фрагмента, який полімеризується за вільнорадикальним механізмом, і циклоаліфатичне епоксидне кільце, яке полімеризується за катіонним [12]. Змішана фотополімеризація забезпечує меншу усадку, нижчу чутливість до кисню і вологості повітря, а також підвищену гнучкість і адгезію порівняно з тими матеріалами, які були отримані полімеризацією окремих речовин. Зниження інгібувального впливу кисню на перебіг вільнорадикальної полімеризації автори пояснили тим, що утворені при розпаді катіонного фотоініціатора радикали хоча й не ініціюють полімеризацію подвійного зв'язку за низьких температур, проте поглинають певну частину молекулярного кисню [12]. Використання таких дифункційних епокси-акрилатних мономерів є перспективним, зокрема, на нашу думку, і як компатебілізаторів у складі епокси-акрилатних композиційних полімерних матеріалів, які є більш поширеними та являють собою кополімери та ВПС.

1.4.1. Епокси-акрилатні кополімери. Фотоотверднені епоксиакрилатні кополімери (поліепоксиакрилати) характеризуються унікальним комплексом цінних експлуатаційних властивостей, зокрема, виявляють хорошу адгезію до багатьох субстратів, низький рівень усадки під час тверднення, відмінні електроізоляційні властивості, високу міцність, хорошу хімічну, корозійну та термічну стійкість [17, 82-84]. У промисловому масштабі епокси-акрилатні кополімери використовують як покриття, герметики, сполучні, адгезиви, а також для багатьох інших практичних потреб, у тому числі для виробництва композицій для волоконної оптики, друкарських форм і мікроелектронних схем [17, 83, 85, 86].

Зазвичай такі кополімери синтезують у дві стадії: естерифікацією епоксидів з α,β-ненасиченими монокарбоновими кислотами отримують епокси-акрилатні олігомери, які полімеризують за вільнорадикальним механізмом [80, 84, 85, 87].

Найчастіше епоксиакрилати формують взаємодією рідких епоксидних смол на основі дигліцидилового етеру бісфенолу А з акриловою або метакриловою кислотою з утворенням β-гідроксиакрилових естерів [11, 69, 88].

$$CH_{2} = C - C - C - C - C - C - C + CH_{2} - CH_{2} -$$

Як епоксиди використовують і інші сполуки, зокрема епоксидовані каучуки. Так, внаслідок подвійного термо-/УФ-отверднення олігомерів, отриманих реакцією етерифікації акрилової кислоти з епоксидованим каучуком, одержували полімерний матеріал, який є перспективним герметиком рідкокристалічних дисплеїв [25, 89].

Щоб надати поліепоксиакрилатам специфічних властивостей, проводять їх різноманітну модифікацію. Так, щоб поліпшити технологічні властивості, перед УФ-отвердненням епоксиакрилати змішували з монофункційними мономерами, такими як етоксифенолметакрилат [17]. Для досягнення високих фізико-механічних властивостей, до складу епоксиакрилатних олігомерів вводили сульфоксиди [83].

Щоб надати кополімерам вогнетривких властивостей, до реакційної суміші олігомерів вводили фосфоровмісні речовини: ді(акрилоїлоксиетил)-бензенфосфонат, акрилоїлоксиетилфенілфосфонат і метакрилвмісні фосфати [9].

Введення до складу поліепоксиакрилатів силіційвмісних акрилатів як активних розчинників, значно змінює поверхневі властивості матеріалів та підвищує їх відносне видовження [34]. Полідиметиласилоксанепоксиакрилат характеризується оптичною прозорістю та наявністю адсорбційних властивостей [90].

Фотоотверднені епоксиакрилати також підсилювали введенням монтморилонітів. Як наслідок, при збереженні оптичної прозорості вдавалося підвищити механічні властивості та термічну стійкість матеріалів. Негативним впливом синтезу цих матеріалів є уповільнення полімеризації внаслідок розсіювання частками глини УФ-світла, зменшення кількості квантів світла, які отримує фотоініціатор і, як наслідок, погіршення ефективності процесу ініціювання [30].

В Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України В. В. Шевченко і співробітники [85] запропонували новий підхід для одностадійного синтезу поліепоксиакрилатів без виділення проміжного продукту. Він передбачає

фотополімеризацію суміші епоксиду (діанового ЕД-20 або аліфатичного ДЕГ-1) і метакрилової складової (метакрилової кислоти або монометакрилового естеру етиленгліколю) з використанням трифенілсульфоній гексафлуорофосфату як фотоініціатора, здатного утворювати як катіонні, так і радикальні активні центри. При УФ-опроміненні відбувається зв'язування епоксидів з акрилатними сполуками через естерний або етерний зв'язок з карбоксильними та гідроксильними групами відповідно, а також окремі реакції гомополімеризації епоксидів і акрилатів. Як наслідок, одержували гібридні тривимірні сітки (як кополімери, так і ВПС, про які йтиметься нижче), в яких акрилатна складова забезпечує еластичність, а епоксидна – жорсткість, міцність і адгезію [84, 87, 91, 92]. Утворені продукти мають різні за розмірами мікроділянки гетерогенності [85, 87].

1.4.2. Епокси-акрилатні взаємопроникні полімерні сітки. Відповідно до класифікації ВПС за способом утворення, розрізняють одночасні ВПС, у яких обидва компоненти полімеризуються в суміші одночасно, та послідовні, у яких – другий мономер полімеризується у середовищі полімерної сітки першого [7]. Фотополімеризація є особливо простим, зручним і ефективним методом для синтезу одночасних ВПС. Вона передбачає УФ-опромінення суміші багатофункційних мономерів, які полімеризуються незалежно один від одного за окремими механізмами [2, 13]. У випадку формування епокси-акрилатних ВПС при відповідних фотоініціаторів використанні акрилати полімеризуються 38 вільнорадикальним механізмом, а епоксиди за катіонним [1, 13, 24, 41, 93]. Кінетичні особливості швидкого формування компонентів в одному об'ємі відіграють ключову роль у визначенні фазової морфології та властивостей ВПС [2, 10, 13, 14], тому їх закономірності та зв'язок важливо було розглянути детальніше.

1.4.2.1. Кінетика формування та фазова морфологія ВПС. При дослідженні кінетики формування ВПС у деяких працях виявлено, що у складі ВПС мономери можуть полімеризуватися швидше, ніж при формуванні вихідних сіток, що пояснюється «ефектом розчинника» іншого мономера [94]. Окрім того, як було показано відомим дослідником ВПС Ю.С.Ліпатовим [95], швидкості утворення обох сіток є взаємопов'язаними, тобто зміна швидкості полімеризації одного компонента ВПС викликає зміну швидкості полімеризації іншого. Такі особливості поведінки ВПС зумовлені тим, що швидкості утворення сіток компонентів є різними, тому навіть у одночасних ВПС одна сітка може формуватися у середовищі іншої. Наявність попередньо сформованої сітки змінює умови утворення другої (передусім дифузійні параметри) [96, 97].

Взаємодія обох сіток – взаємопроникнення та переплетення – підвищує фазову стабільність і визначає морфологію та властивості ВПС [94]. При одночасному швидкому формуванні ступінь фазового поділу ВПС зазвичай зменшується порівняно з тим, який спостерігається у сумішах лінійних полімерів [94, 98, 99]. Помічено, що зменшенню фазового поділу сприяє пришвидшення реакцій полімеризації обох складових ВПС [94]. Водночас найменший ступінь фазового поділу, як показав на прикладі епокси-акрилатної системи Л. Сперлінг, який разом з Г. Фрішем зробили один з найбільш істотних внесків у розвиток вчення про ВПС, виявляють ВПС з однаковими швидкостями полімеризації складових [100].

Більш детально взаємозв'язок одночасних конкурентних процесів формування ВПС і їх фазового поділу можна пояснити таким чином. Початкова реакційна система для синтезу ВПС являє собою гомогенну суміш компонентів, які надалі полімеризуються з утворенням двох індивідуальних полімерних сіток [96, 101]. Проте, з досягненням певного ступеня їх перетворення, яке супроводжується зростанням молекулярної маси, відбувається різке зниження ентропії змішування. Наслідком цього є позитивне значення вільної енергії Гіббса і термодинамічна несумісність системи, у якій починається фазовий поділ компонентів [94]. Водночас, з іншого боку, зростання в'язкості системи та кількості вузлів зшивання гальмує її фазовий поділ, який відбувається у нерівноважних умовах [96, 101]. Тобто, рівень сумісності ВПС термодинамічно-кінетичним одночасних визначається балансом [94]. Це означає, що фазову морфологію ВПС теоретично можна змінювати від одно- до двофазної, регулюючи кінетику полімеризації та склад ВПС [96]. Однак, при аналізі розглянутих процесів переважно застосовують моделі,

які допускають формування фазовоподілених ВПС з незавершеним фазовим поділом, який відбувається швидше, ніж структуроутворення ВПС [102].

Загально прийнятим непрямим критерієм оцінки сумісності компонентів у ВПС є наявність однієї температури склування ($T_{cкл}$) [4, 103]. Так, суміші двох повністю розділених полімерів, які утворююь окремі фази, мають дві $T_{cкл}$ [99]. Збільшення взаємодії між фазами внаслідок незавершеного фазового поділу зумовлює зниження висоти та зближення обох максимумів коефіцієнта механічних втрат (tgd) або появу міжфазового перехідного шару з окремою $T_{cкл}$, яка розміщена між такими для основних максимумів [94, 99]. Подальше зменшення рівня фазового поділу забезпечує наявність одного широкого максимума tgd або ж вузького для однофазної системи у стані «вимушеної» сумісності [99].

Загалом дослідники отримували ВПС з розмірами фазових доменів від декількох мікрометрів (несумісні) до десятків нанометрів (проміжні), а також без визначеної доменної структури (сумісні) [94]. Властивості ВПС істотно залежать від їхньої морфології, зокрема, ступеня фазового поділу, а також розміру, форми та розподілу фазових доменів. Ці характеристики пов'язані з передісторією утворення системи, тобто особливостями її формування [94].

Наявність мікродоменів у структурі ВПС особливо впливає на механічні властивості матеріалів [2]. Інколи у ВПС проявляється синергія властивостей обох полімерів – міцність ВПС є вищою, ніж міцність кожного компонента [69, 94]. Щільна полімерна сітка, яка формується, є також причиною поліпшеної термічної, хімічної стійкості матеріалу та стійкості до дії органічних розчинників [18, 38, 69].

1.4.2.2. Синтез фотоотверднених одночасних епоксиакрилатних ВПС. Синтез термоотверднених одночасних епокси-акрилатних ВПС відомий щонайменше з 1980 року [98]. Тоді автори отримали оптично прозорі однофазові ВПС, які незалежно від складу характеризуються навністю однією Т_{скл}. Таку поведінку ВПС вони пояснили сумісністю сіток обох компонентів. Ґрунтовні дослідження одночасних термоотверднених епокси-акрилатних ВПС зроблено Сперлінгом і співробітниками 1996 року [100]. Цікаві результати були отримані при синтезі послідовних термоотверднених епокси-акрилатних ВПС як з введенням еластомерного бутадієн-нітрилу з кінцевими епоксигрупами, так і без нього [103]. Так, за однакових ступенів перетворення акрилату при термічному ініціюванні його полімеризації утворюються фазовоподілені системи, а при ініціюванні електронним ударом – однофазові.

Відомий також синтез ВПС, у яких акрилатна складова фотополімеризується, а поліконденсація епоксиду перебігає за високих температур [5]. У такий спосіб в інертній атмосфері азоту формували ВПС на основі дигліцидилового етеру бісфенолу А, диметакрилату на основі бісфенолу А, гексагідро-4-метилфталевого ангідриду як термічного епоксидного твердника та диметиламіноацетофенону як вільнорадикального фотоініціатора.

Зазвичай термоотверднені епокси-акрилатні ВПС формують за температури 100-120°С протягом години або декількох, в той час як фотоотверднені – за кімнатної температури протягом декількох або десятків хвилин, не використовуючи значні енергозатрати на підтримання високих температур [16, 38, 98, 100, 104].

Найперші УФ-отверднені одночасні епокси-акрилатні ВПС на основі нефункціоналізованих мономерів отримано К. Декером (С. Decker) 2001 року [38]. В Україні перші фотоотверднені епокси-акрилатні ВПС одержано в Інституті хімії високомолекулярних сполук О. О. Бровком та співробітниками [37]. Для їх синтезу використовували аліфатичний епоксид УП-650Д й олігокарбонметакрилат.

Фотополімеризацією суміші мономерів синтезують також напів-ВПС. Зокрема, для систем на основі дигліцидилового етеру бісфенолу А й акрилатзаміщеного аліфатичного уретанового олігомера формували напів-ВПС без видимих ознак фазового розділення. Ініціатором як катіонної, так і вільнорадикальної полімеризації була трисульфоній гексафлуороантимонатна сіль [105].

Використаний у вже згаданій праці [5], присвяченій термо-/УФ-отвердненню ВПС, дигліцидиловий етер бісфенолу А та особливо найбільш поширений при проведенні катіонної фотополімеризації 3,4-епоксициклогексилметил-3,4епоксициклогексилкарбоксилат (розділ 1.3) у переважній більшості випадків [1, 2, 9,
38, 66, 69, 106] використовують як епоксидні складові фотоотверднених епоксиакрилатних ВПС. Проте, останнім часом такі ВПС формують і на основі так званих «зелених» мономерів. Зокрема, при використанні епоксидованої соєвої олії, гександіолдіакрилату, а також гідроксифенілкетону і трифенілсульфонієвої солі як ініціаторів синтезували ВПС з високими значеннями ступенів перетворення складових [16]. Деякі автори використовують не лише мономерні епоксиди, а такі полімери як епоксидований поліїзопрен [1, 41].

Синтез епокси-акрилатних ВПС зазвичай дозволяє знизити чутливість акрилату до інгібувального впливу кисню, що пояснюється зростанням в'язкості, а отже і бар'єрних властивостей середовища, у якому одночасно формується ще одна полімерна сітка [2, 69, 81]. При кінетичних дослідженнях процесу синтезу ВПС виявлено, що полімеризація епоксидів зазвичай перебігає повільніше та додатково обмежується попередньо сформованою акрилатною сіткою [2, 69, 105]. Проте, автори спостерігали і протилежну ситуацію [1, 3, 38, 41, 69] – для формування епокси-акрилатних ВПС, необхідно менше часу, ніж для кожного з компонентів окремо, ступінь перетворення водночас був вищим внаслілок яких солюбілізувального та пластифікувального взаємовпливу мономерів. Цікаві результати в цьому аспекті отримано М. Санджермано (M. Sangermano) та співробітниками [1]. Для таких систем порівняно з отвердненими вихідними компонентами зростає ступінь перетворення для акрилату та знижується для епоксиду. Автори пояснили це тим, що утворені при фотолізі катіонного фотоініціатора вільні радикали можуть реагувати з киснем повітря, знижуючи його концентрацію, підвищена в'язкість реакційного середовища, забезпечена наявністю епоксиду, – сповільнити дифузію кисню всередину зразка, а структурування швидко сформованої акрилатної сітки – обмежувати полімеризацію епоксиду [1].

Щоб зменшити різницю у швидкості полімеризації компонентів деякі дослідники використовували не акрилатні, а метакрилатні сполуки з нижчою реакційною здатністю порівняно зі своїми незаміщеними аналогами. З цією метою полімеризацію 3,4-епоксициклогексилметил-3,4-епоксициклогексилкарбоксилату й етоксизаміщеного диметакрилату бісфенолу А з використанням 2-гідрокси-2-метил-1-феніл-пропан-1-ону як вільнорадикального ініціатора та трифенілсульфоній гексафлуороантимонату як катіонного – проводили в інертній атмосфері азоту [2].

На прикладі диметакрилату на основі бісфенолу А та циклоаліфатичного 3,4-епоксициклогексилметил-3,4-епоксициклогексилкарбоксилату діепоксиду V праці [38] дослідили можливість використання діарилйодоній автори гексафлуорофосфату як одного фотоініціатора, який при опроміненні одночасно ініціює як катіонну, так і вільнорадикальну полімеризацію. Виявлено, що через занадто повільне утворення радикалів при фотолізі ініціатора значно проявляється інгібувальний вплив кисню, швидкість і повнота полімеризації стають дуже низькими. Введення ж додаткового вільнорадикального ініціатора гідроксифенілкетону суттєво активізує полімеризацію навіть в атмосфері повітря [38].

Проте, як підтверджено в подальших експериментах інших дослідників, така поведінка не є закономірною для всіх полімеризаційних систем. Так, Л. Лекамп (L. Lecamp) та співробітники [14] довели, що суміш диметакрилатного поліетеру бісфенолу А, біс-(3,4-епоксициклогексил)-адипату й етоксизаміщеного бісфенолу А як інертної смоли не потребує введення вільнорадикального фотоініціатора, більш того, його наявність є навіть небажаною, оскільки при використанні одного трифенілсульфоній гексафлуороантимонату вирівнюються швидкості обох видів полімеризації, сприяючи утворенню більш гомогенної структури [14].

На прикладі формування епокси-акрилатних ВПС, синтезованих у праці [2] було показано відмінності між використанням моно- і поліхроматичного світла. Виявлено, що поліхроматичне випромінювання сприяє повнішому отвердненню матеріалу та значно змінює його термомеханічні властивості. Для цієї системи було відзначено також вплив темнової катіонної полімеризації, який проявлявся у поліпшенні механічних властивостей зразка при його зберіганні у темряві [2].

В літературі також описані приклади синтезу епокси-акрилатних ВПС при опроміненні видимим світлом, що можливо при використанні барвників [73] або комбінації рутеній-піридинієвого комплексу з тріс-(триметилсиліл)силаном [44].

Відомою є і полімеризація етоксизаміщеного диметакрилату бісфенолу А з 3,4-епоксициклогексилметил-3,4-епоксициклогексилкарбоксилатом при опроміненні лазером. Такі ВПС відрізняються високою швидкістю полімеризації і високою густиною зшивання [1].

Незважаючи на те, що більшість ВПС є фазовоподіленими, одночасні фотоотверднені ВПС часто є однофазовими або виявляють низькі ступені сегрегації [2, 9, 104]. На нашу думку, це може бути пов'язано не лише з високою швидкістю фотополімеризації, але й з відсутністю підвищених температур, які інколи сприяють фазовому поділу [102].

Однофазові як термо-, так і фотоотверднені ВПС також отримували на основі близьких за структурою мономерів: дигліцидилового етеру бісфенолу А та диметакрилату на його основі [9, 98]. Проте, незважаючи на подібність хімічної структури та хорошу початкову змішуваність компонентів у праці [5], де автори очікували утворення однофазної структури, при термоотвердненні відбувся фазовий поділ системи, який вони пояснили визначальним вкладом ентропії змішування.

Однофазні епокси-акрилатні ВПС отримували і на основі компонентів з відмінною хімічною будовою [2, 105] Як у випадку формування ВПС на основі етоксизаміщеного диметакрилату бісфенолу А та 3,4-епоксициклогексилметил-3,4епоксициклогексилкарбоксилату [2], так і напів-ВПС на основі дигліцидилового етеру бісфенолу А та акрилат-заміщеного аліфатичного уретанового олігомера [105] відсутність фазового поділу пояснили сумісністю обох полімерних сіток.

ВПС на основі еластичної акрилатуретанової та жорсткої епоксидної сіток, синтезовані іншими дослідниками [107], уже були слабко сегрегованими системами хоча й зі значним проявом сумісності компонентів, зумовленої швидкоплинністю реакцій полімеризації. Додатковим фактором сумісності автори вважають досить високий ступінь золь-фракції ВПС (10-20%), а отже, і дефектність топології сіток.

Цікаво, що поліхроматичне випромінювання, на відміну від монохроматичного, зумовлює незначний фазовий поділ ВПС, у яких розмір фазових доменів зростає з підвищенням концентрації вільнорадикального фотоініціатора [2]. В іншій праці [37] менший рівень сегрегації компонентів спостерігали при використанні одного катіонного ініціатора, ніж при використанні його комбінації з вільнорадикальним. Варто зазначити, що дані ВПС, незважаючи на наявність фазового поділу системи, були оптично прозорими.

Зв'язок фазової морфології ВПС з властивостями матеріалів на їхній основі відзначали у праці [1], в якій при одночасній фотополімеризації суміші 3,4епоксициклогексилметил-3,4-епоксициклогексилкарбоксилату та гександіолдіакрилату утворювалися матеріали з широким максимумом tgd з інтенсивністю близько 0,2. На думку авторів, це вказує на формування складної структури отриманої ВПС, можливу наявність неперервної фазової морфології, а також на хороші демпферні властивості матеріалу. Такі ВПС вважають перспективними для виготовлення звукоізоляційних і демпферних матеріалів, підсилених пластиків, сучасних мембранних систем, йонообмінних смол тощо [1].

На основі цього ж епоксиду та диметакрилату бісфенолу А синтезували ВПС з низьким рівнем усадки, хорошими адгезійними та демпферними властивостями [69].

Отримавши ВПС з поліпшеними значеннями відносного видовження, модуля Юнга й енергії руйнування, дослідники [107] показали, що зміна співвідношення компонентів ВПС є важливим способом регулювання їхніх характеристик.

Ще одним прийомом зміни властивостей ВПС є введення додаткових компонентів. Так, щоб зменшити крихкість ВПС на основі 3,4епоксициклогексилметил-3,4-епоксициклогексилкарбоксилату та гександіолдіакрилату, використовували лінійний монофункційний 2-етилгексилакрилат [106].

Необхідних властивостей фотоотверднених епокси-акрилатних ВПС досягають також, функціоналізуючи вихідні мономери. Зокрема, одночасна фотополімеризація гліцидилметакрилату, заміщеного 4-нітро-4'-гідроксистильбеном, і акрилоїл-функціоналізованого епоксиду з прищепленими 4нітроаніліновими замісниками, зумовлює отримання ВПС з нелінійною оптичною активністю другого порядку [108].

Отже, аналіз літератури показав значну зацікавленість дослідників створенням полімерних композиційних фотоотверднених епокси-акрилатних матеріалів. Сьогодні у цьому напрямку уже здійснено деякі напрацювання, проте недостатньо уваги надано вивченню полімеризації у природних умовах під дією сонячного світла. Хоча й існують деякі наукові отверднення акрилатів та епоксидів з використанням сонячного світла, проте, питання утворення одночасних епокси-BIIC. залишається актуальним. Особливістю наукових праць, присвячених дослідженню фотоотверднених епокси-акрилатних ВПС, є вибір одних і тих самих циклоаліфатичного 3,4-епоксициклогексилметил-3,4епоксилів. переважно епоксициклогексил-карбоксилату [1, 2, 9, 38, 66, 69, 106], в той час як діанові та особливо аліфатичні епоксиди використовують рідко.

Багато питань щодо впливу різноманітних чинників на процес формування, властивості та фазову структуру фотоотверднених епокси-акрилатних ВПС лишилося поза увагою дослідників. Так, хоча фотосенсибілізатори катіонної полімеризації епоксидів, як зазначалося вище [73-77], використовують досить часто, проте, у літературі відсутні відомості про їх вплив на властивості матеріалів. До того ж, невивченим є вплив вільних радикалів акрилату як сенсибілізаторів катіонної полімеризації. Не повністю вирішеними є також проблеми подолання інгібувального ефекту кисню на перебіг вільнорадикальної полімеризації. Не зважаючи на те, що епокси-акрилатні ВПС формували як у безкисневих, так і кисневих умовах, вплив наявності кисню на властивості матеріалів не показаний.

Зважаючи на вищезазначене, дану роботу присвячено синтезу епоксиакрилатних ВПС на основі епоксидів різної хімічної будови як під дією штучного, так і природного УФ-випромінювання в різні пори року. Для отриманих ВПС вивчали зв'язок кінетики формування, їхньої морфології та властивостей, визначали взаємовплив компонентів ВПС при одночасному отвердненні та їх оптимальне співвідношення в композиції, а також – вплив сенсибілізаторів та умов формування (джерела опромінення та наявності кисню) на морфологію та властивості ВПС.

РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Вибір і характеристики реагентів

При виборі компонентів епокси-акрилатних ВПС, хімічну будову яких наведено в таблиці 2.1, керувалися такими критеріями, як доступність та поширеність сполук, відсутність їхньої леткості та токсичності. Тому як акрилатну складову вибрали триетиленглікольдиметакрилат (ТЕГДМ) (95%, Sigma Aldrich, мол. маса=286, $T_{\kappa \mu n}$ =170-172°С, ρ =1,092 г/см³, $\eta_{20°C}$ =0,008 Па·с). Зважаючи на літературні відомості, припускали, що застосування метакрилатного, а не акрилатного мономера дозволить вирівняти швидкості полімеризації компонентів внаслідок нижчої реакційної здатності метакрилатів порівняно з акрилатами [68].

Як епоксидну складову вибрали епоксидні смоли різної природи (циклоаліфатичну, аліфатичну та діанові). Як циклоаліфатичну (аліциклічну) епоксидну смолу використали аліфатично-аліциклічний триепоксид 1-(2',3'епоксипропоксиметил)-1-(2",3"-епоксипропоксиметил)-3,4-епоксициклогексан (УП-650Т) (УкрНДІПМ, мол. маса=270, Т_{кип}=180-183°С, р=1,123 г/см³, η_{25°С}=0,4 Па·с, світло-жовта рідина), який характеризується низькою в'язкістю і високим вмістом епоксидних груп, а в отвердлому стані – високою міцністю, термічною й атмосферостійкістю, діелектричними властивостями. УП-650 Т використовують для отримання лаків, покриттів, клеїв, як сполучне для склопластиків [61, 109].

Як аліфатичний епоксид використали дифункційний 1-(2',3'епоксипропоксиметил)-1-(2",3"-епоксипропоксиметил)-циклогекс-3-ен (УП-650Д) (УкрНДІПМ, мол. маса=254, *ρ*=1,064 г/см³, *η*_{25°C}=0,05 Па·с, світло-жовта рідина), який належить до класу аліфатичних епоксидів на основі ди- і поліолів і має подібну до УП-650 Т хімічну будову. Це – продукт конденсації 1,1-ди(оксиметил)-3циклогексену з епіхлорогідрином, який надалі дегідрохлорують твердим лугом. УП- 650 Д характеризується низькою в'язкістю, використовується так само, як і УП-650 Т, а також як активний розчинник [61, 109]. Подвійний зв'язок циклогексенового фрагмента є нездатним до радикальної гомо- та кополімеризації (відомо лише кілька прикладів кополімеризації з високополярними мономерами, такими як N-фенілмалеїмід), тому УП-650Д реагує лише за епоксигрупами [110].

З найбільш поширеного класу діанових епоксидних смол, для формування ВПС використали також близькі за будовою ЕД-20 та Епікот-828 (аналог ЕД-24). ЕД-20 (Санкт-Петербург, РФ, $\eta_{25^\circ C}$ =13-20 Па·с) – в'язка діанова епоксидна смола загального призначення, забезпечує хорошу адгезію до поверхонь різної природи, високу стійкість до агресивних середовищ, хороші діелектричні властивості. ЕД-20 використовують при виготовленні клеїв, герметиків, сполучних. Епікот 828 (Dow Chemical, США, мол. маса=340 ρ = 1,16 г/см³, $\eta_{25^\circ C}$ =8 Па·с) – прозора смола середньої в'язкості. Епікот 828 у отвердлому стані виявляє хімічну стійкість і хороші механічні властивості, його використовують в електроніці й електротехніці, будівництві, при виготовленні покриттів і композиційних матеріалів [61].

Як ініціатор вільнорадикальної полімеризації використали 2,2-диметокси-1,2дифенілетан-1-он (кеталь або Irgacure 651), (Ciba Specialty Chemicals, мол. маса=256, T_{nn} =64-67°C, ρ =1,21 г/см³). Як ініціатор катіонної та вільнорадикальної полімеризації використали суміш трифенілсульфонієвих гексафлуорофосфатних солей (50%-вий розчин у пропіленкарбонаті) (ТСГФФС) (Sigma Aldrich, ρ =1,318 г/см³). Особливістю трифенілсульфонієвих солей є те, що їх рекомендують використовувати для полімеризації аліциклічних епоксидних смол [64].

Лапроксид 703 (Санкт-Петербург, РФ) – тригліцидиловий етер поліоксипропілентриолу, де *a*, *b*, *c* у формулі (табл. 2.1)=1-3 та бутилметакрилат (БМА) (99%, Sigma Aldrich, мол. маса=142, Т_{кип}=163°С) використали для зниження жорсткості ВПС на основі УП-650Т.

Ізопропіл-9Н-тіоксантен-9-он (ІТК) (97% суміш 2- і 4-ізомерів, Sigma-Aldrich, мол. маса=254) та N-вінілкарбазол (НВК) (98%, Sigma Aldrich, мол. маса=193, Т_{пл}=60-65°С) використали як фотосенсибілізатори катіонної полімеризації.



Усі реаґенти використано без попереднього очищення.

Такий вибір додаткових компонентів, використаних, щоб знизити жорсткість крихких зразків ВПС на основі циклоаліфатичного епоксиду, зумовлений тим, що ці компоненти, які також є епоксидними або акрилатними сполуками, змінюють топологію відповідних епоксидної або акрилатної сіток. Особливо ефективним є такий підхід у випадку використання БМА як досить низькомолекулярного компонента, здатного утворити велику кількість відгалужень. Молекула лапроксиду 703 як аліфатичного компонента зі значним вмістом етерних угруповань здатна надати епоксидній сітці додаткової гнучкості. Введення ж аліфатичного епоксиду УП-650Д з відносно низькою температурою склування (Т_{скл}) теж повинно забезпечити більшу молекулярну рухливість полімерів у ВПС.

2.1.1. Визначення вмісту епоксидних груп в епоксидних смолах. З метою уточнення епоксидного числа, зазначеного в паспортних даних епоксидних смол, вміст епоксигруп визначали титруванням ацетоновим методом за ДСТом 12497-78 [111]. Спочатку готували ацетилювальну суміш (1 мл HCl на 40 мл пропан-2-ону (ацетону)), потім у конічну колбу поміщали ≈ 0,2 г епоксидної смоли, додавали 5 мл ацетону та – після розчинення наважки – 10 мл ацетилювальної суміші. Через 30 хв. вносили 1-2 краплі індикатора метилового червоного і титрували 0,1н розчином NaOH, доки не зникло червоне забарвлення. Паралельно проводили контрольний дослід.

Відсотковий вміст епоксидних груп (епоксидне число) розраховували за формулою:

% EU =
$$((V-V_1)*0,43K) / g$$
,

де V – об'єм 0,1н розчину NaOH, витраченого на титрування контрольного досліду, мл;

V₁ – об'єм 0,1н розчину NaOH, витраченого на титрування проби смоли, мл;

К – поправковий коефіцієнт NaOH;

g – наважка епоксидної смоли, г.

Результати титрування наведено в таблиці 2.2.

Вміст епоксигруп, % УП-650 Т УП-650 Д Епікот 828 ЕД-20 За паспортними даними 36.2 26,4 23.5 22,1 За даними титрування 39.7 28,8 26,6 22,7 За розрахованими даними 41,5 33,9 25,3 22,6

Вміст епоксидних груп у епоксидних смолах

Як видно з таблиці 2.2, визначений вміст епоксигруп дещо перевищує той, який був зазначений у їхніх паспортних даних, і є близьким до теоретично розрахованого.

2.1.2. Спектри поглинання фоточутливих реагентів. Спектри поглинання світла в УФ- і видимому діапазоні спектра електромагнітного випромінювання фоточутливими реагентами наведено на рис. 2.1 і рис. 2.2 для фотоініціаторів і фотосенсибілізаторів відповідно.



Рис. 2.1. Спектри світлопоглинання фотоініціаторів:

1 – кеталю;
2 – ТСГФФС.

Таблиця 2.2



Рис. 2.2. Спектри світлопоглинання фотосенсибілізаторів:

- 1 ITK;
- 2 HBK.

2.2. Методика формування зразків ВПС в умовах штучного та природного світлового опромінення

Вихідні реакційні суміші для отримання ВПС формували, змішуючи рідкі епоксидний і акрилатний мономери та додаючи ТСГФФС як фотоініціатор або ТСГФФС з кеталем як суміш фотоініціаторів. Для порівняння особливостей кінетики формування та властивостей ВПС також синтезували зразки вихідних акрилатної й відповідних епоксидних сіток. На основі аліфатичного епоксиду УП-650Д синтезували ВПС-А, циклоаліфатичного УП-650Т – ВПС-ЦА, діанових ЕД-20 – ВПС-ЕД й Епікот 828 – ВПС-Е у співвідношеннях акрилатної й епоксидної складових 25/75, 50/50 і 75/25 масових відсотків.

Найбільш повно досліджували ВПС зі співвідношенням 50/50 – ВПС-2, зокрема, на основі циклоаліфатичного епоксиду, тобто ВПС-ЦА-2. До цієї ВПС з метою зниження крихкості також вводили додаткові епоксидні компоненти – аліфатичний епоксид УП-650Д і лапроксид 703 та додатковий акрилатний компонент БМА з формуванням ВПС-ЦА-А, ВПС-ЦА-Л і ВПС-ЦА-Б відповідно. Склад синтезованих ВПС наведено у таблиці 2.3.

Склад синтезованих ВПС

Назва ВПС	Акрилатна	Епоксидна складова	Масове співвідношення
	складова		«акрилат/епоксид»
ВПС-А-1			25/75
ВПС-А-2		УП-650Д	50/50
ВПС-А-3			75/25
ВПС-ЦА-1			25/75
ВПС-ЦА-2		УП-650Т	50/50
ВПС-ЦА-3			75/25
ВПС-ЕД-1	ТЕГДМ		25/75
ВПС-ЕД-2		ЕД-20	50/50
ВПС-ЕД-3			75/25
ВПС-Е-1			25/75
ВПС-Е-2		Епікот 828	50/50
ВПС-Е-З			75/25
ВПС-ЦА-А		УП-650Т, УП-650Д	50/(25/25)
ВПС-ЦА-Л		УП-650Т, лапроксид703	50/(25/25)
ВПС-ЦА-Б	ТЕГДМ, БМА	УП-650Т	(35/15)/50

Зразки ВПС у вигляді плівок формували у закритій формі (надалі безкисневі умови формування, б/к) – між двома скляними пластинами, обробленими антиадгезивом (розчином диметилдихлоросилану в толуені), а у відкритій формі (кисневі умови формування, к.) – на поверхні скляної пластинки, обробленої силіконовим мастилом. Товщину плівок, яка становить 160 мкм, регулювали обмежувачами по боках пластин. Зразки такої товщини надалі використовували для подальших досліджень фізико-хімічними методами.

У лабораторних умовах композиції опромінювали ртутно-кварцевою лампою середнього тиску ДРТ-1000, яка випромінює світло досить високої інтенсивності

(4,0 мВт/см² у площині розміщення зразка), проте забезпечує невелику площу освітлення, недостатню для формування зразків великих розмірів. Тому дослідили ефективність використання набору (4 шт.) газорозрядних ртутних УФ-ламп (Philips TL2001 8W) з інтенсивністю світла у площині розміщення зразка 1,0 мВт/см². У природних умовах зразки опромінювали сонячним світлом (50°27'00"пн.ш., 30°31'25"сх.д.). Інтенсивність випромінювання вимірювали УФ-радіометром UV Light Meter UV 340 B (ЄС) в діапазоні 280-380 нм (UVA та UVB випромінювання). Після УФ-опромінення зразки 30 хв. доотверднювали в при 80°С.

Зразки у вигляді покриттів отримували так само як плівки у відкритій формі, але, не оброблюючи поверхню підкладки антиадгезивом або силіконовим мастилом. Як підкладки використали алюмінієву фольгу, скло, сталеві та кремнієві пластини.

2.3. Методи дослідження

2.3.1. Метод інфрачервоної спектроскопії. Метод інфрачервоної (IЧ) спектроскопії ґрунтується на тому, що поглинання сполуками IЧвипромінювання супроводжується появою внутрішньомолекулярних коливань, зміною довжин зв'язків між атомами (валентні коливання) та валентних кутів між зв'язками (деформаційні коливання). Зв'язки можуть коливатися синхронно (симетричні коливання) або перпендикулярно до площини (асиметричні). Зміна дипольного моменту складових молекули відображається на IЧ-спектрі [112-115].

В даній роботі за допомогою методу ІЧ-спектроскопії досліджували хімічну структуру вихідних мономерів і сумішей, а також кінетику реакцій полімеризації епокси-акрилатних композицій. Для цього ІЧ-спектри опромінюваних зразків, нанесених тонким шаром між двома пластинами NaCl, знімали через певні проміжки часу на ІЧ-спектрофотометрі з Фур'є перетворенням «Tenzor 37», Brucker Optics (Німеччина) у діапазоні частот від 4000 до 600 см⁻¹ у режимі порушеного повного внутрішнього відбиття (ППВВ) з використанням призми-трапеції кристалу алмаза, покритого ZnSe (кількість відображень N=1, кут падіння $\phi = 39^{\circ}$).

2.3.2. Метод лазерної інтерферометрії. Лазерна інтерферометрія – аналог методу дилатометрії, в якому зміну усадки системи вимірюють за допомогою лазера (рис. 2.3) [31]. Метою використання методу лазерної інтерферометрії для дослідження кінетики фотополімеризації було вивчення швидкого початкового етапу тверднення. Цей метод дозволяє вивчати процес фотополімеризації не лише в режимі імпульсного опромінення (перериваючи опромінення зразка під час зняття ІЧ-спектру), а й безпосереднью в часі [116]. Проте, недоліком лазерної інтерферометрії є те, що при визначенні інтегрального параметру ступеня полімеризації усієї композиції, на відміну від методу ІЧ-спектроскопії, аналіз кожної реакційноздатної групи окремо залишається неможливим [116].





- 1 термостатувальна металева підкладка;
- 2 кварцове скло;
- 3 композиція;
- 4 покривне скло;
- 5 лазер (ЛГН–207А);

6-УФ-лампа;

- 7 фотоприймач;
- 8 підсилювач малих струмів (ИМТ-05);
- 9 автоматичний потенціометр (КСПП 4–014);

а – лазерний промінь, b і с – лазерні промені, відбиті від поверхні кварцового скла та поверхні фототвердної композиції.

Композицію (3) накривали покривним склом (4) товщиною 0,15 мм, яке неістотно спотворює інтегральний спектр УФ-освітлення лампи, і розміщували на термостатувальній підкладці (1). За допомогою ґвинтів у кварцовому склі (2) регулювали відбиття зондувального лазерного променя (5) з довжиною хвилі l =633,1 нм (що не впливає на ініціювання полімеризації), щоб отримати інтерферометричні смуги у фотоприймачі (7). Сигнали з фотоприймача (7) подаються на підсилювач малих струмів (8) і фіксуються автоматичним потенціометром у вигляді інтерферограми на діаграмній стрічці (9).

Метод лазерної інтерферометрії дозволяє визначати гранично досяжну (H_o) усадку шару композиції та усадку на момент часу τ (H_t), відношення яких вказує на ступінь полімеризації: P = H_t/H_o [116]. Криві конверсії будували в координатах P – τ , де P=n_t/n_{∞} (n – номер піка), τ =l/720*3600 (l – відстань від піка на діаграмній стрічці до початкової точки, мм, 720 – швидкість руху самописця, мм/хв, 3600 – коефіцієнт перерахунку одиниці часу в с) [116].

2.3.3. Метод динамічного механічного аналізу. Для оцінки в'язкопружних властивостей та особливостей морфології ВПС використовували динамічний механічний аналіз (ДМА), який також називають динамічно-механічним термічним аналізом або динамічною механічною спектроскопією. Цей метод належить до динамічних методів дослідження, у яких вивчають відгук матеріалу на зовнішні циклічні навантаження [117]. Результати ДМА, як правило, виражаються у вигляді температурних залежностей динамічного модуля пружності Е', модуля механічних втрат Е'' і коефіцієнта механічних втрат tg δ (де δ – це кут, який означає різницю фаз між напруженням і деформацією, зумовлену релаксаційною поведінкою полімерів) [117-119]. Фізичний зміст отриманих величин витікає з в'язкопружної природи полімерних матеріалів, яка проявляється в тому, що енергія деформації частково розсіюється у вигляді тепла як у випадку рідин, а частково накопичується у вигляді потенційної енергії як у випадку твердих тіл [118]. Зокрема, Е' є характеристикою збереженої енергії, Е" – розсіяної, а tgδ, як відношення Е" до Е', відображає частку розсіяної енергії [118].

За допомогою методу ДМА визначають Т_{скл} полімерних матеріалів – найважливішу їхню характеристику з точки зору механічних властивостей. Т_{скл} відповідає α-релаксаційному переходу зі склоподібного у високоеластичний стан, в якому відбувається різка зміна властивостей полімерів, зокрема, їх так зване розм'якшення, і з'являється здатність проявляти зворотну деформацію [30, 119, 120]. Проведення таких досліджень допомагає визначити температурні межі експлуатації матеріалів.

В роботі методом ДМА вивчали зміну показників Е', Е" і tĝ при нагріванні в режимі розтягу, використовуючи затискачі Tension film на динамічному механічному аналізаторі Q 800 (TA Instruments, США). Частота вимушених синусоїдальних коливань з амплітудою коливань 15 m становила 10 Гц, а швидкість нагрівання – 3°/хв. Для особливо крихких зразків ВПС використовували м'якші умови, зокрема знижували швидкість нагрівання до 1°/хв. Розміри зразків ВПС становили 40х4х0,16 мм. Значення $T_{cкл}$ зразків ВПС і вихідних сіток визначали за максимумом параметра tgð.

Результати ДМА, зокрема значення рівноважного або високоеластичного модуля Е_{ве}, який відповідає Е' після Т_{скл} (у високоеластичному стані), використовували, щоб визначити М_с, оскільки, внаслідок поганого набрякання ВПС у розчинниках, іншими способами це зробити складно [119]. Для цього використали емпіричну формулу Л. Нільсена для розрахунку М_с густозшитих полімерів, зокрема епоксидних смол [119]:

$$lgG \approx 6 + T*\rho / M_c$$
,

де Т – температура вимірювання в'язкості, К;

 ρ – густина, г/см³;

G – модуль зсуву, Па.

Значення модуля зсуву G розраховували за величиною Е_{ве}:

$$G = E_{Be} / 2(1+n),$$

де n – коефіцієнт Пуассона, який прийняли за 0,35 [37].

2.3.4. Метод термогравіметричного аналізу. Метод термогравіметричного аналізу (ТГА) належить до неізотермічних методів, які, безперервно фіксують деструктивні процеси зразка при нагріванні в широкому інтервалі температур у середовищі певної атмосфери. Такі дослідження дозволяють визначати температурні показники та межі термостабільності матеріалів [121]. Зміну маси зразків ВПС визначали на термогравіметричному аналізаторі TGA Q 50 (ТА Instruments, США), нагріваючи їх в атмосфері повітря зі швидкістю 20°С/хв. Метод ТГА реєструє як інтегральну, так і диференційну зміни маси, тобто швидкості втрати маси.

Для основних стадій реакції термоокиснювальної деструкції було розраховано ефективну енергію активації за способом Бройдо (Broido), який часто використовують, досліджуючи полімерні матеріали [122-126]. Це спосіб подвійного логаритмування, за яким ефективну енергію активації $(E_{a\kappa\tau})$ розраховують за формулою [122, 123]:

$$E_{a\kappa\tau} = \mathbf{R}^* \mathbf{t} \mathbf{g} \boldsymbol{\varphi},$$

де R – універсальна газова стала, значення якої дорівнює 8,316 Дж/моль*К;

 φ – кут нахилу прямої в координатах [ln(-lnw_t/w₀)] / 1/T*10⁻³, де w_t і w₀ – кінцеве і початкове значення маси в проміжках, симетричних до висоти піка, а T – температура, К.

2.3.5. Метод сканувальної електронної мікроскопії. Зразки ВПС досліджували, використовуючи сканувальний (растровий) електронний мікроскоп JSM-6060 LA (фірма JEOL, Японія), обладнаний пристроєм для збереження інформації у цифровому вигляді. Роздільна здатність приладу R=4 нм, збільшення – до 20000 разів. Для можливості дослідження за допомогою даного методу зразки покривали на зламі тонким шаром золота на приладі JFC-1600 способом катодного осадження.

2.3.6. Метод світлової мікроскопії. Зразки плівок досліджували в прохідному світлі в світлому полі за збільшення х1000 за допомогою оптичного мікроскопа МБИ-6 (об'єктив з числовою апертурою А=0,65, роздільна здатність R~500 нм). Цифрові зображення одержано, використовуючи цифрову камеру-окуляр МДС-320 і програмне забезпечення Scope Photo.

2.3.7. Метод рефрактометрії. Визначення показника заломлення рідких композицій важливе при отриманні оптично прозорих плівок і покриттів, для яких його значення ≈1,5 [112], а також при дослідженні фазової морфології систем, щоб порівняти значення показників заломлення їхніх компонентів. Показник заломлення вимірювали на рефрактометрі ИРФ-22 за температури 20°С.

2.3.8. Метод світлопропускання. Оптичне пропускання зразків плівок визначали за допомогою УФ-спектрофотометра Shimadzu UV-2401 PC (Японія) для УФ- та видимого випромінювання з довжиною хвилі 190-800 нм.

2.3.9. Метод прискореного дослідження старіння в кліматичній камері. Оскільки фотоотверднені епокси-акрилатні полімерні композиції можна використовувати як захисні покриття, у тому числі для матеріалів зовнішнього застосування, то було оцінено стійкість даних ВПС до старіння. Прискорені дослідження старіння отриманих зразків ВПС проводили в кліматичній камері, порівнюючи їхню масу до та після проведення експерименту. Зразки ВПС протягом одного місяця перебували у в жорстких умовах: вологість – 98%, температура – 60°С, опромінення УФ-лампою з максимумом інтенсивності випромінювання при 240 нм.

2.3.10. Метод визначення міцності при ударі (тест Гарднера). Оскільки на основі даних ВПС можна формувати покриття, які часто підлягають механічним впливам, то за способом Гарднера (Gardner test method) згідно з ДСТом 4765-73 було визначено міцність покриттів при ударі [127]. Для цього 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, при якому ще не руйнується його поверхня. Покриття наносили на сталеві пластини.

2.3.11. Метод гідростатичного зважування для визначення густини. Метод гідростатичного зважування ґрунтується на законі Архімеда та полягає у визначенні густини твердого тіла за результатами його зважування на повітрі й у середовищі рідини з відомою густиною [128]. Для цього використали ваги Radwag WPS 60/18C:C/2 з вбудованою функцією автоматичного визначення густини та ізооктан як рідину з відомою густиною. Точність вимірювання на повітрі становить 0,0001 г, в середовищі ізооктану – 0,001 г.

Отримані значення густини ВПС порівнювали з теоретичними, розрахованими за правилом адитивності:

$\rho = \rho_1 \varphi_1 + \rho_2 \varphi_2,$

де ρ_1 і ρ_2 – значення густини зразків вихідних сіток, фа $_1$ і ϕ_2 – об'ємна частка кожного з компонентів.

2.3.12. Метод золь-гель аналізу. Метод золь-гель аналізу дозволяє розрахувати розчинну золь-фракцію матеріалу та нерозчинну, тобто заполімеризовану, гель-фракцію, оцінивши таким чином повноту полімеризації сіток. Для цього попередньо зважені зразки ВПС розміром близько 10х10 мм поміщали в пакетики з фільтрівного паперу й екстрагували в апараті 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 золь і ґель-фракції розраховували як середнє арифметичне від значень, отриманих для трьох паралельних проб.

2.3.13. Метод гратчастих надрізів для оцінювання адгезії. Адгезію покриттів до різних поверхонь (сталь, скло, кремній і алюміній) оцінювали за допомогою методу ґратчастих надрізів відповідно до ДСТу 15240-78, за яким на покриту отверднену поверхню зразка ВПС наносили 6 паралельних і 6 перпендикулярних надрізів на відстані 3 мм один від одного [129]. Частка покриття у відсотках, яка не відстала від підкладки, вказує на якість адгезії.

2.3.14. Метод визначення твердості за олівцевою шкалою. Твердість зразків ВПС дослідили методом визначення твердості за олівцевою шкалою (pencil test method) згідно з ASTM D-3363-00 [130]. За цим методом твердість поверхні матеріалу дорівнює твердості останнього олівця у наборі (від м'якшого до твердішого), стержень якого ще не залишає подряпин на поверхні цього матеріалу. Стандартизовану шкалу зростання твердості олівців наведено нижче:

9В-8В-7В-6В-5В-4В-3В-2В-В-НВ-F-H-2H-3H-4H-5H-6H-7H-8H-9H-10H. Для експерименту використовували олівці Koh-I-Noor (Чехія).

РОЗДІЛ З КІНЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ З ФОРМУВАННЯМ ЕПОКСИ-АКРИЛАТНИХ ВПС

3.1. Особливості фотополімеризації епокси-акрилатних систем

Поєднання епоксидної й акрилатної компонентів у складі ВПС дозволяє не лише використовувати найліпші їхні властивості, але й позбутися деяких недоліків, таких як інгібування вільнорадикальної полімеризації акрилату киснем повітря [2]. Відомо, що внаслідок інгібувального впливу кисню акрилати отверднюють у безкисневих умовах, зокрема, в атмосферах інертних газів, у вигляді ламінатів під склом та іншими захисними плівками, переважно поліпропіленовими [50, 131]. Це значно обмежує галузі застосування фотоотверднених акрилатних матеріалів, тому що у деяких випадках, зокрема при виготовленні великих за розмірами об'єктів і зовнішніх захисних покриттів, досить зручно проводити полімеризацію саме на повітрі. Зважаючи на це, важливим стає пошук шляхів зниження інгібувального кисневого впливу [2]. Так, при полімеризації акрилатів у комбінації з іншими мономерами їхня чутливість до інгібувального впливу кисню знижується зі збільшенням вмісту іншої складової. Це пояснюється зростанням в'язкості середовища внаслідок утворення сітки введеного мономера, а отже і його бар'єрних властивостей до дифузії кисню [2, 70, 73, 81]. Зважаючи на це, дослідження впливу природи епоксидної складової на полімеризацію акрилатів при формуванні одночасних ВПС складає не лише теоретичний, але і практичний інтерес, пов'язаний із можливістю полімеризації акрилатних систем на повітрі.

Зразки плівок на основі ВПС формували з різним співвідношенням складових у кисневих і безкисневих умовах. Попередні дослідження показали, що, не зважаючи на наявність епоксидної смоли, епокси-акрилатні композиції з переважною масовою часткою акрилатної складової полімеризуються повільно та після опромінення залишаються недоотвердненими, тому надалі синтезували та досліджували вихідні сітки та ВПС зі співвідношенням епоксидної й акрилатної складових 100/0, 75/25, 50/50 відповідно, отверднення яких проводили у кисневих і безкисневих умовах, а також 0/100 (вихідна акрилатна сітка) – лише у безкисневих.

Фотоініціатор полімеризації акрилатної складової кеталь використовували у кількості 0,5 мас. %, рекомендованій у літературі [132]. Під впливом УФвипромінювання молекула кеталю розпадається на вільні радикали, здатні надалі розкривати подвійні зв'язки, за схемою, наведеною нижче [133].



При опроміненні фотоініціатора полімеризації епоксидних смол ТСГФФС відбувається його фотозбудження та розпад утвореного синґлетного стану як з гомолітичним, так і гетеролітичним розривом [32, 56, 64, 134]. При наявності протонного донора формується сильна неорганічна кислота HPF₆, яка є безпосереднім каталізатором катіонної полімеризації [14, 23, 56, 62, 64, 65, 134]. Кислота реагує з епоксидними групами, протонуючи молекулу епоксиду, до якої приєднуються наступні мономери. Процеси ініціювання та росту ланцюга під час катіонної фотополімеризації показано на схемах на прикладі етиленоксиду та трифенілсульфоній гексафлуорофосфату [12, 37, 62, 82].

$$Ph_{3}S^{+}PF_{6}^{-} \xrightarrow{hn} [Ph_{3}S^{+}PF_{6}^{-}]^{*} \longrightarrow Ph_{2}S^{+}PF_{6}^{-} + Ph^{\bullet} \xrightarrow{RH} Ph_{2}S + R^{\bullet} + Ph^{\bullet} + H^{+}PF_{6}^{-} \\ O = H^{+}H^{+}PF_{6} \longrightarrow H^{-}O = H^{-}O =$$

З огляду на те, що використаний фотоініціатор катіонної полімеризації ТСГФФС при своєму фотолізі окрім катіонних реакційноздатних фрагментів утворює також і радикальні, відповідно маючи змогу одночасно ініціювати полімеризацію як за катіонним, так і за вільнорадикальним механізмом [12, 14, 37, 62, 63, 91, 135], було досліджено можливість використання одного цього фотоініціатора для полімеризації досліджуваних епокси-акрилатних ВПС. Для цього, спираючись на результати методу ІЧ-спектроскопії, порівняли значення ступенів перетворення функційних груп обох компонентів (α , %) у ВПС-ЦА-2 з використанням як одного (4,0 мас. % ТСГФФС), так і двох (4,0 мас. % ТСГФФС; 0,5 мас. % кеталь) фотоініціаторів через 40 хв. опромінення УФ-лампою ДРТ-1000, які наведено у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1.

Ступені перетворення функційних груп компонентів ВПС-ЦА-2 при полімеризації за допомогою різних ініціювальних систем

Ініціювальна	α, %			
система	Подвійні зв'язки	Циклоаліфатичні	Аліфатичні	
eneremu	(田3)	епоксигрупи (ЦАЕГ)	епоксигрупи (АЕГ)	
ΤϹΓΦΦϹ	91,3	89,0	66,9	
ТСГФФС+ кеталь	94,5	75,8	42,0	

Результати дослідження показують, що у системі з одним фотоініціатором ступінь перетворення подвійних зв'язків дещо менший, ніж у системі з двома. Водночає ступінь перетворення епоксигруп, зокрема аліфатичних, у цьому випадку на 15-20% вищий. Це підтверджує не лише можливість, але й необхідність застосування одного ініціатора катіонної полімеризації ТСГФФС для даних епокси-акрилатних ВПС.

Зниження ступеня перетворення епоксидних груп у проведеному експерименті є не зовсім очікуваними, оскільки введення додаткового фотоініціатора вільнорадикальної полімеризації є основою такого ефективного прийому, як катіонна полімеризація, сенсибілізована вільними радикалами (розділ 1.1.3.1), використання якого багатьма дослідниками [43, 67, 74, 77] навпаки зумовлює підвищення швидкості та збільшення повноти фотополімеризації. Проте, необхідно врахувати, що в зазначених працях фотополімеризували окремі епоксидні сполуки, без наявності акрилатної складової, що в даному дослідженні, очевидно, відіграє ключову роль. З огляду на це, такі результати можна пояснити тим, що густозшита акрилатна полімерна сітка, яка швидко формується при використанні додаткового фотоініціатора вільнорадикальної полімеризації, істотно обмежує рухливість епоксидних макрокатіонів і, як наслідок, можливість їхньої зустрічі між собою.

Відомі 3 літературних ланих результати подібних досліджень фотополімеризації епокси-акрилатних композиційних матеріалів з використанням додаткового вільнорадикального фотоініціатора, введеного уже з метою ініціювання вільнорадикальної полімеризації акрилату, а не сенсибілізованої полімеризації епоксиду, є суперечливими. Так, в деяких експериментах [14, 37] було достатньо одного катіонного фотоініціатора, інколи його наявність була не лише доцільною, але й бажаною внаслідок вирівнювання швидкостей обох видів полімеризації й утворення більш гомогенної структури [11]. Натомість в інших працях [38] при фотолізі онієвої солі спостерігали занадто повільне утворення вільних радикалів, що призвело до низької швидкості та повноти вільнорадикальної полімеризації акрилатної складової.

Водночас ТЕГДМ для вихідного використання одного катіонного фотоініціатора ΤCΓΦΦC не бажане. оскільки такі зразки лишаються недоотвердненими, що підтверджують результати екстракції: 99,5% і 66,5% гельфракції при використанні кеталю та ТСГФФС відповідно.

Наступним етапом дослідження було визначення оптимальної концентрації ТСГФФС. Для цього, згідно з рекомендаціями щодо його застосування [64], формували ВПС-ЦА-2 з використанням 3,0, 4,0 і 5,0% фотоініціатора від загальної маси. Спираючись на дані ІЧ-спектроскопії, порівнювали ступені перетворення функційних груп через 40 хв. опромінення УФ-лампою ДРТ-1000 (рис. 3.1).



Рис. 3.1. Залежність конверсії функційних груп від концентрації ТСГФФС:

- 1 подвійних зв'язків;
- 2 циклоаліфатичних епоксигруп;
- 3 аліфатичних епоксигруп.

Результати дослідження показують, що зі зростанням концентрації ТСГФФС ступінь перетворення епоксидних груп збільшується, а подвійних зв'язків – навпаки Погіршення перебігу полімеризації зменшується. V системі 3 високою пов'язують концентрацією ініціатора зазвичай 3 ефектом внутрішнього фільтра [136], згідно з яким активне поглинання світла призводить до швидкого підвищення в'язкості у верхніх шарах, що перешкоджає полімеризації у нижніх. Зростання ступеня перетворення груп в УП-650Т, який на відміну від ТЕГДМ, не зазнає впливу цього ефекту, можна пояснити, врахувавши відмінності між властивостями катіонів і вільних радикалів. Так, утворені у верхніх шарах вільні радикали швидко рекомбінують, а стабільніші катіони встигають дифундувати до нижніх, де фактично беруть участь у темновій полімеризації. Тому встановлено, що оптимальною є така концентрація ініціатора, яка становить 4,00-4,25% (рис. 3.1), оскільки водночас забезпечує досить високий ступінь перетворення акрилатної складової і такий ступінь перетворення епоксидної, який, як показали подальші дослідження, є достатнім для її повного термічного доотверднення протягом 30 хв.

Попередні дослідження показали, що деякі зразки ВПС (зокрема, на основі УП-650Т) були крихкими, тому, щоб знизити їх жорсткість, вводили додаткові компоненти ВПС (УП-650Д, лапроксид 703 та БМА). Вибір таких компонентів обумовлений тим, що УП-650Д характеризується низьким значенням Т_{скл}, лапроксид 703 містить гнучкі етерні фрагменти, а БМА, який при полімеризації може прищеплюватися до ТЕГДМ, внаслідок коротких вільних ланцюгів сприяє збільшенню вільного об'єму та підвищенню молекулярної рухливості.

3.2. Кінетичні дослідження полімеризації епокси-акрилатних ВПС і їхніх вихідних компонентів методами ІЧ-спектроскопії та лазерної інтерферометрії

Дослідження кінетики швидкоплинних процесів фотополімеризації особливо важливе у випадку одночасної полімеризації сумішей мономерів, зокрема при утворенні ВПС, яке відбувається на тлі фазового поділу компонентів, оскільки кінетичні особливості формування – почерговість полімеризації компонентів, зміна в'язкості реакційного середовища та вплив новоутвореної сітки компонента, який полімеризується першим, – визначають структуру та властивості матеріалів [137].

Кінетику формування фотоотверднених одночасних епокси-акрилатних ВПС вивчали методами ІЧ-спектроскопії та лазерної інтерферометрії, переваги й обмеження яких для дослідження таких систем описано в розділі 2.3.2.

3.2.1. Особливості полімеризації ВПС за даними ІЧ-спектроскопії.

3.2.1.1. ІЧ-спектроскопічні дослідження полімеризації з формуванням ВПС під дією штучного УФ-випромінювання.

3.2.1.1.1. Вплив співвідношення компонентів ВПС на полімеризацію УП-650Д. Процес катіонної фотополімеризації аліфатичних епоксидів з гліцидиловими епоксигрупами, як відомо [138], є утрудненим, і

характеризується низькою повнотою та тривалим індукційним періодом. Це викликано тим, що сусідній до епоксигруп 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 псевдо-п'ятичленне кільце, наявність якого підвищує енергію активації розкриття епоксидних груп. Механізм стабілізації оксиранових кілець наведено на схемі на прикладі таутомерних структур УП-650Д за участю епоксигрупи (а) однієї прикладі комплексу та на за участю ДВОХ епоксигруп (б) [138].



Утворення таких структур перешкоджає полімеризації (схематично наведеній нижче), внаслідок якої аліфатичний діепоксид УП-650Д формує сітчастий полімер.



Результати і наших досліджень засвідчили низьку активність гліцидилових епоксидних груп використаної аліфатичної епоксидної смоли УП-650Д під час фотополімеризації. ІЧ-спектр композиції на основі УП-650Д до та після 40 хв. опромінення УФ-лампою наведено на рис. 3.2.



Рис. 3.2. ІЧ-спектри УП-650Д:

1 – до опромінення;

2 – після 40 хв. опромінення.

В наведеному ІЧ-спектрі характеристичною смугою поглинання є смуга деформаційних коливань гліцидилових епоксидних груп з частотою 908-912 см⁻¹, за зміною інтенсивності якої розраховували ступінь перетворення УП-650Д. Інші типи коливань в епоксидному циклі представляють смуга симетричних валентних коливань v_s при 1253 см⁻¹ та асиметричних v_{as} – при 840-850 см⁻¹ [139-141]. Окрім незначного падіння інтенсивності описаних вище смуг коливань епоксигруп при фотополімеризації також зростає інтенсивність смуги поглинання коливань зв'язаних водневими зв'язками v OH груп при 3500 см⁻¹, яка внаслідок зміни типу водневих зв'язків зсувається на 54 см⁻¹ у низькочастотний діапазон спектра. У

діапазоні 1000-1200 см⁻¹ перерозподіляється смуга поглинання етерних груп (v C-O-C), які утворюються при розкритті епоксигруп, а також складна смуга δ CH₂ груп при 1440-1480 см⁻¹ [141]. Смуга поглинання C=O при 1800 см⁻¹ в пропіленкарбонаті зміщується, а її інтенсивність знижується внаслідок випаровування розчинника.

Як внутрішній стандарт використали смугу v_{as} CH₂ груп [141]. Визначений ступінь перетворення епоксидних груп (α, %, рис. 3.3, крива 1) є низьким – лише 24,5 % після 40 хв. опромінення та 27,7% після подальшого термічного доотверднення.



Рис. 3.3. Кінетичні криві перетворення епоксигруп у: 1 – вихідному УП-650Д;

- 2-BПС-А-1;
- 3-ВПС-А-2.

Результати дослідження показують, що ступінь перетворення гліцидилових епоксигруп в УП-650Д, який був низьким також і в інших працях [65, 134], збільшується при полімеризації сумісно з акрилатною складовою. Введення до фототвердної епоксидної композиції 25% та особливо 50% ТЕГДМ істотно підвищує ступінь перетворення епоксидних груп – до 40,5 і 91,1% відповідно.

Водночас ступінь перетворення подвійних зв'язків залишається високим у обох випадках (перевищує 90%).

Зростання ступеня перетворення епоксигруп зі збільшенням вмісту акрилатної складової можна пояснити сенсибілізувальним впливом вільних радикалів на процес катіонної полімеризації, відомий в англомовній літературі як "free radical promoted cationic polymerization" [14]. Фотоініційована ланцюгова peakція за вільнорадикальним механізмом зумовлює розпад ініціатора, квантовий вихід при довжині хвилі 365 нм якого досить низький, і, як наслідок, утворення більшої кількості ініціювальних частинок катіонної природи [75]. Тобто ТЕГДМ виступає не лише активним компонентом системи, але й сенсибілізатором полімеризації аліфатичної епоксидної смоли.

3.2.1.1.2. Кінетичні дослідження полімеризації ВПС на основі УП-650Т. Щоб дослідити формування епокси-акрилатних ВПС-ЦА попередньо було вивчено полімеризацію вихідних ТЕГДМ і УП-650Т, схематичну фотополімеризацію яких з утворенням відповідних сітчастих полімерів представлено нижче.



ІЧ-спектри вихідних компонентів ВПС до та після фотополімеризації подано на рис. 3.4.



Рис. 3.4. ІЧ-спектри вихідних компонентів ВПС-ЦА:

- 1 УП-650Т до опромінення;
- 2 УП-650Т після опромінення;
- 3 ТЕГДМ до опромінення;
- 4 ТЕГДМ після опромінення.

В ІЧ-спектрі вихідної циклоаліфатичної епоксидної смоли УП-650Т (рис. 3.4, крива 1) наявні досить інтенсивні характеристичні смуги коливання двох типів епоксидних груп (смуги деформаційних коливань δ 910 см⁻¹ для епоксигрупи, сполученої з аліфатичною частиною молекули, та δ 803 см⁻¹ для епоксигрупи, конденсованої з циклогексановим фрагментом), а також загальні для обох видів епоксидних груп смуги валентних коливань _s при 1253 см⁻¹ та v _{as} – при 840-850 см⁻¹ [134, 139-141]. Після опромінення композицій УФ-лампою інтенсивність даних смуг знижується, а смуга етерних груп в діапазоні 1000-

1200 см⁻¹ уширюється. Значну напівширину цієї смуги в спеціалізованій літературі [141] пояснюють перекриттям близьких симетричних та асиметричних валентних коливань зв'язків С-О-С, а також – деформаційних С-О зв'язків в угрупованні С-О-Н [112]. При розкритті оксиранових кілець зростає інтенсивність смуги поглинання валентних коливань v ОН при 3490 см⁻¹, зв'язаних водневими зв'язками, смуга зсувається на 40-47 см⁻¹ у низькочастотний діапазон спектра. Водночас перерозподіляється смуга деформаційних коливань СН₂ груп при 1440-1480 см⁻¹, яка є складною внаслідок відмінностей у природі різних метиленових груп епоксиду [141].

Характеристичною смугою у спектрі ТЕГДМ (рис. 3.4, крива 3) є смуга, пов'язана з валентним коливанням подвійних зв'язків v C=C при 1637 см⁻¹, інтенсивність якої при фотополімеризації значно знижується. При полімеризації ТЕГДМ в ІЧ-спектрі також відбуваються й інші зміни, зокрема, максимум інтенсивності смуги валентних коливань зв'язку C=O зміщується з 1719 до 1728 см⁻¹, а дублет смуг деформаційних коливань CH₂ та CH₃ груп при 1300/1319 см⁻¹ заміщується складною смугою з максимумом 1252 см⁻¹ з одночасним зниженням її інтенсивності. Також уширюється смуга деформаційних коливань метильної групи (δ 1454 см⁻¹), зростає інтенсивність слабкої смуги коливань при 3450 см⁻¹, яку в довідковій літературі [142] пов'язують з коливаннями C=O групи, і практично зникає смука C=C з частотою 815 см⁻¹, притаманна крутильним деформаційним коливанням подвійного зв'язку акрилату [48]. В спектрах вихідних як акрилатного, так і епоксидного компонентів перерозподіляється інтенсивність щирокої смуги валентних коливань v CH і CH₂ різних типів у діапазоні 3050-2080 см⁻¹.

На рис. 3.5 наведено ІЧ-спектри ВПС-ЦА-2 до опромінення, після опромінення УФ-лампою та після подальшого доотверднення за підвищеної температури.



Рис. 3.5. ІЧ-спектри ВПС-ЦА-2:

1 -до опромінення;

2 – після опромінення;

3 – після опромінення та термодоотверднення.

В ІЧ-спектрах суміші УП-650Т і ТЕГДМ наявні усі смуги поглинання, притаманні окремим речовинам, характер їх зміни у процесі полімеризації має ті ж самі особливості, що загалом свідчить про перебіг двох незалежних процесів гомополімеризації мономерів з формуванням ВПС, а також про відсутність взаємодії компонентів між собою. Варто зазначити, що аналіз початкової стадії полімеризації епоксидної складової дещо утруднений через накладання смуг поглинання епоксидних груп (803 см⁻¹) і подвійних зв'язків (815 см⁻¹).

Оскільки, як відомо [2, 16, 33, 38, 69], перебігу катіонної полімеризації та постполімеризації сприяє підвищення температури, то УФ-отверднені ВПС ще 30 хв. термодоотверднювали при 80°С. На ІЧ-спектрі такого зразка (рис. 3.5, крива 3) практично зникають сигнали характеристичних смуг, що свідчить про його повне отверднення. Істотне зростання інтенсивності складної смуги етерних

коливань і деяке зниження інтенсивності смуги коливань гідроксигруп зумовлено реакцією між ОН-групами та залишковими епоксидними з утворенням груп С-О-С.

Кінетику полімеризації як вихідних сполук, так і у складі ВПС під дією УФлампи вивчали за зміною відносної інтенсивності характеристичних смуг поглинання – 803 см⁻¹ та 910 см⁻¹ для епоксидних груп УП-650Т і 1637 см⁻¹ для подвійних зв'язків у ТЕГДМ. Залежності ступеня перетворення даних функційних груп від часу у вихідних сполуках наведено на рис. 3.6, а, у ВПС – на рис. 3.6, б.



Отримані результати свідчать про суттєві відмінності у реакційній здатності функційних груп різної природи. Найшвидше вичерпуються подвійні зв'язки акрилатної складової, що узгоджується з літературними даними [2, 38]. Епоксидні групи обох типів реагують дещо повільніше, ніж подвійні зв'язки. Найнижчим ступенем перетворення характеризуються аліфатичні епоксигрупи. Це пов'язано з відмінностями у хімічній природі епоксигруп різних типів – конденсована з циклогексановим кільцем група має більше внутрішнє напруження і, як наслідок, – вищу реакційну здатність [24, 138]. Цікаво, що при появі у структурі молекули епоксиду УП-650Т циклоаліфатичної епоксигрупи (порівняно з УП-650Д) ступінь перетворення аліфатичних епоксигруп знижується. Це можна пояснити швидким утворенням великої кількості вузлів зшивання при розкритті циклоаліфатичної епоксигрупи, які обмежують рухливість гліцидилових фрагментів.

Як видно з рис. 3.6, функційні групи усіх типів у складі епокси-акрилатної ВПС реагують інтенсивніше, ніж у випадку фотополімеризації окремих мономерів. Так, навіть через 70 хв. УФ-опромінення вихідних мономерів не вдається досягти такого ступеня перетворення груп, який виявляють функційні групи компонентів, опромінених в суміші протягом 40 хв. Це пов'язано з сенсибілізувальним впливом вільних радикалів на перебіг катіонної полімеризації, а також солюбілізувальною та пластифікувальною дією другого мономера на полімеризацію першого, яка полягає у зниженні початкової в'язкості реакційного середовища та підвищенні рухливості реагентів [2, 41, 69]. Подібні ефекти спостерігали й інші дослідники, зокрема при введенні акрилатної складовоїгександіолдіакрилату – до епоксидованого поліїзопрену розкриття епоксигруп пришвидшувалося, внаслідок чого вдалося досягти однакової швидкості формування обох сіток [1, 41]. У літературі наводяться й протилежні результати, які полягають у зниженні швидкостей компонентів і зростанні їх енергій активації при полімеризації в суміші, які пояснено зниженням рухливості макроланцюгів внаслідок стеричних і в'язкісних обмежень. Зокрема, 3,4-епоксициклогексилметил-3,4-епоксициклогексилсумісна полімеризація карбоксилату з гександіолдіакрилатом зумовила не лише зростання ступеня перетворення подвійних зв'язків ТЕГДМ, але водночас і зниження ступеня перетворення епоксигруп внаслідок швидкого структурування сітки акрилату [143].

Практично для усіх ІЧ-спектроскопічних досліджень використовували УФлампу ДРТ-1000, проте для ВПС-ЦА-2 дослідили ефективність використання набору УФ-ламп Philips TL2001 8W з нижчою інтенсивністю випромінюваного світла в чотири рази. Для порівняння результатів полімеризації, кінетичні криві перетворення функційних груп компонентів ВПС, отриманих при опроміненні різними УФ-лампами, наведено на рис. 3.7.



Рис. 3.7. Кінетичні криві перетворення функційних груп у ВПС-ЦА-2:

1 – подвійних зв'язків при опроміненні лампою ДРТ-1000;

2 – подвійних зв'язків при опроміненні лампою Philips;

3 – циклоаліфатичних епоксигруп при опроміненні лампою ДРТ-1000;

- 4 циклоаліфатичних епоксигруп при опроміненні лампою Philips;
- 5 аліфатичних епоксигруп при опроміненні лампою ДРТ-1000;
- 6 аліфатичних епоксигруп при опроміненні лампою Philips.

Результати експерименту показали, що при використанні УФ-лампи з нижчою інтенсивністю світла (рис. 3.7, пунктирні лінії) початкова стадія фотополімеризації, особливо за катіонним механізмом, перебігає повільніше, а індукційний період полімеризації епоксидних груп обох типів стає тривалішим, ніж при використанні лампи з вищою інтенсивністю світла (рис. 3.7, суцільні лінії). Проте на завершальному етапі полімеризації ступені перетворення функційних груп у цьому випадку дещо перевищують ті, які забезпечуються при опроміненні лампою ДРТ-1000. Це засвідчує можливість використання обох УФ-ламп для полімеризації даних епокси-акрилатних композицій.

Така поведінка мономерів узгоджується з літературними даними, які показують, що підвищення інтенсивності випромінювання неістотно пришвидшує процес полімеризації [49], оскільки швидкість полімеризації залежить від кореня квадратного з інтенсивності поглинутого випромінювання [16]. Інтенсивність світла впливає лише на початкову стадію полімеризації, потім визначальним фактором
швидкості полімеризації стає дифузія. З огляду на це, отримані результати можна пояснити тим, що швидкий розпад ініціатора при інтенсивнішому опромінені сприяє збільшенню початкової швидкості полімеризації, проте водночас може викликати і передчасне завершення полімеризації внаслідок швидкого вичерпання фотоініціатора та описаного вище (розділ 3.1) ефекту внутрішнього фільтра [16].

Зважаючи на важливість формування фотоотверднених покриттів на основі даних ВПС у кисневих умовах, використовуючи метод ІЧ-спектроскопії, дослідили полімеризацію ВПС-ЦА-2 на поверхні пластини NaCl (а не між пластинами, як раніше). Під час експерименту було виявлено, що в отриманих ІЧ-спектрах вихідної реакційної суміші як з одним, так і з двома ініціаторами, після УФ-опромінення протягом 1 год. майже не відбувалося помітних змін, а сам зразок залишався рідким. Це викликано інгібувальним впливом наявного у повітрі молекулярного кисню на вільнорадикальну полімеризацію [12, 32]. Водночас на основі цієї та інших ВПС вдається формувати вільні плівки на повітрі. Вирішальну роль тут відіграє їхня товщина, тому що при її збільшенні нижні шари композиції з киснем не контактують [38]. Внаслідок цього, у відносно товстому шарі (160 мкм) зразок полімеризується, а у тонкому (технологічно необхідному для проведення ІЧспектроскопічного аналізу) – ні.

3.2.1.1.3. Особливості фотополімеризації ВПС на основі діанових епоксидних смол. З літературних даних відомо, що для катіонної фотополімеризації найчастіше використовують циклоаліфатичні епоксиди, саме для їх отверднення рекомендують такі фотоініціатори як ТСГФФС, оскільки ці епоксиди, на відміну від ароматичних, не містять хромофорів, які при поглинанні УФ-світла, конкурують з ініціаторами [14, 16, 51, 71]. Проте, зважаючи на доступність і широке використання діанових епоксидних смол, було важливо перевірити ефективність використання ТСГФФС для фотополімеризації як діанових епоксидів, так і ВПС на їхній основі.

Для дослідження вибрали такі діанові епоксиди як ЕД-20 і Епікот 828. Утворення епоксидної сітки схематично представлено на прикладі Епікот 828.



ІЧ-спектри діанових епоксидів до та після опромінення подано на рис. 3.8.



Рис. 3.8. ІЧ-спектри діанових епоксидів:

- 1 ЕД-20 до опромінення;
- 2 ЕД-20 після опромінення;
- 3 Епікот 828 до опромінення;
- 4 Епікот 828 після опромінення.

ІЧ-спектри обох діанових епоксидів, як і передбачалося, є досить подібними. Деякі смуги поглинання на спектрі Епікоту 828 є менш інтенсивними, особливо нечіткими є смуги коливань С-О-С груп в діапазоні 1000-1100 см⁻¹ і епоксигруп при 1250 см⁻¹, що, однак, не впливає на можливість кінетичних розрахунків за характеристичною смугою коливань епоксигруп при 916 см⁻¹. До коливань ароматичного кільця належать смуги при 1508, 1580 і 1608 см⁻¹, добре виявлена v_{аs} СН₃ груп, розміщених між бензеновими ядрами при 1460 см⁻¹ [135, 140-142]. Після опромінення інтенсивність смуг коливань епоксигруп знижується, гідроксигруп – зростає, а інтенсивність смуг в діапазоні 1000-1100 см⁻¹ – перерозподіляється. Також знижується інтенсивність поглинання С=О групи пропіленкарбонату.

ІЧ-спектри ВПС на основі діанових епоксидів до, після полімеризації та після термодоотверднення наведено на рис. 3.9 і 3.10 для ЕД-20 та Епікот 828 відповідно.



Рис. 3.9. ІЧ-спектри ВПС-ЕД-2:

- 1 до опромінення;
- 2 після опромінення;
- 3 після опромінення та термодоотверднення.



Рис. 3.10. ІЧ-спектри ВПС-Е-2:

- 1 до опромінення;
- 2 після опромінення;
- 3 після опромінення та термодоотверднення.

З ІЧ-спектрів ВПС на основі обох діанових епоксидних смол видно, що смуги коливання епоксидних груп після опромінення УФ-лампою залишаються ще досить інтенсивними, а після температурного впливу – внаслідок постполімеризації епоксидних макрокатіонів у менш в'язкому середовищі – практично зникають.

Щоб розрахувати ступінь перетворення функційних груп у сполуках, як внутрішній стандарт використали смугу коливання у бензеновому кільці при 1608 см⁻¹. На рис. 3.11 та рис. 3.12 подано кінетичні криві перетворення подвійних зв'язків у ТЕГДМ, епоксидних груп у ЕД-20 та Епікот 828 відповідно при полімеризації вихідних мономерів (рис. 3.11 і 3.12, а) та ВПС з масовим співвідношенням акрилатної й епоксидної складової 50/50 (рис. 3.11 і 3.12, б) під дією штучного УФ-випромінювання.



Рис. 3.11. Кінетичні криві перетворення подвійних зв'язків (1) та епоксигруп (2) при полімеризації: а – вихідних ЕД-20 і ТЕГДМ;

б-ВПС-ЕД-2.



Рис. 3.12. Кінетичні криві перетворення подвійних зв'язків (1) та епоксигруп (2) при полімеризації:

а – вихідних Епікот 828 і ТЕГДМ;

 $\delta - B\Pi C$ -E-2.

Результати дослідження показують, що у складі ВПС акрилатна складова полімеризується дещо краще, тоді як для епоксидних груп обох діанових епоксидних смол існує протилежна закономірність: порівняно з вихідними полімерними сітками ступінь перетворення епоксидних груп у ВПС істотно знижується (з 74,5 до 43,2% і з 54,8 до 42,8% через 40 хв. опромінення для ЕД-20 та відповідно). Це не узгоджується з попередніми результатами Епікот 828 дослідження кінетики формування ВПС на основі циклоаліфатичної (УП-650Т) та, особливо, аліфатичної (УП-650Д) епоксидних смол, полімеризація яких в суміші характеризується більшою повнотою. Сенсибілізувальний вплив акрилатної складової у попередніх випадках пояснювали тим, що одночасна полімеризація акрилату за вільнорадикальним механізмом сприяє розпаду фотоініціатора та утворенню більшої кількості реакційноздатних частинок катіонної природи [67]. Можна припустити, що у випадку аліфатичних і циклоаліфатичних епоксидів з низькою в'язкістю це дійсно відіграє вирішальну роль, тоді як у випадку діанових епоксидних смол з високою в'язкістю переважає просторове обмеження, яке накладає швидко сформована густозшита акрилатна сітка [16].

УФ-опромінені ВПС на основі діанових епоксидних смол ще 30 хв. доотверднювали в термошафі при температурі 80°С, що істотно підвищило ступінь перетворення епоксидних груп обох мономерів: для ЕД-20 з 45,0 % він зріс до 80,9%, а для Епікот 828 з 45,1% – до 88,4% відповідно. Сприятливий вплив температури полягає у зниженні в'язкості та підвищенні молекулярної рухливості епоксидних смол.

3.2.1.1.4. Полімеризація ТЕГДМ у складі ВПС. Порівнюючи кінетичні особливості формування ВПС на основі різних епоксидних смол, також дослідити хімічної цікаво було вплив будови епоксидної складової на полімеризацію акрилатної. Для початку варто зазначити, що цей вплив не особливо помітний – в усіх випадках вільнорадикальна полімеризація акрилату перебігає з дуже високою швидкістю, а його ступінь перетворення залишається високим незалежно від типу використаного епоксидного мономера. Проте, порівнюючи час, протягом якого ступінь перетворення акрилату у складі різних ВПС з однаковим масовим співвідношенням компонентів досягає 60 % (табл. 3.2), все ж таки вдається встановити деякі відмінності.

Епоксидна складова	τ*, хв
_	0,99
УП-650Д	0,71
УП-650Т	0,55
ЕД-20	0,55
Епікот 828	0,54

Вплив хімічної природи епоксиду на перетворення ТЕГДМ у ВПС-2

*- час фіксували при 60%-му перетворенні ТЕГДМ.

З таблиці видно, що найбільшим часом досягнення 60% перетворення характеризується вихідний ТЕГДМ. Полімеризація акрилату у складі усіх досліджених епокси-акрилатних ВПС зумовлює скорочення його тривалості, можливо внаслідок прояву пластифікувальної та солюбілізувальної дії епоксидного мономера, описаного у багатьох джерелах [1, 3, 38, 41, 69]. Час 60% перетворення акрилату у складі ВПС практично співпадає для усіх ВПС, окрім синтезованої на основі аліфатичного епоксиду. Якщо не нехтувати малою кількісною різницею в часі (0,55 і 0,71 хв.), то такі результати є непередбачуваними з огляду на найнижчу в'язкість УП-650Д серед усіх епоксидів і найбільш можливу пластифікувальну дію.

3.2.1.2. IЧ-спектроскопічні дослідження кінетики полімеризації під дією сонячного випромінювання.

3.2.1.2.1. Особливості фотополімеризації ВПС на основі аліфатичних і циклоаліфатичних епоксидів. За допомогою методу ІЧспектроскопії також було досліджено кінетику полімеризації ВПС при дії сонячного світла опівдні влітку за безхмарної погоди (середня інтенсивність випромінювання становила 0,95±0,07 мВт/см², а температура на місці розміщення зразка – 40±5°C). На рис. 3.13 подано кінетичні криві перетворення функційних груп компонентів у ВПС-А-2, а на рис. 3.14 – у ВПС-ЦА-2, синтезованих при опроміненні сонячним світлом, а також – для порівняння – при опроміненні УФ-лампою ДРТ-1000.





- 1 подвійних зв'язків при опроміненні сонячним світлом;
- 2 подвійних зв'язків при опроміненні УФ-лампою;
- 3 епоксигруп при опроміненні сонячним світлом;
- 4 епоксигруп при опроміненні УФ-лампою.





- 1 подвійних зв'язків при опроміненні сонячним світлом;
- 2 подвійних зв'язків при опроміненні УФ-лампою;
- 3 циклоаліфатичних епоксигруп при опроміненні сонячним світлом;
- 4 циклоаліфатичних епоксигруп при опроміненні УФ-лампою;
- 5 аліфатичних епоксигруп при опроміненні сонячним світлом;
- 6 аліфатичних епоксигруп при опроміненні УФ-лампою.

Кінетичні криві показують, що під дією сонячного світла влітку ступені перетворення усіх функційних груп (суцільні криві, рис. 3.13, 3.14) перевищують ті, які були отримані при опроміненні УФ-лампою (пунктирні криві, рис. 3.13, 3.14). Епоксидні групи в УП-650Д взагалі розкриваються повністю. Ступінь перетворення подвійних зв'язків, як завжди, є високим (95,5% у ВПС-А-2 і 98,9% – у ВПС-ЦА-2), проте, навіть при опроміненні сонячним світлом, він не досягає 100%, що можна диспропорціонуванням макрорадикалів обриві пояснити частковим при ланцюга [16]. Цікаво, що при порівнянні вигляду кінетичних кривих помічено закономірності, подібні до тих, які були виявлені в експерименті з УФ-лампами різної інтенсивності. Під дією сонячного світла початкова швидкість полімеризації так само менша, як і під дією лампи з низькою інтенсивністю випромінювання, хоча й не настільки, як у випадку використання УФ-лампи Philips. На завершальному етапі полімеризації ступені перетворення функційних груп при опроміненні сонячним світлом зростають більш помітно, ніж при опроміненні низько інтенсивним штучним УФ-світлом. Окрім причин, описаних при застосуванні УФлампи з нижчою інтенсивністю випромінювання, зростанню ступенів перетворення груп в умовах довкілля додатково сприяють ще й інші фактори. Зокрема, інтенсивне прогрівання зразка сонячними променями внаслідок дії високих літніх температур під час проведення кінетичних досліджень підвищує молекулярну рухливість у процесі катіонної полімеризації [2]. Ще одна причина активізації розкриття епоксидних груп може бути пов'язана з широтою та неперервністю спектра випромінювання сонця, який починається від 300 нм та охоплює максимум поглинання фотоініціатора (310 нм). Хоча деякі дослідники [49] вважають, що ступінь перетворення не залежить від довжини хвилі світла, проте, на нашу думку, це твердження не є правильним, оскільки не враховує те, що кожен фотоініціатор характеризується наявністю індивідуального спектра поглинання з максимумами при певній довжині хвилі випромінювання [31, 48, 77, 144]. Отже, проведені кінетичні дослідження фотополімеризації в умовах довкілля засвідчують ефективність використання сонця як джерела УФ-випромінювання для синтезу даних епокси-акрилатних ВПС, що дозволяє відмовитись від переносних УФпристроїв при формуванні матеріалів на їхній основі.

3.2.1.2.2. Ініційована сонячним світлом фотополімеризація ВПС на основі діанових епоксидних смол. Під дією сонячного світла влітку також було отримано ВПС на основі діанових епоксидних смол. Середня інтенсивність випромінювання під час експерименту становила $1,4\pm0,05$ мВт / см², а температура під сонцем – 44 ± 5 °C. Кінетичні криві перетворення функційних груп, отриманих за допомогою ІЧ-спектроскопії, наведено на рис. 3.15.



Рис. 3.15. Кінетичні криві перетворення у ВПС-ЕД-2 (а) та ВПС-Е-2 (б):

1 – подвійних зв'язків при опроміненні сонячним світлом;

2 – подвійних зв'язків при опроміненні УФ-лампою;

3 – епоксигруп при опроміненні сонячним світлом;

4 – епоксигруп при опроміненні УФ-лампою.

Результати кінетичних досліджень, проведених за допомогою ІЧспектроскопічного методу, засвідчують сприятливий вплив енергії сонячного випромінювання на перебіг полімеризації епокси-акрилатних ВПС і на основі діанових епоксидних смол (ступінь перетворення епоксигруп в середньому зростає на 35% порівняно з тим, якого вдавалося досягти при опроміненні штучним УФвипромінюванням, і становить 78,2 та 82,1% для ВПС-ЕД-2 та ВПС-Е-2 відповідно). Як і для попередньо досліджених ВПС, це явище пояснюється зростанням молекулярної рухливості та підвищенням ефективності фотоініціатора. Проте, цікаво, що у випадку використання діанових епоксидів початкова швидкість полімеризації майже не уповільнюється (лише ледь помітно для подвійних зв'язків у складі ВПС-ЕД-2). Це може бути зумовлено або дещо більшою інтенсивністю сонячного випромінювання порівняно з тією, яку зафіксовано при дослідженні кінетики полімеризації ВПС на основі аліфатичних і циклоаліфатичних епоксидів, або ж більш важливою роллю температури у збільшенні рухливості молекул в'язких діанових епоксидних смол.

3.2.1.2.3. Вплив фотосенсибілізаторів на полімеризацію ВПС в умовах довкілля в різні пори року. На прикладі ВПС-ЦА-2 було показано вплив умов довкілля на формування ВПС в різні пори року. Основні умови фотополімеризації та ступені перетворення відповідних функційних груп компонентів ВПС через 40 хв. опромінення сонячним світлом наведено в табл. 3.3.

Таблиця 3.3.

					α, %	
Пора	Погода	I, м BT/cm^2	t, °C	Подвійні	Циклоаліфатичні	Аліфатичні
року				зв'язки	епоксигрупи	епоксигруп
Літо	Сонячно	0,95 <u>+</u> 0,07	40 <u>+</u> 5	93,8	98,9	80,2
Весна	Сонячно	0,31 <u>+</u> 0,09	13 <u>+</u> 1	92,3	95,1	70,2
Осінь	Хмарно	0,15 <u>+</u> 0,05	21 <u>+</u> 1	90,5	34,3	16,0
Зима	Хмарно	0,05 <u>+</u> 0,01	1	77,7	10,0	16,0

Результати полімеризації ВПС-ЦА-2 в різні пори року

Як показано в таблиці, ефективність перебігу фотополімеризації при опроміненні зразків сонячним світлом істотно залежить від умов довкілля. Як і передбачалося, найбільшою повнотою характеризується полімеризація під дією світла високої інтенсивності за високої температури. Порівнюючи ступені перетворення функційних груп за сонячної але досить прохолодної погоди (навесні) та хмарної але досить теплої погоди (восени), можна зробити висновок, що переважний вплив на повноту фотополімеризації має все ж таки інтенсивність сонячного УФ-випромінювання, хоча підвищення температури довкілля теж має важливе значення. Внаслідок температурної чутливості катіонної полімеризації ефективність тверднення епоксидної складової більше залежить від погодних умов, ніж акрилатної, оскільки ступінь полімеризації ТЕГДМ залишається високим навіть при формуванні ВПС взимку. Через 40 хв. опромінення взимку для полімеризації епоксидної складової ще триває індукційний період, а низький ступінь перетворення епоксигруп, як буде показано далі на рис. 3.16, ще зростатиме. Проте, занадто низька початкова швидкість та довготривалість індукційного періоду полімеризації за катіонним механізмом можуть негативно вплинути на експлуатаційні властивості готових виробів. Тому, при отвердненні композицій у прохолоднішу погоду, при якій зникає сприятливий температурний вплив сонячного випромінювання на катіонну фотополімеризацію, і у хмарну погоду, при якій знижується інтенсивність природного УФ-випромінювання, проблема підвищення ступенів постає перетворення при фотополімеризації, ініційованій сонячним світлом. Цю проблему можна вирішити, додаючи реакційної системи певну кількість ДО фотосенсибілізатора, би підвищив чутливість ініціатора УФякий ло випромінювання певної довжини хвилі [1, 38].

Одним із найбільш поширених фотосенсибілізаторів катіонної полімеризації є ізопропіл-9Н-тіоксантен-9-он (ІТК), який ефективніше, ніж онієві фотоініціатори, поглинає світло в інтервалі 350-400 нм, де розташовані максимуми випромінювання як сонця, так і ртутної УФ-лампи [38]. Катіон, який безпосередньо ініціює реакцію фотополімеризації, утворюється внаслідок окисно-відновної реакції між ІТК і ТСГФФС. В даному випадку має місце катіонна полімеризація, сенсибілізована вільними радикалами, утворення яких відбувається з відривом атома Гідрогену. Крім того, вільні радикали, утворені при фотопізі ІТК, схематично наведеному нижче, здатні водночас ініціювати і фотополімеризацію за вільнорадикальним механізмом [38, 69].



Кінетичні дослідження фотополімеризації епокси-акрилатних композицій під дією сонячного світла було проведено за хмарної погоди взимку (I=0,05±0,01 мВт/см², t=+1°C) на прикладі системи ВПС-ЦА-2 як з введенням ITK, так і без нього. Отримані кінетичні криві наведено на рис. 3.16.



Рис. 3.16. Кінетичні криві перетворення у ВПС-ЦА-2:

- 1 подвійних зв'язків з введенням ІТК;
- 2 подвійних зв'язків;
- 3 циклоаліфатичних епоксигруп з введенням ІТК;
- 4 циклоаліфатичних епоксигруп;
- 5 аліфатичних епоксигруп з введенням ІТК;
- 6 аліфатичних епоксигруп.

Результати дослідження показують, що реакція полімеризації також відбувається і взимку, хоча й з нижчою швидкістю (кінетичні криві виходять на

плато набагато пізніше, ніж при полімеризації влітку). Введення ІТК істотно підвищує кінцевий ступінь перетворення функційних груп, особливо епоксидних (на 8,4 та 15,0% для циклоаліфатичних і аліфатичних епоксигруп відповідно). При введенні фотосенсибілізатора ступінь перетворення подвійних зв'язків через 150 хв. складає 93,6%, аліфатичних епоксигруп – 64,4%, а циклоаліфатичних епоксигруп – 95,2%, що практично відповідає результатам, отриманим при опроміненні УФлампою протягом 40 хв., та доводить ефективність використання сонячного світла при наявності такого сенсибілізатора як ІТК навіть взимку.

В даній роботі як фотосенсибілізатор також використовували N-вінілкарбазол (HBK), який забезпечує фотосенсибілізацію електронного переносу та, як засвідчують літературні джерела [75, 77, 145] додатково підвищує швидкість і повноту полімеризації епоксидів, оскільки сам активно полімеризується за катіонним механізмом.

НВК виявляє слабкі основні властивості внаслідок делокалізації неподіленої пари електронів Нітрогену в ароматичній системі. Як показано на схемі на прикладі двох резонансних структур, атом Нітрогену гетероциклічної системи здатен стабілізувати катіони, що визначає здатність НВК до катіонної фотополімеризації [75].



При поглинанні УФ-світла відбувається фотозбудження молекули НВК і її взаємодія з молекулою ініціатора з утворенням ексиплексу, який забезпечує передачу електрона та формування катіон-радикалу карбазолу та радикалу трифенілсульфонію. Швидка рекомбінація вільних радикалів запобігає зворотному електронному переносу, що показано на схемі нижче [75, 145].



Відомо також, що НВК здатен генерувати і вільні радикали, частина з яких може полімеризуватися за вільнорадикальним механізмом, а частина – окиснюватися ініціатором з утворенням катіонів. Ці катіони можуть ініціювати розкриття епоксидних кілець або полімеризацію НВК за катіонним механізмом, що показано на схемах [75, 77].



Додаткова кількість катіонів і вільних радикалів, окрім тих, які були утворені при фотолізі ініціатора, повинна пришвидшити як катіонну полімеризацію епоксидної складової, так і вільнорадикальну акрилатної [75]. Тому, на прикладі композиції ВПС-ЦА-2 було досліджено кінетику формування ВПС під дією сонячного світла при використанні фотосенсибілізатора НВК. Кінетику полімеризації досліджували восени за досить високих температур (t=21±1°C), але у

хмарну погоду (I=0,15±0,05 мВт/см²) при введенні 2% НВК. Паралельно досліджували кінетику фотополімеризації композицій без вмісту НВК. ІЧ-спектр ВПС-ЦА-2 з введенням 2% НВК до та після полімеризації наведено на рис. 3.17.



Рис. 3.17. ІЧ-спектри ВПС-ЦА-2+2%НВК:

- 1 до опромінення;
- 2 після опромінення.

З рис. 3.17 видно, що після опромінення зразка сонячним світлом в ІЧ-спектрі залишається низько інтенсивна складна смуга при 1637 см⁻¹, утворена внаслідок перекриття смуги коливання подвійних зв'язків ТЕГДМ зі смугою поглинання вінілових груп НВК [75]. Зважаючи на це, для обох типів подвійних зв'язків визначали зміну сумарного ступеня перетворення (хоча й внеском наявності подвійних зв'язків НВК можна знехтувати), яку, разом зі зміною ступеня перетворення епоксидних груп, наведено на рис. 3.18.

З графіка видно, що при опроміненні епокси-акрилатних композицій у хмарну погоду восени без вмісту фотосенсибілізатора (пунктирні лінії, рис. 3.18) протягом 1 години полімеризація ТЕГДМ все одно перебігає досить інтенсивно, а кінцевий

ступінь перетворення подвійних зв'язків становить 90,0%. Водночас полімеризація епоксигруп обох типів характеризується низькою швидкістю, наявністю тривалого індукційного періоду та низькими значеннями кінцевих ступенів перетворення: 19,0% для аліфатичних і 37,7% циклоаліфатичних епоксигруп.



Рис. 3.18. Кінетичні криві перетворення у ВПС-ЦА-2:

- 1 подвійних зв'язків з введенням НВК;
- 2 подвійних зв'язків;
- 3 циклоаліфатичних епоксигруп з введенням НВК;
- 4 циклоаліфатичних епоксигруп;
- 5 аліфатичних епоксигруп з введенням НВК;
- 6 аліфатичних епоксигруп.

Проте, результати фотополімеризації епоксигруп вдається істотно поліпшити, додаючи НВК. Так, у системі з його використанням (суцільні лінії, рис. 3.18) ступінь перетворення зростає до 66,5 і 92,5% для аліфатичних і циклоаліфатичних епоксигруп відповідно (в середньому на 50%), тривалість індукційного періоду фотополімеризації знижується, а її швидкість зростає.

Не зважаючи на те, що НВК може пришвидшувати полімеризацію за вільнорадикальним механізмом, водночас утворюючи і вільні радикали, ступені

перетворення подвійних зв'язків як у випадку полімеризації з використанням НВК, так і без нього є практично однаковими. Це може бути пов'язано з низьким йонізаційним потенціалом НВК-радикалу та майже повним його окисненням з утворенням реакційноздатних частинок катіонної природи [77].

3.2.2. Аналіз початкової фази полімеризації композицій за даними лазерної інтерферометрії. Кінетику полімеризації досліджували також методом лазерної інтерферометрії, використання якого для аналізу даних систем обґрунтовано в розділі 2.3.2. Для дослідження вибрали ВПС-ЦА-2, ВПС-А-2, ВПС-ЕД-2, а також їхні вихідні полімерні сітки. Показово, що одержані криві самописця, за якими проводили кінетичні розрахунки, характеризуються низькими частотою й інтенсивністю піків. Це пояснюється низькою абсолютною величиною усадки епоксивмісних фототвердних композицій [33], зміна якої є ще менш помітною у тонкому шарі, необхідному для проведення експерименту.

Кінетичні криві ступеня полімеризації (Р) для систем на основі епоксидів УП-650Т, УП-650Д й ЕД-20 наведено на рис. 3.19, 3.20 і 3.21 відповідно.



Рис. 3.19. Кінетичні криві полімеризації, отримані методом лазерної інтерферометрії для:

- 1-ТЕГДМ;
- 2-УП-650Т;
- 3-ВПС-ЦА-2.



Рис. 3.20. Кінетичні криві полімеризації, отримані методом лазерної інтерферометрії для:

1 – УП-650Д;

2-ВПС-А-2.



Рис. 3.21. Кінетичні криві полімеризації, отримані методом лазерної інтерферометрії для:

- 1-ЕД-20;
- 2-ВПС-ЕД-2.

Результати досліджень за допомогою лазерної інтерферометрії показують, що вивчені системи характеризуються різним часом тверднення (таблиця 3.4).

Таблиця 3.4.

Час тверднення^{*}, хв Склад композиції ТЕГДМ 0.9 УП-650Т 1.3 ВПС-ЦА-2 3.0 УП-650Д 29.2 **ВПС-А-2** 1.9 ЕД-20 3,4 ВПС-ЕД-2 9.3

Час тверднення композицій за даними лазерної інтерферометрії

* – час досягнення сталого об'єму системи при полімеризації.

За результатами лазерної інтерферометрії підтверджено, що найшвидше твердне ТЕГДМ (менше 1 хв.), а найповільніше – аліфатичний епоксид УП-650Д (майже 30 хв.). Також досить великою тривалістю тверднення характеризується ВПС-ЕД-2, у якій, як показали описані вище ІЧ-спектроскопічні дослідження, полімеризація діанової епоксидної складової у складі ВПС є утрудненою. Результати дослідження полімеризації ТЕГДМ, які через її дуже високу швидкість є обмеженими при застосуванні методу ІЧ-спектроскопії в режимі імпульсного опромінення, показують відсутність індукційного періоду полімеризації.

Порівнюючи результати методів ІЧ-спектроскопії та лазерної інтерферометрії, встановлено, що співвідносити значення ступенів перетворення функційних груп, отриманих за допомогою цих методів, доцільно лише на початковій стадії полімеризації. Час тверднення, визначений за даними методу лазерної інтерферометрії, можна порівняти з часом початкового етапу полімеризації, якому відповідає ділянка найбільш швидкого перетворення на кінетичних кривих, отриманих за допомогою ІЧ-спектроскопії. 3.2.3. Визначення швидкості реакції полімеризації та її константи. Кількісні кінетичні параметри полімеризації, зокрема константу та початкову швидкість, визначали для ВПС-ЦА-2, у якій можна прослідкувати закономірності перетворення трьох типів функційних груп. Диференційні кінетичні криві ступенів перетворення груп даної композиції, опроміненої УФ-лампою ДРТ-1000, наведено на рис. 3.22.



Рис. 3.22. Диференційні кінетичні криві полімеризації композиції ВПС-ЦА-2, отриманої при опроміненніУФ-лампою ДРТ-1000:

- 1 подвійних зв'язків;
- 2 циклоаліфатичних епоксигруп;
- 3 аліфатичних епоксигруп.

Отримані диференційні криві вказують на те, що при опроміненні УФ-лампою високої інтенсивності в даному режимі час найвищої швидкості перетворення, якому відповідає максимум кривої, вдається зафіксувати лише для циклоаліфатичних епоксигруп (60 с). Зважаючи на це, надалі кінетичні параметри фотополімеризації визначали для композицій, опромінених через менші проміжки часу УФ-лампою Philips нижчої інтенсивності. Відповідні диференційні кінетичні криві подано на рис. 3.23.



Рис. 3.23. Диференційні кінетичні криві полімеризації композиції ВПС-ЦА-2, отримані при опроміненні УФ-лампою Philips:

- 1 подвійних зв'язків;
- 2 циклоаліфатичних епоксигруп;
- 3 аліфатичних епоксигруп.

З наведених диференційних кінетичних кривих можна визначити, що за даних умов опромінення час максимальної швидкості перетворення подвійних зв'язків складає 40 с, а епоксигруп обох типів – 420 с (7 хв.), що вказує на те, що під час фотополімеризації останні характеризуються тривалішим індукційним періодом, ніж подвійні зв'язки акрилатної складової.

Щоб визначити швидкість і константу швидкості реакції полімеризації необхідно знати її порядок. Відомо, що вільнорадикальна полімеризація акрилатів описується кінетичним рівнянням першого порядку [48, 82]. Проте, щодо порядку реакції катіонної полімеризації епоксидів у літературі однозначної інформації немає. Так, за деякими джерелами, реакція описується рівнянням першого порядку [146-148], а за іншими – другого [85]. Це питання є суперечливим внаслідок недостатньо повного вивчення механізму катіонної полімеризації епоксидів. Зокрема, якщо

активний центр епоксиду має карбонієву природу, то реакція відбувається за механізмом мономолекулярного нуклеофільного заміщення S_N1 (перший порядок реакції), а якщо – оксонієву, то за механізмом бімолекулярного нуклеофільного заміщення S_N2 (другий порядок реакції) [115, 146].

Зважаючи на наявну невизначеність, порядок реакції полімеризації за катіонним механізмом було визначено графічно. Графіки, за якими визначали порядок реакції, наведено на прикладі циклоаліфатичних епоксигруп композиції ВПС-ЦА-2 на рис. 3.24 а і б для першого та другого порядку реакцій відповідно.



Рис. 3.24. Графіки для визначення порядку реакції циклоаліфатичних епоксигруп у ВПС-ЦА-2: а – для першого порядку; б – для другого порядку.

З наведених графіків зрозуміло, що реакції розкриття епоксидних груп у досліджуваних системах ліпше описуються кінетичним рівнянням другого порядку, що узгоджується з результатами, отриманими при вивченні подібних систем в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України [85].

Як видно з наведених раніше кінетичних залежностей (рис. 3.7, 3.19), ступінь перетворення подвійних зв'язків зростає дуже стрімко, тому внаслідок швидкого формування акрилатної полімерної сітки вдалося проаналізувати лише початкову ділянку кінетичної кривої. Для цієї ділянки, враховуючи перший порядок реакції за

вільнорадикальним механізмом, розрахували значення початкової швидкості полімеризації (υ_0) та її константи (k_0 , c⁻¹). Початкову швидкість фотополімеризації знаходили графічним способом в межах початкової лінійної ділянки кінетичної кривої за формулою $\upsilon_0 = k_0 c$, де c – концентрація мономера (моль/л), а k_0 – константа початкової швидкості полімеризації, яка дорівнює танґенсу кута нахилу прямолінійної ділянки залежності $ln\alpha - \tau$.

Для реакцій другого порядку за участю епоксидних груп константи полімеризації (k, л·моль⁻¹·c⁻¹) визначали за танґенсом кута нахилу прямої на графіку залежності $\alpha/(1-\alpha)$ від часу. Поточне значення швидкостей обох реакцій полімеризації розраховували за рівнянням $\upsilon = kc^2$. Зміну швидкості катіонної полімеризації циклоаліфатичних і аліфатичних епоксигруп в часі наведено на рис. 3.25, а та б відповідно.



Рис. 3.25. Зміна швидкості полімеризації епоксигруп у ВПС-ЦА-2: а – циклоаліфатичних; б – аліфатичних.

Результати кінетичних досліджень вказують на те, що швидкість полімеризації поступово знижується зі зменшенням концентрації мономера. У таблиці 3.5 наведено кінетичні параметри за усіма функційними групами (для порівняння для епоксигруп вказано початкове максимальне значення швидкості полімеризації).

Функційні групи	k	v_0 , моль $\cdot \pi^{-1} \cdot c^{-1}$		
Подвійні зв'язки	0,3668	0,726		
Циклоаліфатичні епоксигрупи	0,0026	0,0057		
Аліфатичні епоксигрупи	0,0012	0,0026		

Кінетичні параметри полімеризації ВПС-ЦА-2

Визначені значення констант швидкості полімеризації (табл. 3.5) добре узгоджуються з раніше отриманими результатами, за якими найшвидше розкриваються подвійні зв'язки, а найповільніше – аліфатичні епоксигрупи. Проміжне положення при цьому займають циклоаліфатичні епоксидні групи, які, як уже було зазначено раніше, відрізняються від аліфатичних вищою реакційною здатністю.

3.3. Визначення повноти полімеризації за ґель-фракцією зразків ВПС

Гель-фракція – це одна з найважливіших характеристик полімерів і полімерних матеріалів, яка характеризує повноту їх отверднення. Для отриманих зразків ВПС гель-фракцію (%) розраховано за результатами екстракції в ацетоні та представлено у таблиці 3.6.

Таблиця 3.6

Склад ВПС	Безкис	сневі умови	Кисневі умови	
	УФ-лампа	Сонячне світло	УФ-лампа	Сонячне світло
ТЕГДМ	99,45	99,16	_	_
ВПС-ЦА-1	99,42	99,40	97,08	100
ВПС-ЦА-2	98,50	97,39	90,70	85,22
УП-650Т	100	100	100	100

Гель-фракція зразків ВПС

Продовж. 1	табл.	3.6
------------	-------	-----

ВПС-А-1	94,97	94,48	95,92	96,25
ВПС-А-2	94,80	93,89	96,33	92,34
УП-650Д	95,06	95,41	95,16	95,45
ВПС-ЕД-1	88,39	96,94	91,0	95,92
ВПС-ЕД-2	95,08	96,40	75,68	93,59
ЕД-20	92,99	94,48	92,78	94,57
ВПС-Е-1	96,02	95,51	96,38	94,77
ВПС-Е-2	96,16	95,08	79,21	94,06
Епікот 828	97,19	97,23	97,20	97,13

Як видно з табл. 3.6, загалом отримано високий вміст ґель-фракції зразків ВПС і вихідних полімерних сіток, що вказує на значний ступінь перетворення функційних груп у сполуках. Результати проведеного експерименту показують, що акрилатвмісні BIIC, отримані кисневих умовах, зразки y здебільшого характеризуються нижчою тель-фракцією порівняно з отриманими у безкисневих умовах, що зумовлено інгібувальним впливом кисню повітря на вільнорадикальну полімеризацію. Винятком є ВПС на основі УП-650Д, для яких ґель-фракція зразків з різними співвідношеннями компонентів незалежно від умов формування є високою. Водночас найнижчим вмістом ґель-фракції характеризуються отверднені УФлампою в кисневих умовах композиції на основі діанових епоксидних смол ВПС-ЕД-2 та ВПС-Е-2. Варто зазначити, що низький вміст ґель-фракції істотно зростає для таких само зразків, але отверднених сонячним світлом.

Порівнюючи результати гель-фракції з результатами, отриманими за допомогою ІЧ-спектроскопії, виявлено, що вміст гель-фракції перевищує відповідні значення кінцевих ступенів перетворення, розрахованих для окремих функційних груп у складі ВПС. Це може вказувати на наявність фізичної взаємодії – водневих зв'язків або вузлових переплетень між обома полімерними сітками [149]. Повноту отверднення оцінили і для ВПС з введенням додаткових компонентів, введених з метою зниження жорсткості крихких зразків ВПС-ЦА (табл. 3.7).

Таблиця 3.7

Гель-фракція %	Склад ВПС			
	ВПС-ЦА-2	ВПС-ЦА-Б	ВПС-ЦА-Л	ВПС-ЦА-А
Безкисневі умови	98,50	96,13	93,52	95,23
Кисневі умови	90,70	87,03	84,72	85,33

Гель-фракція зразків з наявністю модифікаторів

Введення до складу ВПС додаткових компонентів призводить до незначного підвищення золь-фракції в усіх випадках.

Розглянуті в даному розділі кінетичні особливості фотополімеризації, при якій формуються епокси-акрилатні ВПС, показують, що наявність епоксидної складової в усіх випадках сприятливо впливає на перебіг вільнорадикальної полімеризації, оскільки знижує вплив інгібувального впливу повітря та забезпечує можливість отримання акрилатвмісних зразків ВПС не лише у безкисневих, але і в кисневих умовах формування. Водночас паралельна реакція полімеризації акрилатної складової може як активізувати (у випадку аліфатичного та циклоаліфатичного епоксидів), так і пригнічувати (у випадку діанових епоксидів) процеси полімеризації іншої складової. Особливо відчутним цей вплив є при утворенні ВПС на основі аліфатичного епоксиду УП-650Д, ступінь перетворення епоксигруп якого зростає від 24,5% при полімеризації вихідного епоксиду до 91,1% при введенні 50% ТЕГДМ. Такий сенсибілізувальний вплив, спричинений наявністю акрилатних вільних радикалів, в літературі не описаний. Відомий лише солюбілізувальний вплив акрилату, при якому ступінь перетворення епоксигруп зростає внаслідок зниження в'язкості реакційної системи [1, 3, 38, 41, 69], проте у даному випадку він не проявляється, оскільки в'язкість УП-650Д є нижчою від в'язкості ТЕГДМ.

Цікаво, що сенсибілізована вільними радикалами катіонна полімеризація, яку використовуючи фотоініціатори переважно здійснюють. вільнорадикальної полімеризації [43], в межах даного дослідження має місце лише при використанні акрилату вільних радикалів. введенні як джерела а при лодаткового вільнорадикального фотоініціатора навпаки відбувається пригнічення катіонної полімеризації. Тому для отримання даних епокси-акрилатних ВПС доцільно використовувати один фотоініціатор катіонної полімеризації ТСГФФ у кількості 4,0-4,25%, який утворює два типи реакційноздатних частинок. Таку розбіжність із описаними в літературі результатами успішного використання вільнорадикальних ініціаторів для підвищення ефективності катіонної фотополімеризації можна пояснити наявністю у даних системах акрилату, який при введенні додаткового ініціатора швидко структурується, обмежуючи полімеризацію епоксидів.

3a даними кінетичних досліджень виявлено, що вищими швидкістю полімеризації та кінцевим ступенем перетворення, а також відсутністю індукційного періоду (що було підтверджено за результатами лазерної інтерферометрії) характеризується акрилатна складова. Ступінь перетворення епоксигруп можна істотно підвищити, термодоотвердивши УФ-опромінені зразки за підвищених температур. Сприятливий температурний вплив на перебіг катіонної полімеризації особливо відчутний при фотополімеризації ВПС під дією сонячного світла влітку (при температурі 30-50°С). Так, кінцеві ступені перетворення усіх типів ВПС, опромінених сонячним світлом влітку, перевищують такі для ВПС, опромінених УФ-лампою (для ВПС-ЦА-2, наприклад, вони становлять 93,8, 98,9 і 80,2% порівняно з 91,3, 89,0 і 66,9% через 40 хв. опромінення для подвійних зв'язків, циклоаліфатичних та аліфатичних груп відповідно). Невисока початкова швидкість полімеризації, як і у випадку з використанням УФ-лампи нижчої інтенсивності, також сприяє повнішому кінцевому отвердненню зразків ВПС. В межах даного розділу було також показано можливість фотоотверднювати ВПС в умовах довкілля в різні пори року. В прохолоднішу погоду для поліпшення перебігу полімеризації ефективним є використання таких фотосенсибілізаторів як ІТК та НВК.

РОЗДІЛ 4. ФАЗОВА МОРФОЛОГІЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ УФ-ОТВЕРДНЕНИХ ЕПОКСИ-АКРИЛАТНИХ ВПС

4.1. Фазова морфологія епокси-акрилатних ВПС

Важливим експериментальним дисертаційної роботи було завланням дослідити фазову морфологію ВПС. Такий особливий інтерес викликаний тим, що з одного боку, внаслідок термодинамічної несумісності більшості полімерних пар ВПС потенційно схильні до фазового поділу, а з другого – в умовах швидкої одночасної полімеризації їхні складові зазвичай частково або повністю суміщаються (вимушена сумісність). Зважаючи на це, фазова морфологія ВПС є не лише важливою, але й непередбачуваною характеристикою ВПС, яка визначає їхні властивості [73, 150-153]. Оскільки дані ВПС можуть бути призначені для формування зовнішніх захисних покриттів, тому для них було важливо дослідити такі властивості. твердість. термічна стійкість, як ударна та алгезія. світлопропускання та старіння.

Головним критерієм термодинамічної сумісності компонентів є від'ємне значення вільної енергії Гіббса, проте на практиці зручніше оцінювати її за допомогою опосередкованих ознак, основними з яких, як відомо, є оптична прозорість зразків і наявність однієї $T_{скл}$, яка розміщена між такими для вихідних компонентів [4]. Аналіз фазової морфології полімерних систем рекомендують починати з методу світлової мікроскопії, а потім використовувати інші [154].

4.1.1. Морфологія епокси-акрилатних ВПС за даними світлової та сканувальної електронної мікроскопії. Використовуючи метод світлової мікроскопії, у досліджуваних зразках ВПС і вихідних полімерних сіток наявність будь-яких фазових неоднорідностей не зафіксовано. Такі результати найчастіше спостерігаються для однофазових систем. Проте, відсутність ознак фазової гетерогенності за даними світлової мікроскопії також можлива і для фазовоподілених систем у двох випадках: у системах з близькими значеннями показників заломлення вихідних компонентів суміші або у системах з розмірами фазових неоднорідностей менше довжини хвилі видимого світла (\approx 500 нм). Тому для акрилатного й епоксидних мономерів, а також для рідких епокси-акрилатних композицій різного складу за допомогою рефрактометра визначили показники заломлення n_D^{20} (табл. 4.1).

Таблиця 4.1

Склад композиції	n_D^{20}
ТЕГДМ	1,46354
УП-650Т	1,49055
ТЕГДМ/УП-650Т=50/50	1,48255
ТЕГДМ/УП-650Т=50/50 (5% НВК)	1,48390
ТЕГДМ/УП-650Т=50/50 (7% НВК)	1,4890
ТЕГДМ/УП-650Т=50/50 (10% НВК)	1,49715
ТЕГДМ/УП-650Т/УП-650Д=50/25/25	1,47522
УП-650Д	1,48815
ТЕГДМ/УП-650Д=50/50	1,47517
ЕД-20	1,58061
ТЕГДМ/ЕД-20=50/50	1,52457
Епікот 828	1,56761
ТЕГДМ/Епікот 828=50/50	1,51557

Показники заломлення композицій

Результати рефрактометричного аналізу показують, що найнижчий показник заломлення має ТЕГДМ, а найвищий – діанова епоксидна смола ЕД-20, що відповідає літературним даним [155]. Показники заломлення сумішей займають проміжні положення між такими для вихідних компонентів. Виявлено, що введення НВК значно підвищує n_D²⁰, що може бути корисним при виготовленні оптично-

прозорих матеріалів. Показники заломлення ТЕГДМ і ЕД-20, а також ТЕГДМ і Епікот 828 істотно відрізняються, тому щонайменше для ВПС на основі діанових епоксидів такі результати досліджень за допомогою світлової мікроскопії пояснити близькістю показників заломлення не можна. Натомість можливе формування однофазних систем або ж двофазних з малими розмірами фаз.

За допомогою СЕМ отримано цифрові зображення зламів зразків ВПС-ЦА-2, отверднених у кисневих і безкисневих умовах, із введенням НВК, а також полімерних сіток вихідних компонентів (рис. 4.1).



Рис. 4.1. Цифрові зображення зламів зразків:

- 1 УП-650Т;
- 2-ТЕГДМ;
- 3 ВПС-ЦА-2 (б/к);
- 4 ВПС-ЦА-2 (к.);
- 5 ВПС-ЦА-2+НВК (б/к).

На отриманих мікрофотографіях видно продовгуваті сколи, дрібні округлі частинки плівки, відломлені поблизу цих сколів, та деякі нерівності поверхні, тоді як неоднорідності структури відсутні. Це можна пояснити або відсутністю фазового поділу або замалими для реєстрації за допомогою розділювальної здатності даного мікроскопу розмірами таких фазових неоднорідностей. Іншою причиною може бути однакова швидкість травлення складових ВПС, внаслідок чого фази не відрізняються між собою за контрастністю.

4.1.2. В'язкопружні властивості та фазова морфологія ВПС. Для детальнішого дослідження особливостей фазової морфології, а також в'язкопружних властивостей ВПС використовували метод ДМА. Спочатку було проаналізовано температурні залежності Е' ВПС на основі УП-650Т і УП-650Д.



Рис. 4.2. Температурні залежності Е' для вихідних компонентів і ВПС:

- 1 ТЕГДМ;
- 2 УП-650Т;
- 3-УП-650Д;
- 4 ВПС-ЦА-2 б/к;
- 5 ВПС-ЦА-2 б/к (сонячне світло);
- 6 ВПС-ЦА-2 к.;
- 7 ВПС-ЦА-2 к. (сонячне світло);
- 8-ВПС-А-2 б/к;
- 9-ВПС-А-2 к.;
- 10 ВПС-ЦА-1 б/к;
- 11 ВПС-ЦА-1 к.

З наведених на рисунках температурних залежностей в'язкопружних функцій витікає, що полімерна сітка циклоаліфатичного епоксиду характеризується вищими значеннями Е' порівняно із сіткою аліфатичного. Для ТЕГДМ залежність Е' значно відрізняється від такої для епоксидів як за значеннями, так і за формою кривої. Результати дослідження ВПС за допомогою ДМА свідчать про те, що значення Е' для зразків, отриманих у безкисневих умовах, є вищими, ніж для тих, які отримані у кисневих. Це свідчить про вищий рівень міжмолекулярної взаємодії у першому випадку та ліпші механічні властивості таких зразків внаслідок більшої повноти отверднення акрилату, а отже і нижчої дефектності сіток, що корелює з результатами екстракції. Водночас зразки ВПС, отверднені сонячним світлом, мають вищі значення Е', ніж отверднені УФ-лампою, що також пояснюється зростанням глибини полімеризації, але вже внаслідок епоксигруп. Для ВПС на основі УП-650Д показники Е' є вищими при більшому вмісті епоксидної складової.

На рис. 4.3 подано графіки залежності Е' від температури для ВПС на основі діанових епоксидних смол і полімерних сіток вихідних епоксидів.



Рис. 4.3. Температурні залежності Е' для:

- 1-ЕД-20;
- 2 Епікот 828;
- 3-ВПС-ЕД-2 б/к;
- 4-ВПС-ЕД-2 к.;
- 5 ВПС-Е-2 б/к;
- 6-ВПС-Е-2 к.

Внаслідок подібності хімічної структури ЕД-20 та Епікот 828 температурні залежності Е' у випадку використання різних епоксидних смол є дуже близькими. Так само як і зразки на основі аліфатичних і циклоаліфатичних епоксидів, ВПС на основі діанових, отримані у кисневих умовах, характеризуються набагато нижчими показниками Е' у склоподібному стані. В'язкопружна поведінка ВПС-ЕД-2 к. (рис. 4.3, крива 4) добре ілюструє процес її термічного доотверднення в діапазоні близько 150°С, який проявляється у зростанні Е'.

Т_{скл}, яка є одним з фундаментальних параметрів полімерних матеріалів, в тому числі і ВПС, може бути визначена і за даними ДМА [30, 118, 121]. Значення Т_{скл} визначали за розташуванням максимума tgδ на температурній шкалі, температурні залежності якого для вихідних сіток наведено на рис. 4.4.



Рис. 4.4. Температурні залежності tgб для:

- 1 ТЕГДМ;
- 2 УП-650Т;
- 3-УП-650Д;
- 4-ЕД-20;
- 5 Епікот 828.

Значення $T_{c\kappa\pi}$, визначене за наведеними залежностями tgδ-T, виявилося найнижчим для аліфатичної епоксидної сітки УП-650Д (50°С), на основі якої формуються гнучкі плівки, а найвищим (177°С) – для сітки ТЕГДМ, плівки на основі якої є найбільш жорсткими. Значення $T_{c\kappa\pi}$ сіток вихідних діанових епоксидних смол дуже близькі та становлять 102 та 100°С для ЕД-20 та Епікот 828 відповідно. Значення $T_{c\kappa\pi}$ сітчастого полімеру на основі УП-650Т становить 119°С. Наявність невиразного додаткового максимуму при 80°С на температурній залежності tgδ сітки вихідного УП-650Т можна пояснити наявністю двох типів епоксигруп у структурі молекули – аліфатичної та циклоаліфатичної, – які виявляють різну молекулярну рухливість. Слід зауважити, що найвищим значенням tgδ серед усіх досліджених зразків характеризується релаксаційний перехід полімерної сітки вихідного УП-650Д (рис. 4.4, крива 3).

Температурні залежності tgδ для ВПС-2, отриманих під дією штучного УФвипромінювання у кисневих і безкисневих умовах, наведено на рис. 4.5.



Рис. 4.5. Температурні залежності tgб для:

- 1 ВПС-ЦА-2 б/к;
- 2-ВПС-ЦА-2 к.;
- 3-ВПС-А-2 б/к;
- 4 ВПС-А-2 к.;
- 5 ВПС-ЕД-2 б/к;
- 6-ВПС-ЕД-2 к.;
- 7 ВПС-Е-2 б/к;
- 8-ВПС-Е-2 к.

Значення Т_{скл} ВПС займають проміжне положення між Т_{скл} вихідних компонентів, що свідчить про зближення Т_{скл} обох складових внаслідок їхнього суміщення при одночасній фотополімеризації [11]. Для ВПС на основі УП-650Д характерна наявність дуже широкого складного релаксаційного максимуму на

усьому проміжку між Т_{скл} обох компонентів, водночас найвужчий максимум притаманний ВПС на основі діанових епоксидів. Температурні залежності tgδ ВПС-А (криві 3, 4) істотно відрізняються від інших ВПС та являють собою суперпозицію трьох температурних переходів, які відповідають вихідним компонентам і міжфазовій області, утвореній внаслідок їхнього часткового суміщення. На залежності 🔯 -Т ВПС-А-2, отриманій у кисневих умовах, температурний перехід акрилату проявляється слабко. Можна припустити, що в умовах інгібування киснем вільнорадикальна полімеризація уповільнюється, виникає індукційний період, внаслідок чого формується дефектна акрилатна сітка. Усі інші ВПС, отримані у безкисневих умовах, є однофазовими, оскільки характеризуються наявністю одного релаксаційного переходу, а ВПС на основі діанових епоксидів, отримані у кисневих, є фазовоподіленими слабкосегрегованими системами, на що вказує наявність невеликого додаткового максимуму tgo [37]. Причини такої відмінності у фазовій морфології можуть бути пов'язані з кінетичними особливостями формування ВПС за різних умов. Так, у безкисневих умовах при одночасній швидкій полімеризації складових виникає вимушена сумісність, зумовлена різким зростанням в'язкості системи, яке запобігає фазовому поділу [96]. Натомість у кисневих умовах, коли полімеризація ТЕГДМ, швидше за все, є уповільненою, встигає відбутися незавершений фазовий поділ.

Отримані Т_{скл} співставили з отриманими за рівнянням Фокса [156]:

$$\frac{1}{T_{cKR}} = \frac{\omega_1}{T_{cKR1}^0} + \frac{\omega_2}{T_{cKR2}^0},$$

де ω_1 і ω_2 – масові частки полімерів 1 і 2 відповідно, $T^0_{c\kappa\pi 1}$ і $T^o_{c\kappa\pi 2}$ – температури склування індивідуальних компонентів 1 і 2.

Практичні та теоретично розраховані за рівнянням Фокса значення T_{скл} ВПС зі співвідношенням компонентів 50/50, які характеризуються наявністю одного релаксаційного переходу, наведено у таблиці 4.2.
Склад ВПС	Експериментальна Т _{скл} , °С	Розрахована Т _{скл} , °С
УП-650Т	119	_
ЕД-20	102	_
Епікот 828	100	_
ТЕГДМ	177	_
ВПС-ЦА-2	138	141
ВПС-ЕД-2	125	129
ВПС-Е-2	120	125

Температура склування ВПС і сіток вихідних компонентів

Теоретичні значення $T_{c\kappa\pi}$ є дуже близькими до експериментальних, різниця між ними складає 3-5°С (табл. 4.2), що є ознакою сумісності компонентів у даних ВПС [157]. Оскільки вклад доменів з розмірами менше 5-10 нм на теплофізичні характеристики мікрофазоворозділеної системи є непомітним, то наявність однієї $T_{c\kappa\pi}$ може свідчити про сумісність компонентів на цьому масштабному рівні [158].

Наступним етапом роботи було дослідження в'язкопружних властивостей ВПС-ЦА з використанням додаткових компонентів. Температурні залежності Е' і tgб при використанні БМА, лапроксиду 703 та УП-650Д наведено на рис. 4.6, а, б і в.



Рис. 4.6. Температурні залежності Е' і tgб для:

- а ВПС-ЦА-А; б – ВПС-ЦА-Л;
- в ВПС-ЦА-Б.

На температурних залежностях t§ ВПС-ЦА-А (рис. 4.6, а) спостерігається наявність широкого релаксаційного максимуму від 50 до майже 150°С з максимумом при 100°С. Його появу можна пояснити зближенням і накладанням температурних переходів усіх компонентів ВПС. Введення ж лапроксиду 703 (рис. 4.6, б) та БМА (рис. 4.6, в) викликає появу чітких додаткових максимумів – високотемпературного при 161°С для ВПС-ЦА-Б та низькотемпературного при 30°С для ВПС-ЦА-Л. В обох випадках це вказує на наявність фазової сегрегації.

З точки зору практичного використання даних матеріалів як захисних покриттів важливо було проаналізувати вплив умов довкілля на в'язкопружні властивості ВПС, отриманих під дією сонячного УФ-випромінювання. Для цього за допомогою методу ДМА дослідили ВПС-ЦА-2, сформовані як у сонячну погоду влітку за високих температур (I=0,54±0,03 мВт/см²; t=37,5±0,5°C) у кисневих і безкисневих умовах, так і в хмарну погоду взимку (I=0,16±0,03 мВт/см²; t=6±2°C) як без, так і з термодоотвердненням зразка та введенням фотосенсибілізатора ITK.



Рис. 4.7. Температурні залежності tgб для ВПС-ЦА-2:

- 1 б/к (влітку); 2 – к. (влітку);
- 3 б/к (взимку);
- 4 6/к (взимку) + t, 80° C;
- 5 б/к (взимку) + 0,5% ITК.

Результати дослідження показують, що найнижчим значенням $T_{cкл}$ характеризується зразок, синтезований взимку (119°С). При термодоотвердненні та використанні фотосенсибілізатора $T_{cкл}$ зростає до 125 і 131°С відповідно. Значення $T_{cкл}$ зразків ВПС, отриманих влітку (150°С) суттєво перевищує як попередні показники, так і ті, що були визначені для зразків, опромінених УФ-лампою (138°С). Це свідчить про те, що значення $T_{cкл}$ корелює зі ступенем отверднення ВПС.

Важливі результати отримано при використанні іншого фотосенсибілізатора – НВК, тому його вплив на фазову морфологію ВПС було детально досліджено і на рис. 4.8 показано для ВПС на основі УП-650Т з різним співвідношенням складових.



Рис. 4.8. Температурні залежності tgб для НВК-вмісних ВПС:

- 1 ТЕГДМ;
- 2-ВПС-ЦА-1;
- 3-ВПС-ЦА-2;
- 4-ВПС-ЦА-3;
- 5 УП-650Т.

З графіків видно, що для ВПС, які містять НВК, на температурній залежності tg δ н аявні два чітких максимуми в системі зі співвідношенням акрилатної й епоксидної складових 50/50 (ВПС-ЦА-2 б/к). Водночас значення Т_{скл} обох компонентів зсуваються у бік більш високих температур, що проявляється у незначному підвищенні крихкості зразків ВПС, що, швидше за все, пов'язано з підвищенням ступенів перетворення епоксигруп. При аналізі результатів ІЧ-спектроскопії було також показано, що введення НВК до складу ВПС-ЦА-2 істотно

пришвидшує полімеризацію епоксидної складової. Здавалося б, що зростання швидкості полімеризації повинно сприяти суміщенню складових ВПС, проте, аналізуючи паралельні процеси полімеризації та фазового поділу, можна стверджувати, що зростання швидкості полімеризації має неоднозначний вплив на останній з них. Так, з одного боку, висока швидкість, як уже було зазначено, зумовлює зростання в'язкості середовища, утруднюючи фазовий поділ. Однак, з другого боку, зі зростанням швидкості полімеризації швидше виникає і несумісність високомолекулярних складових системи, відповідні мономери яких у вихідній реакційній суміші були сумісними, що зумовлює швидший фазовий поділ системи. Таким чином введення НВК може порушувати той «кінетичний баланс», який забезпечував утворення однофазної морфології, та викликати фазовий поділ.

Ще одна причина такої поведінки ВПС-ЦА-2 зі вмістом НВК може бути пов'язана не з кінетичними особливостями формування ВПС, а зі зміною хімічної структури її складових. Так, НВК, який більш схильний до полімеризації за катіонним, ніж за вільнорадикальним механізмом, може утворювати кополімер з епоксидною складовою, щоправда з низьким вмістом сенсибілізатора. Сформована внаслідок цього модифікована епоксидна сітка з вбудованими масивними фрагментами НВК, яку наведено на схемі нижче, ймовірно, є менш сумісною з сіткою ТЕГДМ, ніж сітка вихідного УП-650Т, що зумовлює фазовий поділ системи.



4.1.3. Ефективна густина зшивання фотоотверднених ВПС. Щоб визначити ефективну густину зшивання ВПС (далі – густину зшивання), спочатку виміряли густину зразків ВПС на їхній основір(<u>+</u>0,0005, г/см³) способом гідростатистичного зважування. Результати вимірювання наведено в таблиці 4.3. *Таблиця 4.3*

Склал ВПС	Безкис	сневі умови	Кисневі умови		
Chilling DITC	УФ-лампа	Сонячне світло	УФ-лампа	Сонячне світло	
ТЕГДМ	1,2414	1,2407	_	_	
ВПС-ЦА-1	1,2640	1,2522	1,2419	1,2198	
ВПС-ЦА-2	1,2518	1,2654	1,2375	1,2230	
УП-650Т	1,2872	1,2721	_	_	
ВПС-А-1	1,2203	1,2141	1,2287	1,2077	
ВПС-А-2	1,2342	1,2140	1,2291	1,2013	
УП-650Д	1,1966	1,1915	_	_	
ВПС-ЕД-1	1,2254	1,215	1,2255	1,1965	
ВПС-ЕД-2	1,2380	1,2447	1,2086	1,2079	
ЕД-20	1,2278	1,2107	_	_	
ВПС-Е-1	1,2191	1,1954	1,2135	1,2084	
ВПС-Е-2	1,2244	1,2025	1,1641	1,168	
Епікот 828	1,2148	1,1918	_	_	

Густина зразків ВПС

З таблиці видно, що найбільшу густину має вихідна полімерна сітка циклоаліфатичного епоксиду УП-650Т, а найменшу – аліфатичного УП-650Д. Густина зразків ВПС, отриманих у безкисневих умовах, займає проміжне положення між густиною вихідних акрилатної та відповідної епоксидної полімерних сіток. Різниця між густиною зразків ВПС, отриманих при опроміненні штучним і природним УФ-випромінюванням (без спостерігання чіткої залежності) не настільки суттєва, як така різниця для зразків, сформованих у кисневих і безкисневих умовах при значному вмісті ТЕГДМ. Для ВПС на основі УП-650Д ця різниця найменша, що узгоджується з показниками ґель-фракції, а для Епікот 828 – найбільша.

Також важливо було порівняти експериментальні значення густини зразків ВПС із значеннями, розрахованими за правилом адитивності. Для цього було визначено залежності густини зразків ВПС, отриманих у безкисневих умовах, від їхнього складу (рис. 4.9).



Рис. 4.9. Залежність густини ВПС від їхнього складу:

- 1 ВПС-ЦА; 2 – ВПС-А;
- 3-ВПС-ЕД;
- 4-ВПС-Е.

Отримані залежності вказують на те, що для ВПС на основі діанових епоксидних смол експериментально отримані значення густини (позначені точками) фактично збігаються з адитивними (представленими у вигляді пунктирних кривих). Для ВПС на основі циклоаліфатичного епоксиду УП-650Т практична густина знижується порівняно з теоретичною, а на основі аліфатичного епоксиду УП-650Д – навпаки зростає.

У випадку трифункційного епоксиду УП-650Т це може бути зумовлено наявністю просторових перешкод виникненню міжмолекулярних водневих зв'язків та інших фізичних взаємодій між функційними групами двох густо зшитих сіток акрилатної та епоксидної складової. Водночас результати вимірювання густини ВПС на основі УП-650Д можна пояснити хорошим змішуванням вихідних мономерів (внаслідок близьких значень густини рідких епоксидного й акрилатного мономерів) і високою гнучкістю полімеру на основі аліфатичного діепоксиду, яка може зумовити їх щільне укладання при структуруванні сітки.

Такі особливості структури ВПС-А корелюють з результатами вимірювання гель-фракції зразків ВПС (розділ 3.1) і тривалості полімеризації ТЕГДМ (розділ 3.2.1.1.4). Зокрема, системи на основі УП-650Д, на відміну від інших систем, характеризуються високими показниками гель-фракції незалежно від складу та способу утворення ВПС. Також у ВПС-А час, протягом якого ступінь перетворення акрилату досягає 60 %, є дещо вищим, ніж у ВПС на основі інших епоксидів. Враховуючи результати вимірювання густини, це можна пояснити формуванням щільної структури ВПС з низькою часткою вільного об'єму, що перешкоджає полімеризації ТЕГДМ і дифузії кисню в композицію.

Використовуючи значення E_{Be} та густини зразків ВПС, для деяких ВПС і сіток вихідних компонентів розрахували молекулярну масу ланцюгів між вузлами зшивання ($M_{c}\pm5$, табл. 4.4), яка є важливим структурним параметром сітчастих полімерів [155]. В таблиці також наведено значення E_{Be} та $T_{c\kappa\pi}$ ВПС (при наявності додаткових максимумів на кривій tg δ – декількох значень $T_{c\kappa\pi}$).

Таблиця 4.4

Склад ВПС	M _c	М _с (теор.)	р, г/см ³	Е _{ве} , МПа	Т _{скл} , °С
ТЕГДМ	240	286	1,2414	88,69	177
УП-650Т	240	270	1,2872	121,90	119
ВПС-ЦА-2 б/к	280	278	1,2518	62,00	138
ВПС-ЦА-2 к.	300	278	1,2375	47,00	145
УП-650Д	440	254	1,1966	13,99	50
ВПС-А-2 б/к	380	270	1,2342	26,61	50; 100
ВПС-А-2 к.	320	270	1,2291	40,63	50; 100; 138
ЕД-20	720	400	1,2278	8,69	102
ВПС-ЕД-2 б/к	420	343	1,2380	19,59	125
ВПС-ЕД-2 к.	500	343	1,2086	13,87	122; 157
Епікот 828	850	340	1,2148	3,16	100
ВПС-Е-2 б/к	620	313	1,2244	10,80	120
ВПС-Е-2 к.	380	313	1,1641	20,61	120; 172

Значення густини ВПС та основних параметрів, визначених за допомогою ДМА

Найменшою M_c характеризуються сітки, які мають найвищу густину, а саме УП-650Т та ТЕГДМ. Ці вихідні полімерні сітки характеризуються нижчими значеннями M_c порівняно з теоретично розрахованими, що свідчить про наявність у структурі сіток окрім ковалентних хімічних зв'язків ще й додаткових фізичних. Для ВПС-ЦА-2 (б/к) теоретичне та практичне значення M_c є однаковими, в решті випадків експериментально отримані значення M_c є вищими, а найбільша різниця притаманна вихідним сіткам УП-650Д та діанових епоксидних смол. Для даних епоксидних сіток такі результати є закономірними, оскільки пояснюються недостатньо високими значеннями ступеня перетворення епоксигруп при їхній полімеризації (розділ 3.2.1.1.1 і 3.2.1.1.3). Сітки діанових епоксидів водночас мають і найбільші абсолютні значення M_c , що узгоджується з літературними даними [16, 155]. Значення M_c ВПС переважно займають проміжне положення між такими для відповідних вихідних сіток. При цьому чіткої залежності між значеннями M_c для ВПС, отриманих у кисневих і безкисневих умовах, не спостерігали.

Для ВПС-ЦА-2, отверднених сонячним світлом, оцінили вплив умов формування на густину зшивання зразків. Значення M_c розрахували для ВПС, синтезованих у кисневих і безкисневих умовах за високої температури на сонці влітку, у безкисневих умовах у хмарну погоду взимку як з введенням сенсибілізатора ІТК, так і без нього, а також з подальшим термодоотвердненням зразка (табл. 4.5).

Таблиця 4.5

Умови формування	M _c	р, г/см ³	Т _{скл} ,°С
УФ-лампа, б/к	280	1,2518	138
УФ-лампа, к.	300	1,2375	145
Сонячне світло влітку, б/к,	280	1,2654	150
Сонячне світло влітку, к.	290	1,2230	143
Сонячне світло взимку, б/к	460	1,2341	119
Сонячне світло взимку, б/к, +t	350	1,2603	125
Сонячне світло взимку, б/к, +0,5% ІТК	390	1,2078	131

Значення густини, М_с і Т_{скл} ВПС-ЦА-2, опромінених сонячним світлом

Як видно з таблиці, для зразків ВПС, синтезованих при опроміненні штучним і природним УФ-випромінюванням, різниця у густині зшивання незначна, а для ВПС, синтезованої взимку, густина та Т_{скл} є набагато меншими, а M_c – більшою. Ця різниця між ВПС, сформованими взимку та влітку, однак, зменшується при використанні ІТК або термодоотвердненні зразків ВПС.

На густину та ефективну густину зшивання зразків ВПС було оцінено також вплив введення до їхнього складу додаткових компонентів (табл. 4.6).

	•							
Спосіб		Склад ВПС						
формування	ВПС-Ц	ĮA-2	ВПС-Ц	А-Б	ВПС-	ЦА-Л	ВПС-	ЦА-А
фор <i>ту 20</i> 1111	ρ	M _c						
б/к	1,2518	280	1,2328	330	1,2272	330	1,2256	317
К.	1,2375	300	1,1532	390	1,1909	350	1,2226	280

Вплив додаткових компонентів ВПС на густину та молекулярну масу між вузлами зшивання ВПС на основі УП-650Т

Виявлено, що введення модифікаторів знижує густину зразків ВПС, особливо синтезованих у кисневих умовах. Найбільше густина знизилася при полімеризації з введенням БМА в атмосфері повітря. Густина зшивання усіх ВПС (окрім ВПС-ЦА-А, синтезованої у безкисневих умовах) також знижується.

Отже, результати дослідження фазової морфології показують, що в даних умовах залежно від хімічної будови використаного епоксиду й умов формування утворюються як однофазні, так і фазовоподілені фототвердні одночасні епоксиакрилатні ВПС. Так, ВПС-А є фазовоподіленими, ВПС-ЦА – однофазовими, а ВПС-ЕД та ВПС-Е – однофазовими лише при синтезі у безкисневих умовах. Теоретичні (за рівнянням Фокса) й експериментальні значення Т_{скл} практично збігаються.

4.2. Адгезійні властивості фотоотверднених епокси-акрилатних ВПС

На прикладі ВПС-ЦА-2 та ВПС-А-2 досліджено адгезію до кремнієвих пластин, яка є стовідсотковою. Це важливо при визначенні можливості використання покриттів на основі даних ВПС для захисту елементів сонячних батарей, виготовлених з кремнію. Для цих та усіх інших зразків ВПС досліджували також адгезію до таких підкладок, як алюмінієва фольга, сталь і скло. Результати визначення адгезії за методом ґратчастих надрізів наведено у таблиці 4.7.

Адгезія покриттів на основі ВПС, отверднених штучним УФ-

Склад ВПС	По	внота адгезії	, %
Склад БПС	Алюміній	Сталь	Скло
УП-650Т	99,9	100	100
ВПС-ЦА-1	99,9	100	100
ВПС-ЦА-2	100	100	100
ВПС-ЦА-Б	99,5	100	100
ВПС-ЦА-Л	99,7	97,4	82,7
ВПС-ЦА-А	100	100	100
УП-650Д	99,9	100	100
ВПС-А-1	100	100	100
ВПС-А-2	100	98,0	100
ЕД-20	100	100	100
ВПС-ЕД-1	100	100	100
ВПС-ЕД-2	100	99,9	100
Епікот 828	100	100	100
ВПС-Е-1	100	100	100
ВПС-ЕД-2	100	98,7	100

випромінюванням

Показано, що усі зразки ВПС характеризуються високими показниками адгезії, особливо до скляної поверхні. Після зберігання надрізаних зразків ВПС якість адгезії практично не змінювалась, вона погіршилася лише для покриття на основі ВПС з введенням лапроксиду 703. Виявлено, що композиції з високим вмістом ТЕГДМ виявляють дещо гіршу адгезію порівняно з іншими, тому, зважаючи на підвищення ґель-фракції таких зразків при отвердненні сонячним світлом за безхмарної погоди влітку (розділ 3.1), доцільно було перевірити, чи змінюється в таких умовах і адгезія (табл. 4.8).

Таблиця 4.8

Силал ВПС	Повнота адгезії, %			
Склад БПС	Алюміній	Сталь	Скло	
ВПС-ЦА-2	100	100	100	
ВПС-ЦА-А	100	100	100	
ВПС-А-2	100	100	100	
ВПС-ЕД-2	100	100	100	
ВПС-Е-2	100	100	100	

Адгезія покриттів на основі ВПС, отверднених сонячним світлом

Результати дослідження показують, що після отверднення в природних умовах усі покриття характеризуються відмінною адгезією. Невелику різницю між адгезією зразків ВПС з високим вмістом ТЕГДМ, отриманих в різних умовах (табл. 4.7 і 4.8), можна пояснити неповним його отвердненням (внаслідок кисневого впливу) при опроміненні УФ-лампою та повнішим (внаслідок сприятливої дії температури та широкого робочого діапазону фотоініціатора) – при опроміненні сонячним світлом.

4.3. Світлопропускання плівок на основі епокси-акрилатних ВПС

Усі отримані плівки на основі епокси-акрилатних ВПС, незалежно від умов отверднення та фазової морфології, є оптично прозорими, що підтверджують дані з дослідження світлопропускання плівок на основі ВПС (рис. 4.10). Отримані спектри світлопропускання плівок незалежно від складу й умов формування ВПС засвідчують досить високу оптичну прозорість зразків ВПС – коефіцієнти світлопропускання становлять ≥ 92% у видимій ділянці спектра електромагнітних коливань з довжиною хвилі від 400 нм.



Рис. 4.10. Спектри світлопропускання

- 1 ВПС-Е-2;
- 2-ВПС-ЦА-2;
- 3 BПС-A-2.

Такі результати узгоджуються з тим, що складові композицій мають близькі значення показників заломлення, які становлять $n_d \approx 1,5$, що властиво для більшості прозорих у видимому діапазоні полімерів. Більше того, вихідні мономери добре змішуються в рідкому стані, а в отвердненому ВПС на їхній основі переважно є однофазовими. Відсутність фазового поділу підвищує світлопропускання, оскільки при наявності в середовищі неоднорідностей світло змінює напрям – розсіюється, і найбільше – коли розміри неоднорідностей співпадають з довжиною світла [112].

4.4. Механічні характеристики одночасних епокси-акрилатних ВПС

Щоб дослідити міцнісні характеристики ВПС, використовували методи визначення твердості за олівцевою шкалою та міцності покриттів при ударі.

4.4.1. Твердість зразків на основі епокси-акрилатних ВПС. Результати визначення твердості за олівцевою шкалою для плівок на основі ВПС різного складу, отриманих під дією штучного та природного УФ-випромінювання влітку як у кисневих, так і безкисневих умовах подано на рис. 4.11 та 4.12.



Рис. 4.11. Твердість ВПС-ЦА (а), ВПС-А (б):

- 1 опромінених УФ-лампою, б/к;
- 2 опромінених УФ-лампою, к.;
- 3 опромінених сонячним світлом, б/к;
- 4 опромінених сонячним світлом, к.



Рис. 4.12. Твердість ВПС-ЕД (а) та ВПС-Е (б):

1 – опромінених УФ-лампою, б/к;

2 - опромінених УФ-лампою, к.;

3 – опромінених сонячним світлом, б/к;

4 – опромінених сонячним світлом, к.

Показники твердості, визначені для зразків, опромінених лампою та сонячним світлом за інших однакових умов майже збігаються, що також підтверджує

ефективність УФ-випромінювання використання сония як джерела лля полімеризації даних систем. Водночас значно відрізняються показники твердості зразків, отверднених за кисневих і безкисневих умов. Це зумовлено інгібувальним впливом кисню на полімеризацію ТЕГДМ за вільнорадикальним механізмом [38]. Зі збільшенням кількості акрилатної складової твердість зразків ВПС, отриманих у кисневих умовах, знижується (твердість вихідного ТЕГДМ, який не полімеризується взагалі, дорівнює нулю – рис. 4.11, 4.12). Підвищення вмісту епоксидної складової, яка у даному випадку виступає бар'єром для дифузії кисню повітря до фототвердної системи, уможливлює перебіг вільнорадикальної полімеризації акрилатів у кисневих умовах [159]. Серед використаних епоксидів найвищою твердістю характеризується УП-650Т, а найнижчою – УП-650Д, проте властивості ВПС на основі Епікот 828 найбільш залежать від реакційних умов, тоді як ВПС на основі УП-650Д – найменш. Така поведінка ВПС на основі аліфатичного епоксиду корелює з особливостями, виявленими під час визначення екстракції (табл. 3.6) та вимірювання густини (рис. 4.9), згідно з якими практичне значення густини ВПС перевищує теоретичне внаслідок формування щільної структури.

Результати вимірювання твердості ВПС-ЦА зі вмістом модифікаторів наведено у таблиці 4.9.

Таблиця 4.9

Умови	Склад ВПС				
формування	ВПС-ЦА-2	ВПС-ЦА-Б	ВПС-ЦА-Л	ВПС-ЦА-А	
б/к	7H	5H	5H	6Н	
К.	3Н	3B	3Н	3Н	

Вплив модифікаторів на твердість зразків ВПС

Внаслідок введення модифікаторів твердість ВПС знижується, особливо для зразків, отриманих у кисневих умовах, зокрема при використанні УП-650Д вона знижується найменше, а при використанні БМА – найбільше.

4.4.2. Ударостійкість покриттів на основі епокси-акрилатних ВПС. Значення прямої та зворотної міцності при ударі для покриттів на основі ВПС на сталевих пластинах, отверднених УФ-лампою, наведено у табл. 4.10.

Таблиця 4.10

Силал ВПС	Ударост	ійкість, см
Склад БПС	Пряма	Зворотна
УП-650Т	1,5	0,5
ВПС-ЦА-1	2	1
ВПС-ЦА-2	15	7,5
ВПС-ЦА-Б	40	7
ВПС-ЦА-Л	30	8
ВПС-ЦА-А	33	4
УП-650Д	>50	>50
ВПС-А-1	>50	>50
ВПС-А-2	>50	20
ЕД-20	4	0,5
ВПС-ЕД-1	9	4
ВПС-ЕД-2	24	4
Епікот 828	2	1,5
ВПС-Е-1	3,5	1
ВПС-Е-2	20	4

Ударостійкість покриттів на основі ВПС, отверднених УФ-лампою

Для усіх зразків ВПС значення прямої міцності при ударі перевищує значення зворотної. Найвищу ударостійкість виявляють покриття на основі УП-650Д, ударостійкість інших епоксидів вдається поліпшити при додаванні акрилатної складової. Слід зазначити, що найвища міцність при ударі сітки вихідного аліфатичного епоксиду відповідає найбільшому максимальному значенню коефіцієнта механічних втрат, визначеному за допомогою методу ДМА (tg δ =1,1, рис. 4.4, крива 3). ВПС на основі УП-650Д (у тому числі й з використанням його як додаткового компонента ВПС-ЦА), так як і вихідна полімерна сітка, виявляють високу ударостійкість, що також корелює з даними, отриманими за допомогою ДМА. Зокрема, температурні залежності tg δ таких ВПС характеризуються наявністю дуже широких піків (рис. 4.6 в і рис. 4.5, криві 3 та 4), що є ознакою хороших демпферних властивостей матеріалів. Водночас необхідно зазначити, що обернено пропорційна залежність існує між значеннями ударостійкості та твердості полімерних зразків. Так, вихідна сітка УП-650Д характеризується найвищою ударостійкістю і найменшою твердістю, а вихідна сітка УП-650Т з найменшою ударостійкістю має найвищу твердість. З таблиці 4.10 видно, що ударостійкість ВПС з вмістом додаткових компонентів істотно поліпшується порівняно з ВПС-ЦА-2.

Важливо також було визначити ударостійкість покриттів, отриманих для деяких ВПС при опроміненні сонячним світлом (табл. 4.11).

Таблиця 4.11

Склад ВПС	Ударостійкість, см			
	Пряма	Зворотна		
ВПС-ЦА-2	17	1,5		
ВПС-ЦА-А	40	2		
ВПС-А-2	>50	12		
ВПС-ЕД-2	12	2		
ВПС-Е-2	18	2		

Ударостійкість покриттів, отверднених сонячним світлом

При полімеризації ВПС сонячним світлом ударна стійкість дещо зростає або знижується порівняно з такою для ВПС, отверднених УФ-лампою, тому за відсутності певної тенденції можна вважати ударостійкість такою, що неістотно залежить від типу джерела УФ-випромінювання.

4.5.Стійкість зразків ВПС до деструкції

4.5.1. Стійкість ВПС до термоокиснювальної деструкції. Стійкість зразків ВПС до термоокиснювальної деструкції досліджено за допомогою ТГА та наведено у вигляді кривих інтегральної (w, %) та диференційної втрати маси (dw/dT, %) для вихідних полімерних сіток ТЕГДМ, УП-650Т, УП-650Д й Епікот 828 на рис. 4.13.



Рис. 4.13. Криві втрати маси для вихідних полімерних сіток:

- а ТЕГДМ; б – УП-650Т;
- в УП-650Д;
- г Епікот 828.

На кривих диференційної втрати маси усіх вихідних полімерних сіток наявні два піки, які відповідають двом основним стадіям з максимальними швидкостями втрати маси. На рис. 4.14 наведено криві втрати маси для ВПС на основі досліджених вихідних компонентів з однаковими масовими співвідношеннями. Більшість зразків отримано без доступу кисню, а ВПС на основі УП-650Т – у кисневих і безкисневих умовах.



Рис. 4.14. Криві втрати маси для ВПС:

а – ВПС-ЦА-2; б – ВПС-ЦА-2 (к.); в – ВПС-А-2; г – ВПС-Е-2. Майже усі досліджені ВПС, як і вихідні полімерні сітки, характеризуються двома основними стадіями реакції термоокиснювальної деструкції, окрім ВПС-ЦА-2 (б/к), яка характеризується трьома стадіями. На диференційній кривій втрати маси ВПС-ЦА-2 (к.) також існує прихований пік з максимумом при 293 К, що вказує на подібність між реакціями термоокиснювальної деструкції для ВПС однакового складу, отриманих в різних умовах.

Початкові незначні втрати маси за температури близько 200°С пов'язані з деструкцією золь-фракції системи [160]. Для ТЕГДМ перша стадія відповідає розкладанню за механізмом деполімеризації, а друга – розриву місткових зв'язків у полімерній сітці за законом випадку [143]. В епоксидів спочатку руйнуються слабкі оксипропіленові ланки, а потім – циклічні структури та сама сітка відповідно. Невеликі втрати маси при температурі близько 500°С пов'язані з вигоранням вуглецевого скелету [160].

За результатами ТГА визначено таку важливу експлуатаційну характеристику матеріалів як температура початку деструкції, розраховану для 5% втрати маси зразка (Т_{5%}). Також визначено вміст коксового залишку – фракції, яка не деструктує при нагріванні до температури кінця розкладання (625-650°С) (табл. 4.12).

Таблиця 4.12

Склад ВПС	T _{5%} , °C	Т _{кінц} , °С	Коксовий залишок, %
ТЕГДМ	233	648,93	1,95
УП-650Т	305	647,01	11,80
УП-650Д	252	646,77	7,87
Епікот 828	274	652,95	14,91
ВПС-ЦА-2	251	640,64	4,415
ВПС-ЦА-2 (к.)	246	630,53	6,217
ВПС-А-2	276	626,86	4,003
ВПС-Е-2	233	640,86	12,07

Показники стійкості ВПС до термоокиснювальної деструкції

Загалом досліджені зразки характеризуються досить високими температурами початку деструкції, що свідчить про їхню хорошу термічну стійкість. Першою починає деструктувати вихідна акрилатна сітка, останньою – сітка епоксиду УП-650Д. Визначена температура початку деструкції усіх ВПС перевищує температуру початку деструкції найменш термостійкого вихідного ТЕГДМ. Сітка ТЕГДМ також характеризується найменшим вмістом коксового залишку, а сітка діанової епоксидної смоли Епікот 828 – найбільшим. ВПС за цими показниками мають проміжні значення.

Для основних стадій реакцій термоокиснювальної деструкції за способом Бройдо [123] розрахували значення ефективної енергії активації (Е_{акт}, кДж/моль), які наведено в таблиці 4.13.

Таблиця 4.13

	I cr	гадія	II стадія		III	стадія
Склад ВПС	T _{max} , °C	Е _{акт} ,	T _{max} , °C	Е _{акт} ,	T _{max} , °C	Е _{акт} ,
		кДж/моль		кДж/моль		кДж/моль
ТЕГДМ	262,40	120	391,46	91	—	—
УП-650Т	344,59	102	427,56	220	—	_
УП-650Д	342,99	225	399,61	214	—	—
Епікот 828	292,84	66	428,58	234	—	_
ВПС-ЦА-2	293,62	96	328,51	170	410,17	166
ВПС-ЦА-2 (к.)	343,50	93	394,81	305	—	—
ВПС-А-2	321,74	80	397,08	136	_	_
ВПС-Е-2	316,52	83	418,58	180	-	_

Ефективна енергія активації стадій термоокиснювальної деструкції

Досить високі значення ефективної енергії активації фотоотверднених ВПС також засвідчують їхню високу стійкість до термоокиснювальної деструкції.

4.5.2. Результати прискорених досліджень старіння ВПС. Зважаючи на можливість застосування фотоотверднених епокси-акрилатних ВПС для виготовлення захисних покриттів, у тому числі для матеріалів зовнішнього застосування, оцінили стійкість даних ВПС до старіння. Результати випробування – різницю між масою зразків до та після проведення експерименту в кліматичній камері (позначену знаком «-» при зменшенні маси та знаком «+» при її збільшенні) залежно від складу та умов одержання зразків – наведено в таблиці 4.14.

Таблиця 4.14

Склад ВПС	Безкисневі умови		Кисневі умови	
Child Dife	УФ-лампа	Сонячне світло	УФ-лампа	Сонячне світло
ТЕГДМ	-2,49	-2,47	_	_
ВПС-ЦА-1	+1,39	+1,20	+1,63	+1,31
ВПС-ЦА-2	-0,18	-0,66	-1,94	-2,83
УП-650Т	+1,73	+1,80	+1,71	+1,78
ВПС-А-1	-2,0	-1,94	-1,64	-1,68
ВПС-А-2	-1,63	-0,48	-1,72	-1,98
УП-650Д	-2,33	-2,35	-2,29	-2,32
ВПС-ЕД-1	-0,95	-0,94	-1,51	-1,47
ВПС-ЕД-2	-1,68	-1,72	-2,45	-2,47
ЕД-20	-0,52	-0,31	-0,60	-0,55
ВПС-Е-1	-0,31	-0,28	-1,24	-1,15
ВПС-Е-2	-1,06	-1,85	-1,07	-3,79
Епікот 828	+0,48	+0,45	+0,39	+0,37

Зміна маси зразків ВПС після клімакамери, %

Усі досліджені зразки характеризуються незначними масовими змінами (до 2,5%), що загалом свідчить про їхню високу атмосферну стійкість. Для вихідних сіток ТЕГДМ, УП-650Д та ЕД-20 характерно зменшення маси, що вказує на перебіг

реакцій деструкції, для сіток УП-650Т та Епікот 828 – збільшення маси, тобто вологопоглинання. Найменша зміна маси відбувається при рівному масовому співвідношенні складових для ВПС-ЦА та ВПС-А та при співвідношенні 75/25 для ВПС-Е, що є свідченням компенсації недоліків компонентів внаслідок поєднання найліпших властивостей: стійкості епоксидів до УФ-деструкції й акрилатів до вологопоглинання [160]. Для систем на основі ЕД-20 найвищу стійкість до старіння виявляє вихідна епоксидна сітка.

Для ВПС, отриманих в атмосфері повітря, втрата маси є більшою, що також є проявом інгібувального впливу кисню повітря на полімеризацію акрилатної складової за вільнорадикальним механізмом. Водночас між атмосферною стійкістю зразків, отриманих при опроміненні сонцем або лампою, чіткої залежності немає, що вказує на незначний вплив типу джерела випромінювання у цьому випадку.

Серед досліджених зразків найменшу тенденцію до пожовтіння виявляє сітка ТЕГДМ, а найвищу – сітки на основі діанових епоксидних смол, що узгоджується з літературними даними, за якими передусім жовтіють епоксиакрилати з ароматичними структурними фрагментами [11, 69, 88]. Введення до ВПС-ЦА (б/к) БМА та особливо лапроксиду 703 погіршує її стійкість до старіння (втрата маси сягає 2,52 та 8,06 % відповідно), а УП-650Д – змінює її неістотно (втрата маси дорівнює 0,36 %).

Незважаючи на те, що усі використані додаткові компоненти ВПС, введені з метою зниження їх жорсткості, дійсно виконують свою основну функцію та ефективно підвищують міцність покриттів при ударі (табл. 4.10), у деяких випадках їх наявність може погіршувати інші властивості ВПС. На це, зокрема, вказують дані з дослідження старіння ВПС. Окрім збільшення втрати маси при дослідженні старіння ВПС, яке спостерігається при використанні БМА та лапроксиду 703, наведені вище результати дослідження властивостей ВПС показують, що при цьому також істотно знижуються густина та густина зшивання зразків ВПС і відбувається фазовий поділ системи, наявність якого, однак, не впливає на оптичні властивості ВПС. Проте, найбільш важливим з точки зору зміни характеристик ВПС є те, що

введення БМА занадто знижує твердість ВПС – на 7 пунктів за олівцевою шкалою (табл. 4.9), а введення лапроксиду 703 погіршує адгезію, особливо до скляної підкладки, знижуючи її зі 100 до 82,67% (табл. 4.7).

Зважаючи на це, встановлено, що для ВПС-ЦА як додатковий компонент оптимально вводити УП-650Д. При комбінації аліфатичного та циклоаліфатичного епоксидів у складі епокси-акрилатної ВПС вдається поєднати високу твердість з високою ударостійкістю, яку забезпечують УП-650Т і УП-650Д відповідно (табл. 4.15), що є особливо важливим з точки зору створення захисних покриттів.

Таблиця 4.15

Впастивості	Склад ВПС			
Bildefilboefi	ВПС-ЦА-2	ВПС-ЦА-А	ВПС-А-2	
Твердість	3Н	3Н	2B	
Ударостійкість, см	15	33	>50	

Вплив введення УП-650Д на властивості ВПС на основі УП-650Т

За результатами даного розділу, в якому було проаналізовано найважливіші властивості фотоотверднених епокси-акрилатних ВПС, можна зробити висновок, що матеріали на основі ВПС характеризуються хорошими експлуатаційними характеристиками, зокрема, адгезією, термічною стійкістю та стійкістю до старіння. Ці та інші властивості ВПС істотно залежать від реакційних умов. Спосіб формування також визначає фазову морфологію одночасних епокси-акрилатних ВПС, так, у безкисневих умовах формуються переважно однофазові, а у кисневих умовах і при введенні БМА та лапроксиду 703 як модифікаторів і НВК як фотосенсибілізатора – фазовоподілені слабкосегреговані системи. Проте, не зважаючи на фазову морфологію, усі ВПС залишаються оптично прозорими. При аналізі властивостей ВПС виявлено, що як додатковий компонент, введений для зниження жорсткості, оптимально використовувати аліфатичний епоксид УП-650Д.

ВИСНОВКИ

Аналіз літературних даних показав перспективність формування фотоотверднених епокси-акрилатних ВПС для поєднання найліпших властивостей їх складових у одному полімерному матеріалі та можливість використання сонця як джерела УФ-випромінювання для створення оптично прозорих захисних покриттів зовнішнього використання на їх основі. У даній роботі показано особливості формування фототвердних одночасних епокси-акрилатних ВПС на основі аліфатичного, циклоаліфатичного та діанових епоксидів як під впливом штучного, так і природного УФ-випромінювання. Отримані результати дозволяють зробити такі основні висновки:

1. Синтезовано фотоотверднені одночасні епокси-акрилатні ВПС на основі диметакрилату та епоксидів різної хімічної будови як під впливом штучного, так і УФ-випромінювання, встановлено кінетичні природного та закономірності формування, які полягають у істотному взаємовпливі обох реакцій полімеризації. Так, епоксидна складова (при вмісті 50%) виступає ефективним бар'єром для дифузії кисню, забезпечуючи зниження інгібувального впливу кисню на полімеризацію акрилату та можливість її проведення у кисневих умовах, а метакрилатна складова (при вмісті≥ 50%) виступає сенсибілізатором полімеризації циклоаліфатичного, та особливо аліфатичного, епоксидів, збільшуючи ступінь перетворення епоксигруп останнього з 27,7 до 91,1%.

2. Виявлено ефективність використання сонця як джерела УФвипромінювання для формування епокси-акрилатних ВПС. Доведено, що за допомогою сонячного світла можна полімеризувати композиції в різні пори року, а для підвищення швидкості та ступеня перетворення функційних груп доцільно використовувати такі фотосенсибілізатори, як ІТК або НВК.

3. Для полімеризації даних епокси-акрилатних ВПС доцільно та ефективно використовувати один фотоініціатор катіонної полімеризації ТСГФФС (у кількості 4,0 мас. %), здатний ініціювати полімеризацію як за катіонним, так і за

вільнорадикальним механізмом і сприяти рівномірному отвердненню складових ВПС внаслідок вирівнювання швидкостей обох видів полімеризації.

4. Для забезпечення оптимальних показників твердості та ударостійкості зразків ВПС найбільш ефективним є поєднання циклоаліфатичного й аліфатичного епоксидів у складі однієї епокси-акрилатної ВПС (зі співвідношенням компонентів УП-650Т, УП-650Д та ТЕГДМ 25/25/50).

5. Морфологія епокси-акрилатних ВПС визначається хімічною природою її складових та умовами формування: ВПС на основі аліфатичного епоксиду є фазовоподіленими системами: основі циклоаліфатичного на епоксилу ліанових епоксилів однофазовими; на основі V кисневих умовах фазовоподіленими, а при полімеризації у безкисневих – однофазовими.

6. Введення фотосенсибілізатора НВК істотно впливає на фазову морфологію епокси-акрилатних ВПС, зокрема, зумовлює фазовий поділ однофазових систем на основі циклоаліфатичного епоксиду ВПС зі співвідношенням компонентів 50/50.

7. Незалежно від фазової морфології усі зразки ВПС залишаються оптично прозорими та характеризуються хорошою адгезією, термостійкістю та стійкістю до старіння, що свідчить про можливість їх застосування як захисних покриттів.

Література

- Sangermano M. UV-cured interpenetrating acrylic-epoxy polymer networks: preparation and characterization / M. Sangermano, W. Carbonaro, G. Malucelli, A. Priola // Macromolecular Materials and Engineering – V. 293, No 6. – 2008. – P. 515–520.
- De Brito M. Kinetic study of photoinduced quasi-simultaneous interpenetrating polymer networks / M. de Brito, X. Allonas, C. Croutxe-Barghorna, M. Palmieria, C. Dietlin, S. Agarwal, D. Lellinger, I. Alig // Progress in Organic Coatings. 2012. No 73. P. 186-193.
- Nowers J. R. The effect of interpenetrating polymer network formation on polymerization kinetics in an epoxy-acrylate system / J. R. Nowers, B. Narasimhan // Polymer. – 2006. - No 47. – P. 1108–1118.
- Duan J. On-line monitoring of cycloaliphatic epoxy/acrylate interpenetrating polymer networks formation and characterization of their mechanical properties / J. Duan, C. Kim, P. K. Jiang // Journal of Polymer Research. – 2009. – No 16. – P. 45–54.
- Chen F. Curing kinetics and morphology of IPNs from a flexible dimethacrylate and a rigid epoxy via sequential photo and thermal polymerization / F. Chen, W. D. Cook // European Polymer Journal. – 2008. – No 44. – P. 1796–1813.
- Simic V. Gas barrier and adhesion of interpenetrating polymer networks based on poly(diurethane bismethacrylate) and different epoxy-amine networks / V. Simic, S. Boileau, L. Bouteiller, L. Gallez, P. Merlin // European Polymer Journal. 2002. No 38. P. 2449–2458.
- Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. Пер. с англ. / Л. Сперлинг. – Москва: Мир, 1984. – 328 с.
- Millar J. R. Interpenetrating polymer networks. Styrene–divinylbenzene copolymers with two and three interpenetrating networks, and their sulphonates / J. R. Millar // Journal of the Chemical Society. – 1960. – No 3. – P. 1311-1317.

- Wang Q. Photopolymerization and thermal behaviors of acrylated benzenephosphonates/epoxy acrylate as flame retardant resins / Q. Wang, W. Shi // European Polymer Journal. – 2006. – No 42. – P. 2261–2269.
- Kaczmarek H. Interpenetrating polymer networks. I. Photopolymerization of multiacrylate systems / H. Kaczmarek, C. Decker. // Journal of Applied Polymer Science – 1994. – No 54. – P. 2147-2156.
- Бабкин О. Э. Полимерные покрытия УФ-отверждения / О. Э. Бабкин СПб.: СПбГУКиТ, 2012. – 47 с.
- Cai Y. Decreased oxygen inhibition in photopolymerized acrylate/epoxide hybrid polymer coatings as demonstrated by Raman spectroscopy / Y. Cai, J. L. P Jessop // Polymer. – 2006. – No 47. – P. 6560-6566.
- Benfarhi S. Synthesis of clay nanocomposite materials by light-induced crosslinking polymerization / S. Benfarhi, C. Decker, L. Keller, K. Zahouily // European Polymer Journal. – 2004. – No 40. – P. 493–501.
- Lecamp L. Influence of temperature and nature of photoinitiator on the formation kinetics of an interpenetrating network photocured from an epoxide/methacrylate system / L. Lecamp, C. Pavillon, P. Lebaudy, C. Bunel // European Polymer Journal. - 2005. – No 41. – P. 169–176.
- Гетьманчук Ю. П. Полімерна хімія: підруч. для студ. вищих навч. закл.: у 3 част. Част. 1: Радикальна полімеризація: / Ю. П. Гетьманчук. – Київ: Київський університет, 1999. – 143 с.
- Decker C. Kinetic study and new applications of UV radiation curing / C. Decker // Macromol. Rapid Commun. – Vol. 23. – 2002. – 1067-1093.
- Sharma A. Study of curing kinetics and thermal degradation of UV curable epoxy acrylate resin / A. Sharma, D. Agarwal, J. Singh // E-Journal of Chemistry. – 2008. – Vol. 5, No 4. – P. 904-913.
- Decker C. Light-induced crosslinking polymerization / C. Decker // Polymer International. – 2002. – No 51. – P. 1141-1150.

- Bongiovanni R. The influence of water on the intercalation of epoxy monomers in Na-montmorillonite / R. Bongiovanni, D. Mazza, S. Ronchetti, E. A. Turcato // Journal of Colloid and Interface Science. – 2006. - No 296. – P. 515–519.
- Shichang L. W. A novel method for preparation of exfoliated UV-curable polymer/clay nanocomposites / L. Shichang, W. Zhou, S. Li, W. Shi // European Polymer Journal. 2008. No 44. P. 1613–1619.
- 21. Decker C. UV-curable adhesives / C. Decker // 3rd Afera Technical Seminar and Exhibition, Brussels. 2006. 47 p.
- 22. Sangermano M. Photoinitiated cationic polymerization of epoxy monomers in the presence of poly(3,4-epoxy-1-butene) / M. Sangermano, S. N. Falling, J. V. Crivello // Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry. 2002. Vol. 39, No 11. P. 1279-1294.
- Тодосийчук Т. Т. Особенности формирования оптически-прозрачного фотоотверждаемого клея-компаунда с высоким показателем преломления / Т. Т. Тодосийчук, Н. В. Яровая, Г. Я. Менжерес, Л. Ф. Косянчук // Клеи, герметики и технологии. – 2009. – №16. – С. 2-9.
- Sangermano M. Effect of hydroxyl-containing compounds in cationic photopolymerization of epoxy systems / M. Sangermano, R. Bongiovanni, G. Malucleli, A. Priola // Surface Coatings International, Part B: Coatings Transactions. 2005. No 88, B2. P. 83-156.
- Xuan H. Le. Photocrosslinking of acrylated natural rubber / H. L. Xuan, C. Decker // Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. – 1993. – No 31. – P. 769-780.
- Decker C. Photocrosslinking of Functionalized Rubber. II. Photoinitiated cationic polymerization of epoxidized liquid natural rubber / C. Decker, H. L. Xuan, T. Nguyen // Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. 1995. No 33. P. 2759-2772.

- 27. Harbourne D. The evolution of UV photopolymerization in global industrial manufacturing markets and the promising outlook for the future of the technology / D. Harbourne // Radtech report. 2010. No. 11-12. P. 15-18.
- Ciftci M. Sunlight induced atom transfer radical polymerization by using dimanganese decarbonyl / M. Ciftci, M. A. Tasdelen, Y. Yagci // Polymer Chemistry. – Vol. 5, No 2. – 2014. – P. 600-606.
- 29. He D. Photo-irradiation for preparation, modification and stimulation of polymeric membranes / D. He, H. Susanto, M. Ulbricht // Progress in Polymer Science. 2009. No 34. P. 62–98.
- Uhl F. M. UV curable epoxy acrylate–clay nanocomposites / F. M. Uhl,
 D. C. Webster, S. P. Davuluri, S.-C. Wong // European Polymer Journal. 2006. No 42. P. 2596–2605.
- Грищенко В. К. Жидкие фотополимеризующиеся композиции /
 В. К. Грищенко, А. Ф. Маслюк, С. С. Гудзера. Київ: Наукова думка, 1985. –
 208 с.
- Voytekunas V. Yu. Kinetics study of the UV-initiated cationic polymerization of cycloaliphatic diepoxide resins / V. Yu. Voytekunas, F. L. Ng, M. J. M. Abadie // European Polymer Journal. – 2008. – No 44. – P. 3640–3649.
- Cho J.-D. Photo-curing kinetics for the UV-initiated cationic polymerization of a cycloaliphatic diepoxide system photosensitized by thioxanthone / J.-D. Cho, J.-W. Hong // European Polymer Journal. 2005. No 41. P. 367–374.
- 34. Liu H. The influence of silicon-containing acrylate as active diluent on the properties of UV-cured epoxydiacrylate films / H. Liu, M. Chen, Z. Huang, K. Xu, X. Zhang // European Polymer Journal. – 2004. – No 40. – P. 609–613.
- Пол Д. Полимерные смеси. В 2-х т. / Д. Пол, С. Н. Ньюмен. Москва: Мир, 1981. – 1007 с.
- 36. Батог О. П. Фотохимически инициированная сополимеризация эпоксидных олигомеров с монометакриловым эфиром этиленгликоля / О. П Батог,

А. К. Чайко, Г. Я. Менжерес, В. В. Магдинец // Композиционные полимерные материалы. – 1996. – №57. – С. 79-82.

- 37. Бровко О. О. Епокси-акрилатні взаємопроникні полімерні сітки: синтез, мікрофазова структура та властивості / О. О. Бровко, Л. А. Гончарова, В. І. Штомпель, Л. М. Сергеєва, О. О. Кочетов, П. О. Бондаренко // Полімерний журнал. 2005. Т. 27, № 1. С. 45-50.
- Decker C. UV-radiation curing of acrylate/epoxide systems / C. Decker, T. N. T. Viet, D. Decker, E. Weber-Koehl // Polymer. – 2001. – No 42. – P. 5531-5541.
- Delmarsh A. L. Selecting epoxies for optical and fiber optic applications [Електронний pecypc] / A. L. Delmarsh, R. H. Estes // Epoxy Technology. Technical Paper GB-56. – 8 p. – Режим доступу: http://www.epotek.com/ssc-whitepapers.asp.
- 40. Яклаков М. В. УФ-краски и лаки: состав, основные характеристики / М. В. Яклаков // Мир Этикетки. 2003. №3. С. 55-63.
- 41. Decker C. Photoinitiated cationic polymerization of multifunctional systems / C. Decker, D. Decker, T. N. T. Viet, H. L. Xuan // Macromolecular Symposium 1996. No 102. P. 63-71.
- 42. Шибанов В. В. Устройства, генерирующие УФ-излучение [Електронний pecypc] / В. В. Шибанов, В. Б. Репета // Флексо Плюс. Режим доступу: http://www.kursiv.ru/kursivnew/flexoplus_magazine/archive/49/54.php.
- Crivello J. V. Radical-promoted visible light photoinitiated cationic polymerization of epoxides / J. V. Crivello // Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry. – 2009. – No 46. – P. 474-483.
- 44. Lalevée J. Efficient dual radical/cationic photoinitiator under visible light: a new concept / J. Lalevée, N. Blanchard, M.-A. Tehfe, M. Peter, F. Morlet-Savary, J. P. Fouassier // Polymer Chemistry. 2011. No 2. P. 1986-1991.
- 45. Bulut U. Quinoxaline derivatives as long wavelength photosensitizers in photoinitiated cationic polymerization of diaryliodonium salts / U. Bulut, M. Kolay,

S. Tarkuc, Y. A. Udum, L. Toppare // Progress in Organic Coatings. – 2012. – No 73. – P. 215-218.

- Crivello J. V. Curcumin: a naturally occurring long-wavelength photosensitizer for diaryliodonium salts / J. V. Crivello, U. Bulut // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. – 2005. – Vol. 43. – P. 5217–5231.
- 47. Lalevée J. Recent advances in sunlight induced polymerization: role of new photoinitiating systems based on the silyl radical chemistry / J. Lalevée, J. P. Fouassier // Polymer Chemistry. 2011. No 2. P. 1107-1113.
- Decker C. Interpenetrating Polymer Networks. II. Sunlight-Induced Polymerization of Multifunctional Acrylates / C. Decker, T. Bendaikha // Journal of Applied Polymer Science. – 1998. – No 70. – P. 2269–2282.
- 49. Lecamp L. Influence of UV radiation wavelength on conversion and temperature distribution profiles within dimethacrylate thick material during photopolymerization
 / L. Lecamp, P. Lebaudy, B. Youssef, C. Bunel // Polymer. 2001. No 42. P. 8541-8547.
- Decker C. UV-curable acrylic resins for production of glass laminates / C. Decker,
 K. Moussa // Journal of Applied Polymer Science. 1995. Vol. 55. 359-369.
- Keller L. Synthesis of polymer nanocomposites by UV-curing of organoclay –acrylic resins / L. Keller, C. Decker, K. Zahouilya, S. Benfarhia, J. M. L. Meins, J Miehe-Brendle // Polymer. – 2004. – No 45. – P. 7437–7447.
- Belon C. Overcoming the oxygen inhibition in the photopolymerization of acrylates: a study of the beneficial effect of triphenylphosphine / C. Belon, X. Allonas, C. Croutxe.-Barghorn, J. Laleve. // E-Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. – 2010. – No 48. – P. 2462–2469.
- 53. Pat. US5773487 A C08F 2/46. Finishing composition which is curable by UV light and method of using same / Sokol A. A. (USA). No 08/533,679. 1998. 5 p.
- 54. Konkolewicz D. Visible light and sunlight photoinduced ATRP with ppm of Cu catalyst / D. Konkolewicz, K. Schröder, J. Buback, S. Bernhard, K. Matyjaszewski // ACS Macro Letters. 2012. Vol. 1, No 10. P. 1219–1223.

- Hua Y. Development of polymeric photosensitizers for photoinitiated cationic polymerization / Y. Hua, J. V. Crivello // Macromolecules. – 2001. No 34. – P. 2488-2494.
- 56. Malucelli G. Preparation and characterization of UV-cured epoxy nanocomposites based on o-montmorillonite modified with maleinized liquid polybutadienes / G. Malucelli, R. Bongiovanni, M. Sangermano, S. Ronchetti, A. Priola // Polymer.-2007. - No 48. – P. 7000-7007.
- Matsuyama T. Weak-UV-curing epoxy resin composition / T. Matsuyama // Three Bond Technical News. – 1990. – 10 p.
- Sangermano M. Degradable epoxy coatings by photoinitiated cationic copolymerization of bisepoxide with e-caprolactone / M. Sangermano, M. Tonin, Y. Yagci // European Polymer Journal. 2010. No 46. P. 254–259.
- 59. Olmos D. Visualization of the morphology at the interphase of glass fibre reinforced epoxy-thermoplastic polymer composites / D. Olmos, J. Gonza'lez-Benito // European Polymer Journal. – 2007. – No 43. – P. 1487–1500.
- 60. Wan Rosli W. D. UV radiation curing of epoxidized palm oil-cycloaliphatic diepoxide system induced by cationic photoinitiators for surface coatings / W. D. Wan Rosli, R. N. Kumar, S. Mek Zah, M. Mohd. Hilmi // European Polymer Journal. 2003. No 39. P. 593–600.
- Эпоксидные смолы и полимерные материалы на их основе. Каталог. Черкаси: НИИТЭХИМ. – 1989. – 56 с.
- Crivello J. V. Triarylsulfonium salts as photoinitiators of free radical and cationic polymerization / J. V. Crivello, J. H. W. Lam // Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition. –1979. – No 17. – P. 759-764.
- 63. Батог О. П. Фотохимически инициированная сополимеризация эпоксидных олигомеров с монометакриловым эфиром этиленгликоля / О. П. Батог, А. К. Чайко, Г. Я. Менжерес, В. В. Магдинец // Композиционные полимерные материалы. 1996. № 57. С. 79-82.

- 64. Hara O. Curing agents for epoxy resin / O. Hara // Three Bond Technical News. 1990. P. 1-10.
- Клигштейн М. С. Поведение сульфониевой соли при фотоинициированной олигомеризации пропиленоксида / М. С. Клигштейн, Г. Я. Менжерес, А. А. Дегтярева, В. Н. Ватулев, В. В. Магдинец // Высокомолекулярные соединения. 1991. № 33. С. 973-978.
- 66. Crivello J. V. Advances in the design of photoinitiators, photosensitizers and monomers for photoinitiated cationic polymerization / J. V. Crivello, J. Ma, F. Jiang et al // Macromolecular Symposium. – 2004. – No 215. – P. 165-177.
- Tehfe M.-A. Green chemistry: sunlight-induced cationic polymerization of renewable epoxy monomers under air / M.-A. Tehfe, J. Lalevée, D. Gigmes et al // Macromolecules. – 2010. – Vol. 43, No 3. – P. 1364-1370.
- Davidson R. S. Some studies on the photo-initiated cationic polymerization of epoxides / R. S. Davidson, J. W. Goodin // European Polymer Journal.- 1982. – No 18. – P. 589-595.
- Crivello J. V. Study of cationic ring-opening photopolymerizations using optical pyrometry / J. V. Crivello, B. Falk, M. R. Zonca // Journal of Applied Polymer Science. – 2004. – No 92. – P 3303–3319.
- Decker C. Ultrafast synthesis of interpenetrating polymer networks by photopolymerization of epoxides and acrylate monomers / C. Decker, T. N. T. Viet, H. P. Thi // Proceedings of RadTech Europe Conference. – 2001. – P. 213-220.
- Crivello J. V. Effect of temperature on the cationic photopolymerization of epoxides / J. V. Crivello // Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry. – 2008. – No 45. – P. 591–598.
- 72. Zhang H. Zero VOC Sunlight Curable Coatings / H. Zhang, J. L. Massingill,
 J. T. Woo // Journal of Coatings Technology. 2000. –V. 72, No 903. P. 77-79.
- 73. Fouassier J. P. Photochemical production of interpenetrating polymer networks; simultaneous initiation of radical and cationic polymerization reactions / J. P. Fouassier, J. Lalevée // Polymers. 2014. No 6. P. 2588-2610.

- 74. Aydogan B. Wavelength tunability in photoinitiated cationic polymerization /
 B. Aydogan, B. Gacal, A. Yildirim // Photochemistry and UV Curing: New Trends /
 Editor J. P. Fouassier. Kerala, India: Research Signpost, 2006. P. 187-202.
- 75. Hua Y. Synergistic interaction of epoxides and N-vinylcarbazole during photoinitiated cationic polymerization / Y. Hua, J. V. Crivello, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. – 2000. – Vol. 38, No 19. – P. 3697–3709.
- Crivello J. V. Visible and long-wavelenght photoinitiated cationic polymerization / J. V. Crivello, M. Sangermano // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. – Vol. 39 – 2001. – P. 343-356.
- 77. Lalevée J. N-vinylcarbazole: an additive for free radical promoted cationic polymerization upon visible light / J. Lalevée, M.-A. Tehfe, A. Zein-Fakih et al // ACS MacroLetters. 2012, Vol. 1, No 7. P. 802-806.
- Crivello J. V. Fabricaton and mechanical characterization of glass fiber reinforced UV-Cured composites from epoxidized vegetable oils / J. V. Crivello, P. Narayan, S. S. Sternstein // Journal of Applied Polymer Science. – 1997. – No 64. – P. 2073-2087.
- Kondyurin A. Polymerization processes of epoxy plastic in simulated free space conditions / A. Kondyurin, K. Kostarev, M. Bagara // Acta Astronautica. – 2001. – Vol. 48, No 2-3. – P. 109-113.
- Chu F. Curing kinetics of an acrylic resin/epoxy resin system using dynamic scanning calorimetry / F. Chu, T. McKenna', S. Lu // European Polymer Journal. 1997. Vol. 33, No 6. P. 837-840.
- 81. IPN advanced polymers [Електронний ресурс] // Unique polymer systems. Режим доступу: <u>http://www.uniquepolymersystems.com/inform/ ipnpolymer.html</u>
- Батог О. П. Исследование фотохимически инициированных превращений диановой эпоксидной смолы ЭД-20 и метакриловой кислоты / О. П. Батог, А. К. Чайко, Н. В. Ватулев, Г. Я. Менжерес, В. В. Магдинец // Композиційні полімерні матеріали. 1999. Т. 21, № 1. С. 41-45.

- Катиятуллина Г. В. Синтез и свойства эпоксиакрилатных полимеров: дис... канд. хим. наук. / Г. В. Гатиятуллина. – Уфа, 2005. – 105 с.
- 84. Ватульов В. М. Про умови одностадійного одержання аналогів поліепоксиакрилатів / В. М. Ватульов, О. П. Батог, В. В. Магдинець, В. Ю. Пашинник // Доповіді Національної академії наук України. 1998. № 7. С. 132-136.
- 85. Батог О. П. Одностадійне отримання поліепоксиакрилатів в умовах фотохімічно ініційованої полімеризації: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук. / О. П. Батог. – Київ: Науковий світ, 2004. – 20 с.
- 86. Бобицький Я. В. Полімерні плоско-опуклі мікролінзи фізика, технологія та виробництво елементів, приладів та систем електронної техніки [Електронний ресурс] / Я. В. Бобицький, Г. П. Лаба // Електронний науковий архів Науковотехнічної бібліотеки Національного університету «Львівська політехніка». – 2000. – С. 28-31. – Режим доступу: ena.lp.edu.ua
- 87. Батог О. П. Особенности морфологии полиэпоксиакрилатов, полученных методом фотополимеризации / О. П. Батог, В. И. Штомпель, Г. А. Бокало, П. А. Бондаренко, В. В. Шевченко // Композиційні полімерні матеріали. 2002. Т. 24, № 2. С. 99-103.
- 88. Антипова Е. А. Современные олиуретановые, эпоксидные, ПУ-акрилатные и эпоксиакрилатные связующие для индустриальных ЛКМ производства ООО «НПП «Макромер» / Е. А. Антипова, Н. П. Короткова, В. С. Лебедев. // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2012. – № 9. – С. 14-21.
- Park Y.-J. UV- and thermal-curing behaviors, and reliability evaluation of dualcurable adhesives for liquid crystal display: a dissertation for the degree of doctor of philosophy / Y.-J. Park. – Seoul, 2008. – 239 p.
- 90. Wang W. Synthesis and characterization of UV-curable polydimethylsiloxane epoxy acrylate / W. Wang // European Polymer Journal. 2003. No 39. P. 1117–1123.
- 91. Ватулев В. Н. Влияние условий облучения на фотохимический процесс одностадийного образования аналогов полиэпоксиакрилатов / В. Н. Ватулев,
О. П. Батог, В. В. Магдинец, В. Е. Пашинник // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1997. –33, № 4. – С. 252-255.

- 92. Магдинець В. В. Про можливість одностадійного одержання аналогів поліепоксиакрилатів / В. В. Магдинець, В. М. Ватульов, О. П. Батог // 8-ма українська конференція з ВМС. – Київ, 1996. – С. 21.
- 93. Sangermano M. Interpenetrating polymer networks of hydrocarbon and fluorocarbon polymers: epoxy/fluorinated acrylic macromonomers / M. Sangermano, W. Carbonaro, R. Bongiovanni, R. R. Thomas, C. M. Kausch // Macromolecular Materials and Engineering. 2010. No 295. P. 469–475.
- 94. Suthar B. A review of kinetic studies on the formation of interpenetrating polymer networks / B. Suthar, H. X. Xiao, D. Klempner, K. C. Frisch // Polymers for Advanced Technologies. – 1996. – Vol. 7. – P. 221-233.
- 95. Lipatov Yu. S. The kinetic peculiarities of interpenetrating polymer networks formation / Yu. S. Lipatov // Polymer. – 1992. – Vol. 33 No 2. – P. 361-364.
- 96. Lipatov Yu. S. Peculiarities of self-organization in the production of interpenetrating polymer networks / Yu. S. Lipatov // Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews. – 1990. – Vol. 30 No 2. – P. 209-232.
- 97. Lipatov Yu. S. Phase-separated interpenetrating polymer networks / Yu. S. Lipatov,
 T. T. Alekseeva // Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2007. 234 p.
- 98. Dubuisson A. Homogeneous epoxy-acrylic interpenetrating polymer networks: Preparation and thermal properties / A. Dubuisson, D. Ades, M. Fontanille // Polymer Bulletin. – 1980. – No 3. – P. 391-398.
- 99. Das B. Epoxy resin/poly(ethyl acrylate)-interpenetrating polymer networks: Engineering properties and morphology / B. Das, D. Chakraborty, A. Hajra // European Polymer Journal. – 1994. – Vol. 30, No 11. – P. 1269-1276.
- 100. Baidak A. A. Simultaneous interpenetrating polymer networks based on epoxyacrylate combinations / A. A. Baidak, J. M. Liégeois, L. H. Sperling // Journal of Applied Polymer Science: Part B: Polymer Physics. – 1997. – No 35. – P. 1973-1984.

- 101. Липатов Ю. С. Особенности химической кинетики формирования взаимопроникающих сеток / Липатов Ю. С., Алексеева Т. Т. – Черноголовка: Отделение ин-та химической физики АН СССР, 1990. – 52 с. – (Препринт / Отделение ин-та химической физики АН СССР).
- 102. Chikina I. Structure of interpenetrating polymer networks / I. Chikina, M. Daoud // Journal of Applied Polymer Science: Part B: Polymer Physics. – 1998. – No 36. – P. 1507-1512.
- 103. Sands J. M. Synthesis and properties of elastomer-modified epoxy-methacrylate sequential interpenetrating networks // J. M. Sands, R. E. Jensen, B. K. Fink, S. H. Mcknight // Journal of Applied Polymer Science. – 2001. – No 81. – P. 530-545.
- 104. Wang M.-W. Curing behavior of compatible interpenetrating polymer networks based on epoxy and metacrylated epoxy / M.-W. Wang, C.-T. Lee, M.-S. Lin // Polymer International. – 1997. – No 44. – P. 503-509.
- 105. Vabrik R. A study of epoxy resin–acrylated polyurethane semi-interpenetrating polymer networks / R. Vabrik, I. Czajlik, G. Tury, I. Rusznak, A. Ille, A. Vig // Journal of Applied Polymer Science. – 1998. – No 68. – P. 111–119.
- 106. Udagawa A. In situ study of photopolymerization by Fourier transform infrared spectroscopy / A. Udagawa, F. Sakurai, T. Takahashi // Journal of Applied Polymer Science. – 1991. – No 42. – P. 1861-1867.
- 107. Кочетов О. О. В'язкопружні і механічні властивості одночасних ВПС на основі епоксидного і уретанакрилатного олігомерів / О. О. Кочетов, О. О. Бровко, Л. М. Сергеєва // Полімерний журнал. 2007. Т. 29, № 1. С. 24-29.
- 108. Zhang L. Photocrosslinked polymer and interpenetrating polymer network for nonlinear optics / L. Zhang, Z. Cai, Q. Yu, Z. Liang // Journal of Applied Polymer Science. – 1999. – No 71. – P. 1081-1087.
- 109. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители. Структура, свойства, химия и топология отверждения / Л. Мошинский. – Тель-Авив, Аркадия пресс ЛТД, 1995. – 371 с.

- 110. Вретік Л. О. Селективність при полімеризації мономерів з кількома подвійними зв'язками: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня доктора хім. наук. / Л. О. Вретік. Київ, 2015. 40 с.
- 111. ГОСТ 12497-78 «Пластмассы. Методы определения содержания эпоксидных групп». Москва: Государственный комитет стандартов совета министров СССР. 12 с.
- 112. Сперанская Т. А. Оптические свойства полимеров / Т. А. Сперанская,
 Л. И. Тарутина. СПб: Химия, 1976. 136 с.
- 113. Infrared spectroscopy materials science, engineering and technology / EditorT. Theophanides. Croatia: InTech, 2012. 510 p.
- 114. Handbook of spectroscopy / Editors G. Gauglitz, T. Vo-Dinh. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. – 538 p.
- 115. Stuart B. Infrared spectroscopy: fundamentals and applications. John Wiley & Sons, Ltd, 2004. – 203 p.
- 116. Демчина О. І. Золь-гель синтез і властивості органо-неорганічних нанокомпозитів на основі тетраетоксисилану: дис. канд. хім. наук / О. І. Демчина. Львів, 2014. 149 с.
- 117. Introduction to dynamic mechanical analysis (DMA). A Beginner's Guide. USA:PerkinElmer, 2008. 24 p.
- 118. Menard K. P. Dynamic mechanical analysys: a practical introduction / K. P. Menard.
 U.S.A.: CRC Press, 2008. 218 p.
- 119. Нильсен Л. Е. Механические свойства полимеров и полимерных композицій / Л. Е. Нильсен; пер. с англ. П. Г. Бабаевского. Москва: Химия, 1978. 312 с.
- 120. Li L. Dynamic mechanical analysis: basics and beyond // PerkinElmer Inc, 2000. –
 53 p.
- 121. Успехи химии и физики полимеров / Научн. ред. Г. М. Медников. Москва: Химия, 1970. – 448 с.
- 122. Луговая Г. А. Эффективная энергия активации деструкции эпоксидносилоксанових композитов, отвержденных ангидридом в присутствии

ацетилацетонатов металлов / Г. А. Луговая, В. М. Михальчук, К. Г. Кирсанов // Полімерний журнал. – 2012. – Т. 34, № 2. – 155-160.

- 123. Broido A. A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data / A. Broido // Journal of Polymer Science: Part A-2. – 1969. – No 7. – P. 1761-1773.
- 124. Утгоф С. С. Идентификация химических и механических изменений в уплотненной термомеханическим способом древесине ольхи / С. С. Утгоф // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2014. – № 4. – С. 124-129.
- 125. Луговая Г. А. Термическая деструкция эпоксидных полимеров и эпоксидносилоксанових композитов, отвержденных ангидридом в присутствии ацетилацетонатов металлов / Г. А. Луговая, В. М. Михальчук, К. Г. Кирсанов и др. // Полімерний журнал. – 2013. – Т. 35, № 1. – 39-46.
- 126. Луговая А. А. Вязкоупругие и теплофизические свойства эпоксидных полимеров и эпоксидно-силоксановых композитов, отвержденных ангидридом в присутствии ацетилацетонатов металлов / А. А. Луговая, В. М. Михальчук, А. А. Бровко и др. // Полімерний журнал. 2012. Т. 34, № 4. С. 368-376.
- 127. ГОСТ 4765-73 «Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе». Москва: Издательство стандартов. 7 с.
- 128. Юзова В. А. Материалы и компоненты электронных средств / В. А. Юзова,
 О. В. Семенова, П. А. Харлашин. СПб: Проспект, 2015. 103 с.
- 129. ГОСТ 15140-78 «Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии». Москва: Издательство стандартов. 10 с.
- 130. ASTM D-3363-00 «Standard test method for film hardness by pencil test». U.S.A.
 West Conshohocken. 2 p.
- 131. Studer K. Overcoming oxygen inhibition in UV-curing of acrylate coatings by carbon dioxide inerting. Part I / K. Studer, C. Decker, E. Beck, R. Schwalm // Progress in Organic Coatings. – 2003. – No 48. – P. 92–100.

- 132. Zhang M. Q. Self-healing polymers and polymer composites / M. Q. Zhang, M. Z. Rong. Hoboken, New Jersey: A John Wiley & Sons, Inc, 2011. 416 p.
- 133. Kaczmarek H. Effect of Irgacure 651 initiator on poly(methyl methacrylate) photostability studied by UV-Vis spectroscopy / H. Kaczmarek, P. Galka // Open Process Chemistry Journal. – 2008. – Vol. 1. – P. 8-11.
- 134. Менжерес Г. Я. Фотохимически инициированная катионная полимеризация эпоксидных смол / Г. Я. Менжерес, А. Г. Дядюша, В. Н. Ватулев, А. К. Чайко, В. В. Магдинец // Журнал прикладной химии. 1989. № 10. С. 2348-2352.
- 135. Ватулев В. Н. Одностадийное образование аналогов полиэпоксиакрилатов в тонких слоях при контакте с подложкой / В. Н. Ватулев, О. П. Батог, В. В. Магдинец // Теоретическая и экспериментальная химия. 1998. –Т. 34, № 1. С. 58-61.
- 136. Lee T. Y. The effect of monomer structure on oxygen inhibition of (meth)acrylates photopolymerization / T. Y. Lee, C. A. Guymonc, E. S. Jonsson, C. E. Hoyle // Polymer. – 2004. – No 45. – P. 6155–6162.
- 137. Polymer blends handbook / Editor L. A. Utracki. Dordrecht: Kluwer academic publishers, 2002. Vol. 1. 1411 p.
- 138. Bulut U. Investigation of the reactivity of epoxide monomers in photoinitiated cationic polymerization / U Bulut, J. V. Crivello // Macromolecules. – 2005. – Vol. 38, No. 9. – P. 3584-3595.
- 139. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Москва: Мир, 1965. – 216 с.
- 140. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами; пер. с англ.
 В. М. Акимова; научн. ред. Ю. А. Пентин. Москва: Изд-во Иностранной литературы, 1963. 592 с.
- 141. Плиев Т. Н. Инфракрасные спектры и строение эпоксидов / Т. Н. Плиев,
 О. Н. Карпов. Минск: Винити, 1989. 158 с.
- 142. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит; пер. с англ.
 Б. Н. Тарасевича; научн. ред. А. А. Мальцев. Москва: Мир, 1982. 328 с.

- 143. Lin M.-Sh. Semi-IPNs formed from poly(ethylene glycol monomethyl ether acrylate) and an epoxy thermoset / M.-Sh. Lin, Ch.-Ch. Liu // Polymer International. – 1999. – Vol. 48, No 12. – P. 137-142.
- 144. Polymer products from Aldrich. Applications: free radical initiators. 1999. 19 p.
- 145. Chen Y. Photosensitization of carbazole derivatives in cationic polymerization with a novel sensitivity to near-UV light / Y. Chen, T. Yamamura, K. Igarashi // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. – 2000. – Vol. 38. – P. 90-100.
- 146. Энциклопедия полимеров в 3-х т.: Т. 2 / Научн. ред. В. А. Кабанов. Москва: Советская энциклопедия. 1977. 1032 с.
- 147. Bao J.-W. Study on the post-cure kinetics of epoxy resin irradiated by an electron beam / J.-W. Bao, Y. Li, X.-Y. Zhong et al. – Chinese Journal of Polymer Science. – 2004. – Vol. 22, No 6.– P. 585-588.
- 148. Sipani V. Dark-cure studies of cationic photopolymerizations of epoxides: characterization of the active center lifetime and kinetic rate constants / V. Sipani, A.B. Scranton // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. 2003. Vol. 41, No 13. P. 2064-2072.
- 149. Ritzenthaler S. Influence of epoxy hardener on miscibility of blends of poly(methyl methacrylate) and epoxy networks / S. Ritzenthaler, E. Girard-Reydet, J. P. Pascault // Polymer. 2000. Vol. 41, No 16. P. 6375–6386.
- 150. Lipatov Yu. S. Phase-separated interpenetrating polymer networks / Yu. S. Lipatov // Dnipropetrovsk: UDHTU, 2001. 326 p.
- 151. Lipatov Yu. S. Synthesis and properties of interpenetrating networks / Yu. S. Lipatov,
 L. M. Sergeeva // Russian Chemical Review. 1976. No 45. P. 63-74.
- 152. Sperling L. H. Interpenetrating polymer networks and related materials /L. H. Sperling. New York: Plenum Press, 1981. 265 p.
- 153. Frisch H. Interpenetrating polymer networks / H. Frisch // British Polymer Journal. –
 1985. Vol. 2, No 17. P. 149-153.
- 154. Липатов Ю. С. Взаимопроникающие полимерные сетки / Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева. Київ: Наукова думка, 1979. 160 с.

- 155. Чернин И. З. Эпоксидные полимеры и композиции / И. З. Чернин,
 Ф. М. Смехов, Ю. В. Жердев. Москва: Химия, 1982. 232 с.
- 156. Fox T. G. Influence of diluents and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system / T. G. Fox// Bulletin of American Physical Society. – 1956. – Vol. 1, No 2. – P. 123.
- 157. Ярова Н. В. Вплив просторових обмежень на теплофізичні властивості послідовних напіввзаємопроникних полімерних сіток / Н. В. Ярова, Т. Т. Алексєєва, Л. А. Сорочинська // Полімерний журнал. 2010. Т. 32, № 1. С. 56-61.
- 158. Couchman P. R. A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass-transition temperatures / P. R. Couchman, F. E. Karasz // Macromolecules. – 1978. – Vol.11, No 1. – P. 117–125.
- 159. Chen D. Studies on curing behavior of polyacrylate-epoxy complex coating / D. Chen, B. Znong, Z. Zhou et al // European Polymer Journal. 1998. Vol. 34, No. 3/4. P. 523-530.
- 160. Оськина О. Ю. Синтез и свойства нових диацетиленсодержащих мономеров и полимеров на их основе: автореф. на соискание научной степени канд. хим. наук / О. Ю. Оськина. – Москва, 2000. – 14 с.