

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

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

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ-2017

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України у відділі фізикохімії полімерів

Науковий керівник доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Бровко Олександр Олександрович,
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
директор інституту,
завідувач відділу фізикохімії полімерів

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Желтоножська Тетяна Борисівна,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
професор кафедри хімії високомолекулярних сполук
м. Київ

доктор хімічних наук
Заїченко Олександр Сергійович,
Національний університет «Львівська політехніка»,
провідний науковий співробітник кафедри органічної хімії
м. Львів

Захист відбудеться «10» травня 2017 р. о 14.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.179.01 Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України. 02160, м. Київ, Харківське шосе, 48, тел. (044) 559-13-94, факс (044) 292-40-64.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України (м. Київ, Харківське шосе, 48).

Автореферат розіслано «___» _____ 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



І. М. Бей

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 епокси-акрилатних 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 *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 УФ-випромінювання;
- 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 епоксидно-акрилатних ВПС.

Об'єкт дослідження – створення нових багатокомпонентних полімер-полімерних композиційних матеріалів.

Предмет дослідження – синтез, структура та властивості одночасних епоксидно-акрилатних ВПС, сформованих при опроміненні УФ-лампю або сонячним світлом.

Методи дослідження. Для вивчення кінетики фотополімеризації використовували методи інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії 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). Густина 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 Гарднера на установці У-2.

Наукова новизна одержаних результатів роботи полягає у тому, що вперше

- одержано одночасні епоксидно-акрилатні ВПС на основі епоксидних складових різної хімічної будови під дією сонячного світла та доведено можливість їх синтезу в різні пори року;
- виявлено істотний сенсibiliзуючий 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 епоксидно-акрилатних ВПС;
- при синтезі одночасних епоксидно-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 доквілля.

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. Остапук 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 CEEP Workshop on Polymer Science (Iasi, Romania, 2014), The 3d CEEP 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 реагенти 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 фізико-хімічних властивостей отриманих зразків ВПС, важливих для характеристики оптично прозорих захисних покриттів зовнішнього призначення.

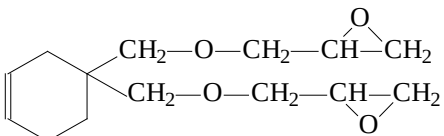
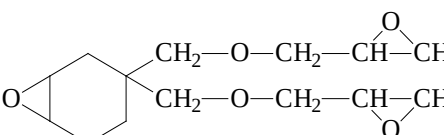
ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

КІНЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФОРМУВАННЯ ФОТООТВЕРДНЕНИХ ЕПОКСИ-АКРИЛАТНИХ ВПС

Для синтезу епокси-акрилатних ВПС як епоксидну складову використали епоксиди різної природи: аліфатичний діепоксид 1-(2',3'-епоксипропоксиметил)-1-(2'',3''-епоксипропоксиметил)-циклогекс-3-ен (УП-650Д), подібний до нього за хімічною структурою аліфатично-аліциклічний триепоксид 1-(2',3'-епоксипропоксиметил)-1-(2'',3''-епоксипропоксиметил)-3,4-епоксициклогексан (УП-650Т) з двома типами епоксигруп (аліфатичною – АЕГ і циклоаліфатичною – ЦАЕГ), а також діанові епоксиди ЕД-20 і Епікот 828 (аналог ЕД-24). Як метакрилатну складову вибрали триетиленглікольдиметакрилат (ТЕГДМ), полімеризація якого відбувається з розкриттям подвійних зв'язків (ПЗ). Хімічну структуру та властивості складових ВПС наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

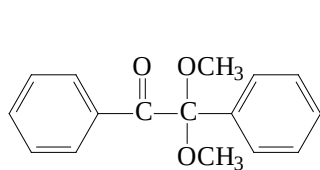
Використані в роботі складові ВПС

Хімічна формула	Характеристики
	УП-650Д – мол. маса=254, $\rho=1,064 \text{ г/см}^3$, $\eta_{25^\circ\text{C}}=0,05 \text{ Па}\cdot\text{с}$, ЕЧ=28,80%.
	УП-650Т – мол. маса=270, $\rho=1,123 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{кип}}=180\text{-}183^\circ\text{C}$, $\eta_{25^\circ\text{C}}=0,4 \text{ Па}\cdot\text{с}$, ЕЧ=39,67%.

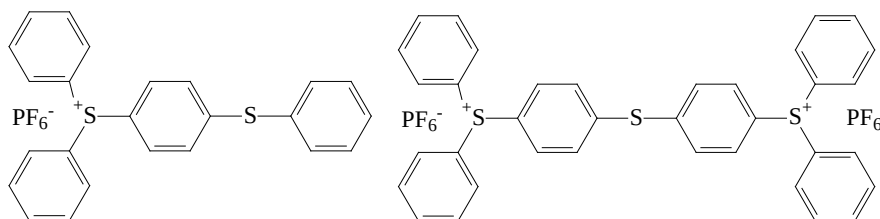
Продовження таблиці 1

$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\left[\text{Ph}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}\right]_n-\text{Ph}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}-\text{O}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2$	ЕД-20 – $\eta_{25^\circ\text{C}}=13\text{-}20 \text{ Па}\cdot\text{с}$, ЕЧ=22,70%.
$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$	Епікот 828 – мол. маса=340, $\rho=1,16 \text{ г/см}^3$, $\eta_{25^\circ\text{C}}=8 \text{ Па}\cdot\text{с}$, ЕЧ=26,59%.
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	ТЕГДМ – мол. маса=286, $\rho=1,092 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{кип}}=170\text{-}172^\circ\text{C}$, $\eta_{20^\circ\text{C}}=0,008 \text{ Па}\cdot\text{с}$.

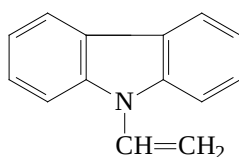
Як ініціатор вільнорадикальної полімеризації використали 2,2-диметокси-1,2-дифенілетан-1-он (кеталь), суміш трифенілсульфонієвих гексафлуорофосфатних солей (ТСГФФС, 50% р-н у пропіленкарбонаті) – як ініціатор катіонної та вільнорадикальної полімеризації, а ізопропіл-9Н-тіоксантен-9-он (ІТК) і N-вінілкарбазол (НВК) – як фотосенсибілізатори. Тригліцидиловий етер поліоксипропілентриолу (лапроксид 703), бутилметакрилат (БМА) і наведений вище УП-650Д – використали як додаткові компоненти для зниження жорсткості ВПС на основі УП-650Т. Структурні формули даних сполук наведено нижче.



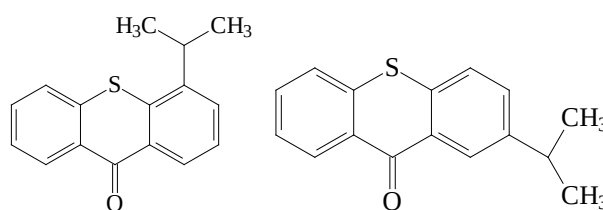
Кеталь



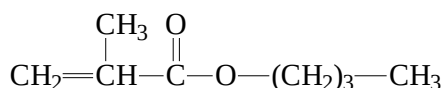
ТСГФФС



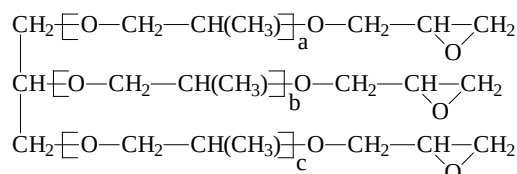
НВК



ІТК



БМА



Лапроксид 703

На основі аліфатичного епоксиду синтезували ВПС-А, циклоаліфатичного – ВПС-ЦА, ЕД-20 – ВПС-ЕД й Епікот 828 – ВПС-Е зі співвідношенням акрилатної й епоксидної складових 25/75, 50/50 і 75/25 мас. %. Склад ВПС наведено у табл. 2.

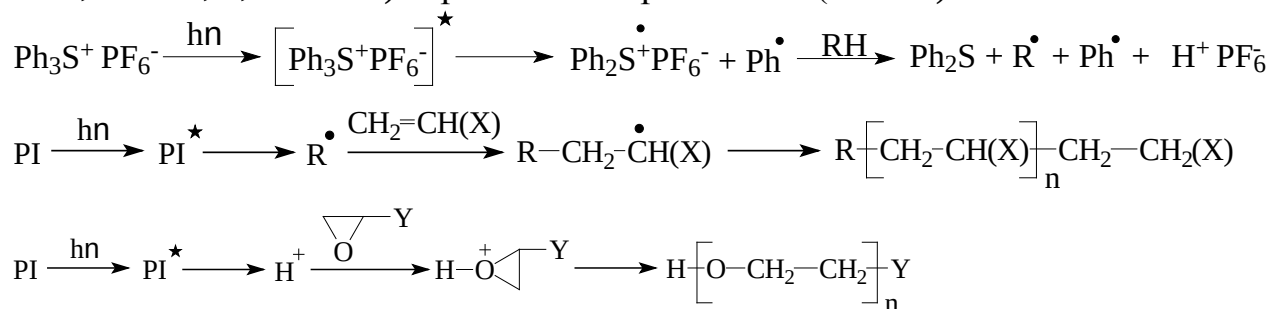
Склад синтезованих ВПС

Назва ВПС	Акрилатна складова	Епоксидна складова	Масове співвідношення «акрилат/епоксид»
ВПС-А-1	ТЕГДМ	УП-650Д	25/75
ВПС-А-2			50/50
ВПС-А-3			75/25
ВПС-ЦА-1		УП-650Т	25/75
ВПС-ЦА-2			50/50
ВПС-ЦА-3			75/25
ВПС-ЕД-1		ЕД-20	25/75
ВПС-ЕД-2			50/50
ВПС-ЕД-3			75/25
ВПС-Е-1		Епікот 828	25/75
ВПС-Е-2			50/50
ВПС-Е-3			75/25
ВПС-ЦА-А		УП-650Т, УП-650Д	50/(25/25)
ВПС-ЦА-Л		УП-650Т, лапроксид 703	50/(25/25)
ВПС-ЦА-Б	ТЕГДМ, БМА	УП-650Т	(35/15)/50

Найбільш повно досліджували ВПС зі співвідношенням 50/50, 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.

Зразки ВПС формували у вигляді плівок і покриттів завтовшки 160 мкм за кисневих (к.) і безкисневих (б/к) умов під дією випромінювання УФ-ламп ДРТ-1000 ($I=4,0$ мВт/см²) та Philips TL2001 8W ($I=1,0$ мВт/см²) з максимумами при 365 нм, а також сонячного світла зі спектром випромінювання >300 нм ($I=0,05-1,4$ мВт/см²).

З огляду на те, що ТСГФФС при фотолізі утворює як сильну кислоту $H^+PF_6^-$, так і вільні радикали, він може ініціювати полімеризацію як за катіонним, так і за вільнорадикальним механізмом (усі процеси представлено на схемах нижче, де PI – фотоініціатор, $R^\bullet$ – первинний радикал, X та Y – замісники). Цю його здатність для даних ВПС перевірили, порівнявши отримані за результатами ІЧ-спектроскопії значення ступенів перетворення функційних груп (α , %) у ВПС-ЦА-2 з використанням як одного (ТСГФФС, 4,0 мас. %), так і двох ініціаторів (ТСГФФС, 4,0 мас. %; кеталь, 0,5 мас. %) через 40 хв. опромінення (табл. 3).



Таблиця 3

Вплив різних ініціювальних систем на ефективність полімеризації ВПС-ЦА-2

Ініціювальна система	α , %		
	Подвійні зв'язки ТЕГДМ	Циклоаліфатичні епоксигрупи УП-650Т	Аліфатичні епоксигрупи УП-650Т
ТСГФФС	91,3	89,0	66,9
ТСГФФС+кеталь	94,5	75,8	42,0

У системі з одним ініціатором ступінь перетворення подвійних зв'язків дещо менший, ніж у системі з двома. Водночас ступінь перетворення епоксигруп, зокрема аліфатичних, на 15-20% більший, що вказує не лише на можливість, але й на доцільність застосування одного ініціатора для даних ВПС. Було показано, що зі зростанням концентрації ТСГФФС ступінь перетворення епоксигруп зростає, а подвійних зв'язків – зменшується, тому як оптимальну вибрали концентрацію ТСГФФС 4,00-4,25%, що забезпечує високий ступінь перетворення акрилатної складової і такий ступінь перетворення епоксидної, який, як показали подальші дослідження, достатній для їх повного термічного доотверднення.

Практично для всіх кінетичних досліджень використовували УФ-лампу ДРТ-1000. Проте, на прикладі ВПС-ЦА-2 показали також ефективність використання і УФ-лампи Philips з інтенсивністю світла, нижчою в 4 рази, що зазначено вище. У цьому випадку початкова стадія полімеризації перебігає повільніше, проте кінцеві ступені перетворення навіть дещо перевищують такі, що забезпечуються при опроміненні ДРТ-1000. Це дозволило використовувати УФ-лампу Philips для синтезу великих за площею зразків ВПС.

Відомо, що катіонна полімеризація УП-650Д як аліфатичного епоксиду є утрудненою внаслідок утворення водневих зв'язків між атомами Оксигену епоксидної та етерної груп гнучких фрагментів молекули. Проте, було виявлено, що зі збільшенням вмісту ТЕГДМ у ВПС-А (рис. 1) ступінь перетворення епоксигруп істотно зростає, що зумовлено сенсibilізувальним впливом вільнорадикальної полімеризації акрилату. Подібна тенденція має місце і для ВПС-ЦА (рис. 2).

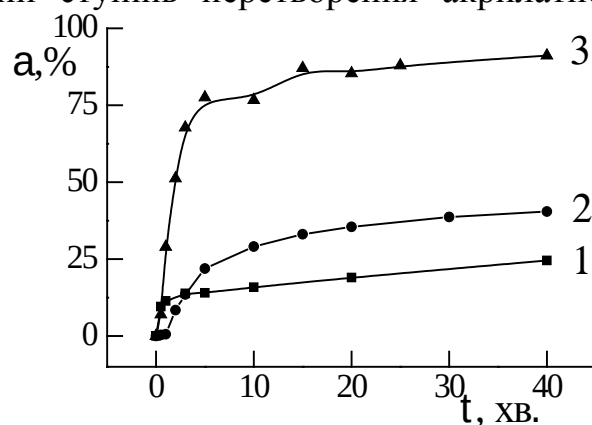


Рис. 1. Кінетичні криві перетворення епоксигруп у вихідному УП-650Д (1); ВПС-А-1 (2); ВПС-А-2 (3).

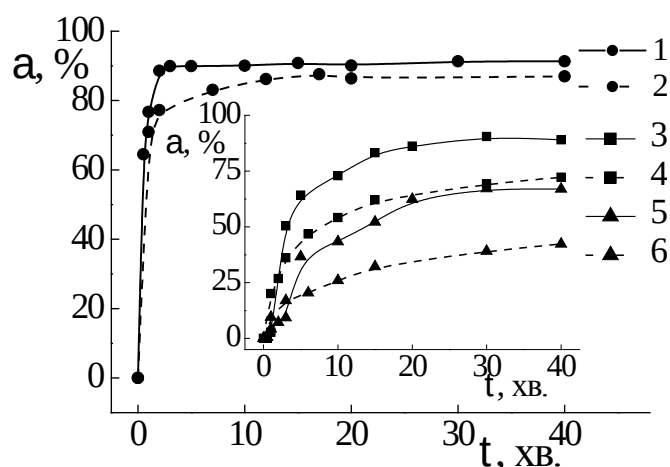


Рис. 2. Кінетичні криві конверсії ПЗ (2), ЦАЕГ (4), АЕГ (6) в УП-650Т і ТЕГДМ; ПЗ (1), ЦАЕГ (3), АЕГ (5) у ВПС-ЦА-2.

Як показано на рис. 3а і 3б, на відміну від ВПС-А та ВПС-ЦА, ступені перетворення епоксидних груп ЕД-20 і Епікот 828 у відповідних ВПС знижуються порівняно з вихідними сітками, а сенсibiliзуючий вплив акрилату, ймовірно, нівелюється високою в'язкістю епоксидних смол, а також просторовим обмеженням, яке накладає швидко сформована густозшита акрилатна сітка.

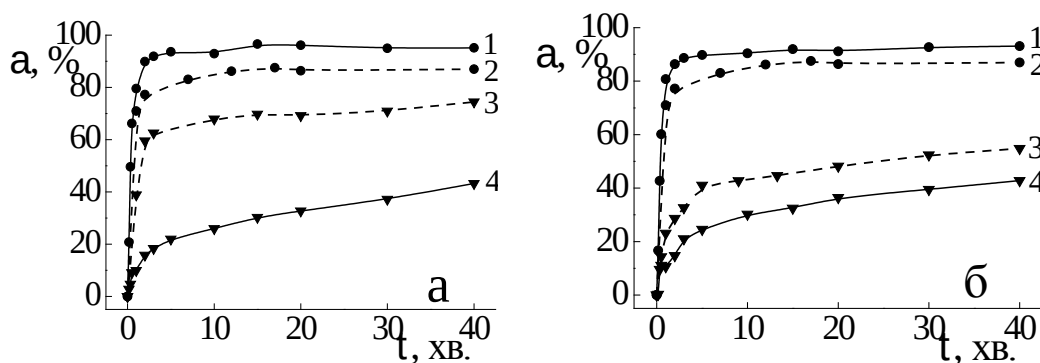


Рис. 3. Кінетичні криві перетворення ПЗ (2) і АЕГ (3) у вихідних сітках; ПЗ (1) і АЕГ (4) у ВПС-ЕД-2 (а) і ВПС-Е-2 (б).

Для ВПС на основі усіх використаних епоксидів також досліджено полімеризацію при дії сонячного світла влітку за безхмарної погоди. Порівняння кінетичних кривих перетворення функційних груп у ВПС, отриманих під дією сонячного світла та УФ-лампи показують, що при опроміненні сонячним світлом, незважаючи на його нижчу інтенсивність, ступені перетворення усіх функційних груп є вищими (для ВПС-А-2, ВПС-ЦА-2, ВПС-ЕД-2 і ВПС-Е-2 – рис. 4 а, б, в та г).

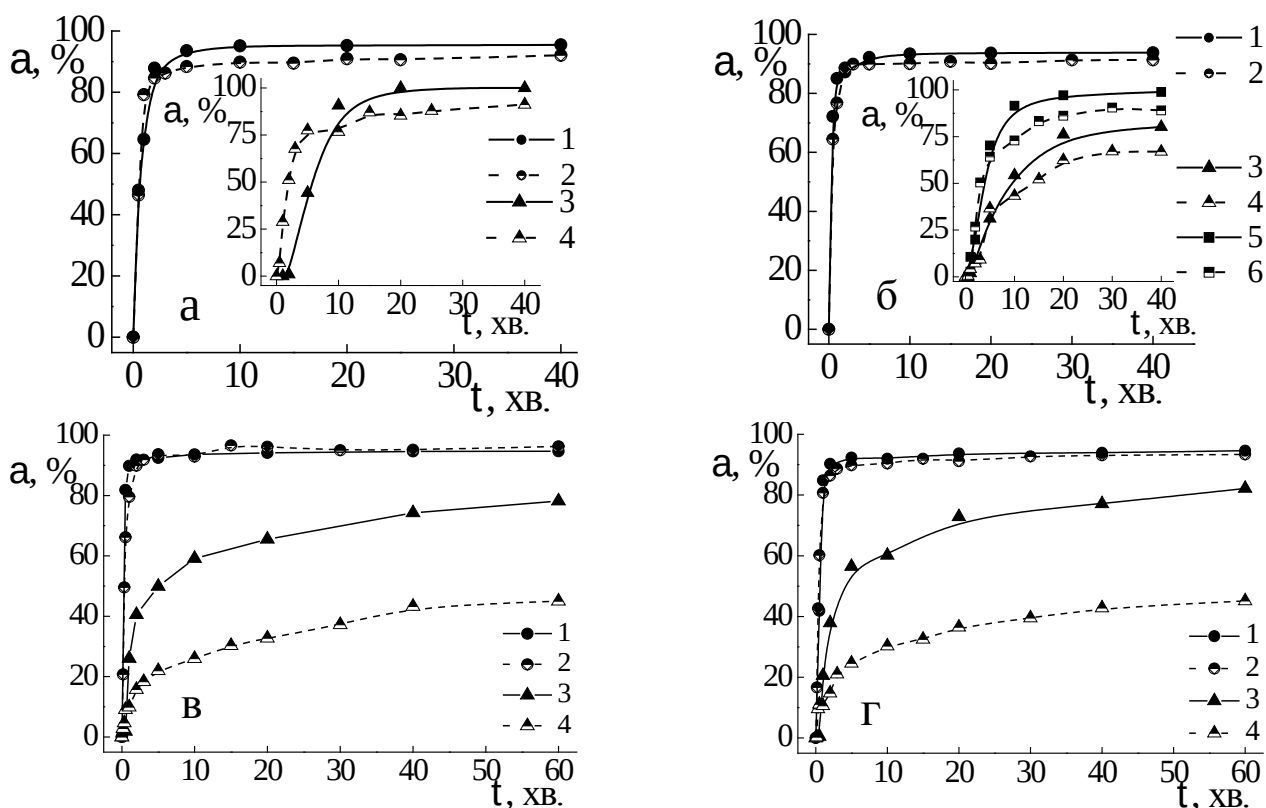


Рис. 4. Кінетичні криві перетворення ПЗ (1), АЕГ (3) і ЦАЕГ (5) при опроміненні сонячним світлом; ПЗ (2), АЕГ (4) і ЦАЕГ (6) при опроміненні УФ-лампою у ВПС-А-2 (а), ВПС-ЦА-2 (б), ВПС-ЕД-2 (в), ВПС-Е-2 (г).

Зростанню ступенів перетворення в умовах довкілля сприяє прогрівання зразків сонячними променями, яке підвищує рухливість макроланцюгів, а також широта і неперервність спектра випромінювання сонця.

При дослідженні полімеризації, ініційованої сонячним світлом, важливо було визначити вплив умов довкілля. Цей вплив вивчали на прикладі ВПС-ЦА-2, синтез яких проводили в різні пори року. Умови полімеризації та ступені перетворення функційних груп (ПЗ, ЦАЕГ, АЕГ) через 40 хв. опромінення наведено в таблиці 4.

Таблиця 4

Результати полімеризації ВПС-ЦА-2 в різні пори року

Пора року	Погода	I, мВт/см ²	t, °C	α , %		
				ПЗ	ЦАЕГ	АЕГ
Літо	Сонячно	0,95±0,07	40±5	93,8	98,9	80,2
Весна	Сонячно	0,31±0,09	13±1	92,3	95,1	70,2
Осінь	Хмарно	0,15±0,05	21±1	90,5	34,3	16,0
Зима	Хмарно	0,05±0,01	1	77,7	10,0	16,0

Зрозуміло, що при отвердненні ВПС в прохолоднішу погоду, за якої зникає сприятливий температурний вплив, а інтенсивність УФ-випромінювання сонця знижується, постає проблема підвищення повноти полімеризації, що особливо важливо для епоксидних смол. Цього можна досягти, використовуючи фотосенсибілізатори, такі як ІТК та НВК. У цьому разі внаслідок окисно-відновної реакції між сенсибілізатором і ТСГФФС утворюється додаткова кількість катіонів, які підсилюють ініціювання реакції полімеризації епоксидів.

Кінетику фотополімеризації під дією сонячного світла при введенні НВК (рис. 5а) вивчали за хмарної погоди восени, а із введенням ІТК (рис. 5б) – взимку, коли повнота полімеризації ВПС, як витікає з табл. 4, може бути найменшою. З рис. 5 видно, що незалежно від умов довкілля швидкість сенсибілізованої полімеризації зростає, а кінцеві ступені перетворення епоксидних груп істотно підвищуються порівняно з тими, які зафіксовано для паралельно досліджених зразків ВПС без сенсибілізаторів. Це доводить ефективність використання сонячного світла при введенні фотосенсибілізаторів навіть взимку.

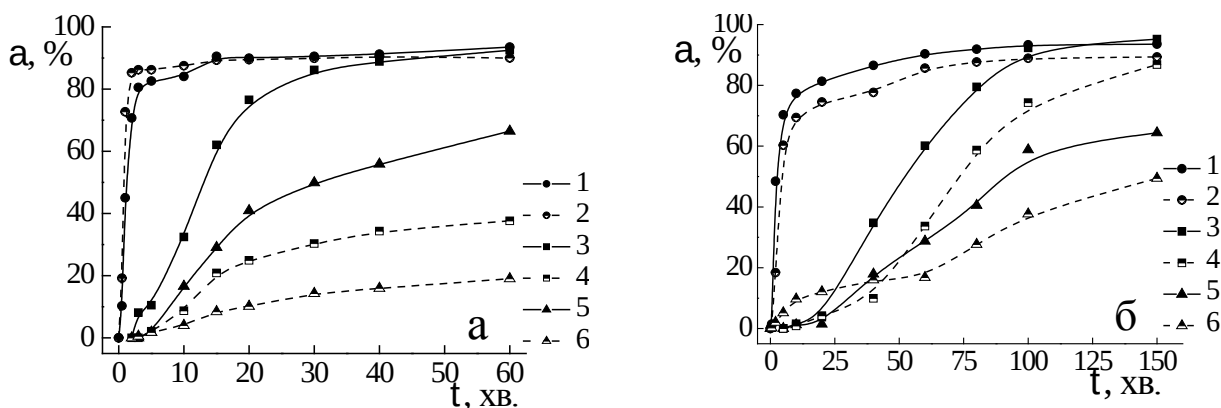


Рис. 5. Кінетичні криві конверсії ПЗ (1), ЦАЕГ (3), АЕГ (5) з сенсибілізатором; ПЗ (2), ЦАЕГ (4), АЕГ (6) без сенсибілізатора у ВПС-ЦА-2 з вмістом НВК (а) і ІТК (б).

Кінетику фотополімеризації досліджували також за допомогою методу лазерної інтерферометрії, метою використання якого було вивчення початкового етапу тверднення. Результати, отримані за допомогою лазерної інтерферометрії, узгоджуються з отриманими за допомогою ІЧ-спектроскопії, зокрема, той факт, що швидкість тверднення ТЕГДМ є найвищою, а УП-650Д – найнижчою (табл. 5).

Таблиця 5

Час тверднення композицій

Склад композиції	Час тверднення, хв
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

Кількісні кінетичні параметри полімеризації – швидкість полімеризації (v) та її константу (k), наведені у табл. 6, – визначили для ВПС-ЦА-2. Добре відомо, що вільнорадикальна полімеризація акрилатів описується кінетичним рівнянням першого порядку. Щодо порядку реакції катіонної полімеризації епоксидів однозначності у літературі немає. Графічне визначення порядку цієї реакції, проведене в межах даної роботи, показало, що вона ліпше описується рівнянням другого порядку. Згідно з літературними даними, це дозволяє судити про механізм реакції катіонної полімеризації епоксидів, зокрема, це свідчить про ключову роль у ній оксонієвого (а не карбонієвого) катіона.

Таблиця 6

Кінетичні параметри полімеризації ВПС-ЦА-2

Функційні групи	k	v_0 , моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹
Подвійні зв'язки	0,3668	0,726
Циклоаліфатичні епоксигрупи	0,0026	0,0057
Аліфатичні епоксигрупи	0,0012	0,0026

Усі описані вище

ІЧ-спектроскопічні кінетичні дослідження проводили між пластинами NaCl, тобто в безкисневих умовах, оскільки внаслідок інгібувального впливу кисню вільнорадикальна полімеризація у тонкому шарі на поверхні пластини не відбувається. Натомість товстіші плівки вдається формувати як у безкисневих (б/к) (між скляними пластинами), так і кисневих (к.) (на поверхні скляної пластини) умовах при однаковому співвідношенні епоксидної й акрилатної складових або при переважному вмісті епоксидної, яка виступає бар'єром для дифузії кисню.

Таблиця 7

Гель-фракція зразків ВПС

Склад ВПС	Безкисневі умови		Кисневі умови	
	УФ-лампа	Сон. світло	УФ-лампа	Сон. світло
ВПС-ЦА-2	98,50	97,39	90,70	85,22
ВПС-А-2	94,80	93,89	96,33	92,34
ВПС-ЕД-2	95,08	96,40	75,68	93,59
ВПС-Е-2	96,16	95,08	79,21	94,06

Для оцінки повноти отверднення ВПС в атмосфері повітря було використано результати екстракції в ацетоні. Вміст гель-фракції для ВПС-2 наведено в таблиці 7.

Як видно, ВПС, синтезовані у кисневих умовах, мають переважно нижчу гель-фракцію, ніж отримані у безкисневих, що, однак, не спостерігали для ВПС-А на основі аліфатичного епоксиду УП-650 Д.

ФАЗОВА МОРФОЛОГІЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИ-АКРИЛАТНИХ ВПС

Через те, що властивості ВПС визначає фазова морфологія, яка, як відомо, є функцією як термодинамічної спорідненості їхніх складових, так і кінетичних особливостей формування ВПС, в роботі було досліджено взаємозв'язок «морфологія – властивості». Оскільки дані фотоотверднені ВПС можна використовувати як захисні покриття, то важливо було визначити саме такі характеристики, як твердість, ударна та термічна стійкість, адгезія (особливо до скла та кремнію), світлопропускання та старіння.

У табл. 8 наведено дані визначення твердості за олівцевою шкалою для ВПС, отриманих за різних умов (твердість зростає в ряду 9В-8В-7В-6В-5В-4В-3В-2В-В-НВ-Н-2Н-3Н-4Н-5Н-6Н-7Н-8Н-9Н-10Н).

Як видно з табл. 8, твердість зразків ВПС, особливо з високим вмістом акрилату, істотно знижується у кисневих умовах синтезу. Натомість тип джерела випромінювання на твердість зразків ВПС практично не впливає.

При вивченні морфології ВПС з використанням світлової мікроскопії та СЕМ ознак фазової неоднорідності виявлено не було. Проте, дані ДМА показали, що ВПС-2 на основі діанових епоксидів, отримані у безкисневих умовах, є однофазовими (температурні залежності коефіцієнта механічних втрат $\text{tg}\delta$ характеризуються наявністю одного релаксаційного максимуму, який відповідає температурі склування $T_{\text{скл}}$), а у кисневих – фазовоподіленими (з'являється додатковий максимум) (рис. 6 і рис. 7).

З рис. 6 і 7 також видно, що значення модуля пружності E' для зразків, отриманих у безкисневих умовах, є дещо вищими, ніж для отриманих у кисневих, що вказує на більший рівень міжмолекулярної взаємодії у першому випадку. Причина такої відмінності у значеннях E' пов'язана з фазовою морфологією, яка внаслідок кінетичних

Таблиця 8

Твердість зразків ВПС

Склад ВПС	Безкисневі умови		Кисневі умови	
	УФ-лампа	Сон. світло	УФ-лампа	Сон. світло
ТЕГДМ	7Н	7Н	—	—
УП-650Т	6Н	6Н	6Н	6Н
ВПС-ЦА-1	7Н	7Н	Н	3Н
ВПС-ЦА-2	7Н	7Н	Н	3Н
УП-650Д	НВ	НВ	НВ	НВ
ВПС-А-1	Н	НВ	2В	2В
ВПС-А-2	Н	Н	2В	В
ЕД-20	2Н	2Н	Н	Н
ВПС-ЕД-1	Н	2Н	НВ	Н
ВПС-ЕД-2	3Н	4Н	3В	2В
Епікот 828	3Н	3Н	3Н	3Н
ВПС-Е-1	3Н	5Н	2В	В
ВПС-Е-2	5Н	5Н	4В	4В

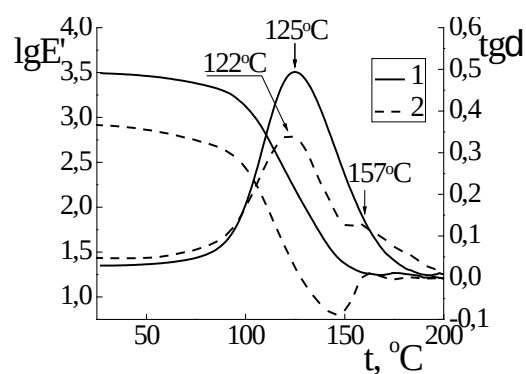


Рис. 6. Температурні залежності E' і $\text{tg}\delta$ для ВПС-ЕД-2, отриманих у б/к умовах (1); к. умовах (2).

особливостей формування відрізняється для ВПС, синтезованих за різних умов. Так, у безкисневих умовах виникає вимушена сумісність складових, які структуруються одночасно з високою швидкістю, а в кисневих умовах внаслідок повільної полімеризації ТЕГДМ встигає відбутися фазовий поділ.

На відміну від ВПС на основі діанових епоксидів, однофазова морфологія ВПС-ЦА-2 зберігається незалежно від умов формування, типу джерела УФ-випромінювання та пори року. Хоча між ВПС, сформованими взимку та влітку, все ж таки існують відмінності (табл. 9), які полягають у зниженні $T_{\text{скл}}$ та збільшенні молекулярної маси між вузлами зшивання (M_c) у першому випадку. Ця різниця, однак, зменшується при використанні сенсibilізатора ІТК або термодотвердненні зразків ВПС.

Втім, при введенні НВК, фазовий поділ у цих ВПС відбувається. Вплив НВК на фазову морфологію було досліджено для ВПС-ЦА з різним співвідношенням складових за допомогою методу ДМА (рис. 8).

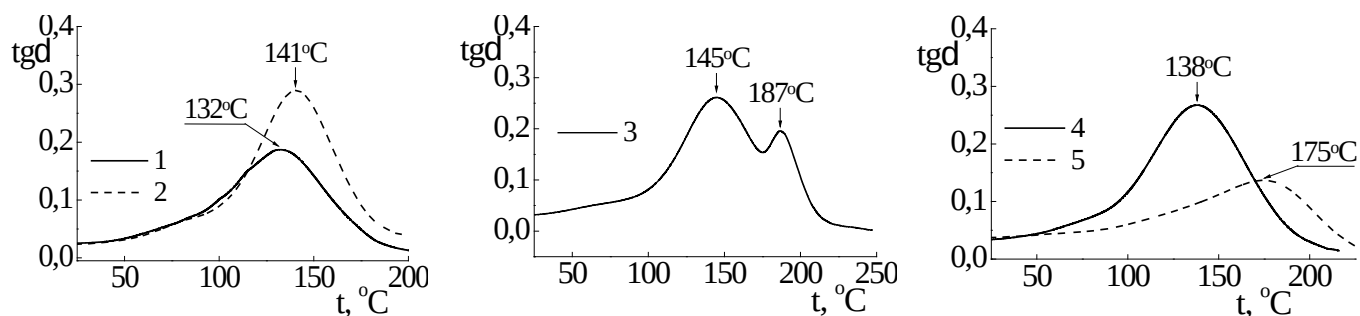


Рис. 8. Температурні залежності $\text{tg}\delta$ для НВК-вмісних систем: УП-650Т (1); ВПС-ЦА-1 (2); ВПС-ЦА-2 (3); ВПС-ЦА-3 (4); ТЕГДМ (5).

Введення НВК викликає появу двох чітких максимумів на кривих $\text{tg}\delta$ лише у ВПС-ЦА-2 (рис. 9, 3). Як показали результати ІЧ-спектроскопії, введення НВК істотно пришвидшує полімеризацію епоксиду, що таким чином може порушувати «кінетичний баланс», який забезпечував утворення однофазної морфології, та викликати фазовий поділ. Ще однією причиною такої поведінки ВПС-ЦА-2 з вмістом НВК може бути те, що модифікація епоксидної сітки масивними фрагментами НВК, ймовірно, зменшує її термодинамічну спорідненість з акрилатною сіткою.

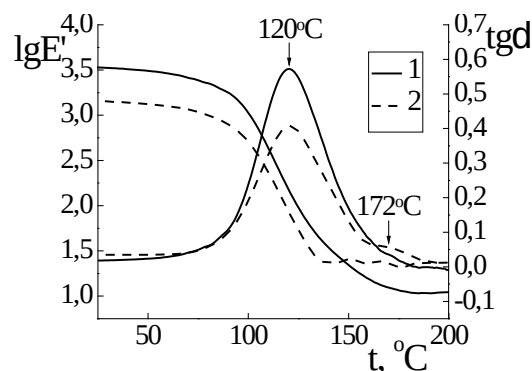


Рис. 7. Температурні залежності E' і $\text{tg}\delta$ для ВПС-Е-2, отриманих у б/к умовах (1); к. умовах (2).

Таблиця 9

M_c і $T_{\text{скл}}$ ВПС-ЦА-2, отриманих в різних умовах

Умови формування	M_c	$T_{\text{скл}}, ^\circ\text{C}$
УФ-лампа, б/к	280	138
УФ-лампа, к.	300	145
Сонячне світло влітку, б/к,	280	150
Сонячне світло влітку, к.	290	143
Сонячне світло взимку, б/к	460	119
Сонячне світло взимку, б/к, +t	350	125
Сон. світло взимку, б/к, +0,5% ІТК	390	131

Порівнюючи ВПС-2 на основі епоксидів різної хімічної будови, виявлено, що залежність $\text{tg}\delta$ -Т ВПС-А істотно відрізняється від інших ВПС та являє собою суперпозицію температурних переходів, які відповідають вихідним компонентам і міжфазовому шару, утвореному внаслідок їх часткового суміщення (рис. 9, 1 і 9.2). Слід зауважити, що релаксацийний перехід вихідного УП-650Д характеризується найвищим значенням $\text{tg}\delta$ серед усіх досліджених зразків (рис. 9, 3). Такі особливості в'язкопружної поведінки УП-650Д сприяють тому, що покриття на його основі виявляють найвищу ударну стійкість, визначену на установці У-2 (табл. 10).

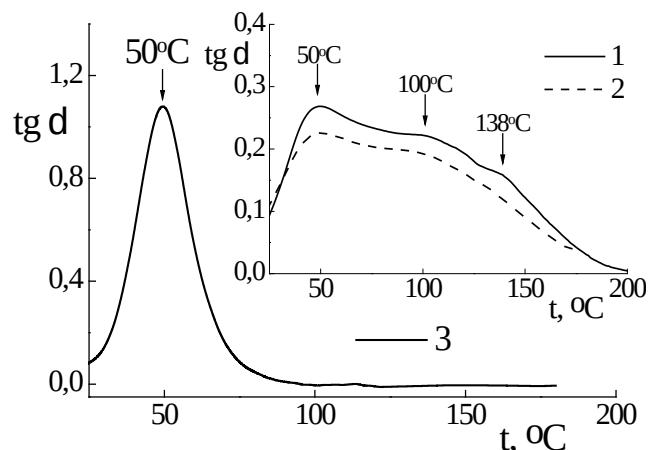


Рис. 9. Температурні залежності $\text{tg}\delta$ для ВПС-А-2, отриманих у б/к (1) і к. (2) умовах та вихідного УП-650Д (3).

Таблиця 10

Ударостійкість покриттів на основі ВПС

Склад ВПС	Ударна стійкість, см	Склад ВПС	Ударна стійкість, см
УП-650Д	>50	ВПС-ЦА-Б	40
ВПС-А-2	>50	ВПС-ЦА-Л	30
ВПС-А-2	>50	ВПС-ЦА-А	33
УП-650Т	1,5	ВПС-ЕД-2	24
ВПС-ЦА-2	15	ВПС-Е-2	20

З табл. 10 видно, що високою ударостійкістю також характеризуються ВПС-ЦА-А, у яких УП-650Д відіграв роль додаткового компонента ВПС. У цих ВПС, так само як і у ВПС-А, на температурних залежностях $\text{tg}\delta$ наявний широкий релаксацийний максимум (рис. 10, 1). Його появу можна пояснити зближенням і накладанням інтервалів температурних переходів усіх компонентів ВПС. Введення ж, з метою зниження крихкості, лапроксиду 703 (рис. 10, 2) та БМА (рис. 10, 3) викликає появу чітких додаткових максимумів, що вказує на наявність фазової сегрегації.

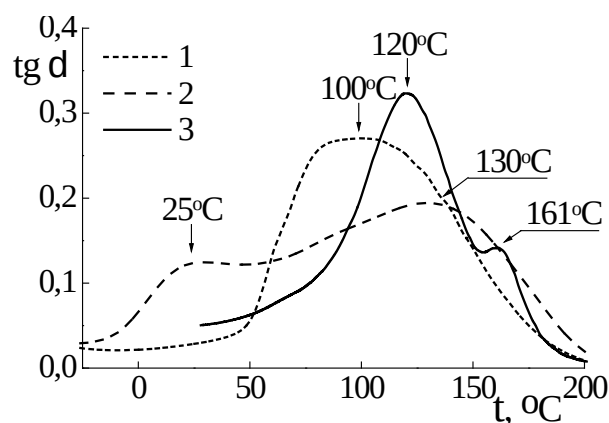


Рис. 10. Температурні залежності $\text{tg}\delta$ для ВПС-ЦА-А (1), ВПС-ЦА-Л (2) і ВПС-ЦА-Б (3).

Цікаво, що наявність у ВПС фазового поділу, однак, не впливає на їхні оптичні властивості. Так, усі зразки ВПС, незалежно від способу отримання та фазової морфології, є оптично прозорими у видимій ділянці спектра випромінювань, що підтверджують дані з дослідження світлопропускання плівок на основі ВПС

(отримані значення світлопропускання становлять >92%, рис. 11).

Для зниження жорсткості ВПС, як зазначалося вище, додатково вводили БМА, лапроксид 703 й УП-650Д. Проте, вивчаючи їх вплив на властивості ВПС-ЦА, виявлено, що введення БМА знижує твердість ВПС аж на 7 пунктів (табл. 11). В свою чергу при введенні лапроксиду 703 істотно погіршується адгезія (табл. 12), яка для усіх ВПС-2 без вмісту додаткових компонентів складає практично 100% до скла, сталі, алюмінію та (для ВПС-А-2 та ВПС-ЦА-2) кремнію.

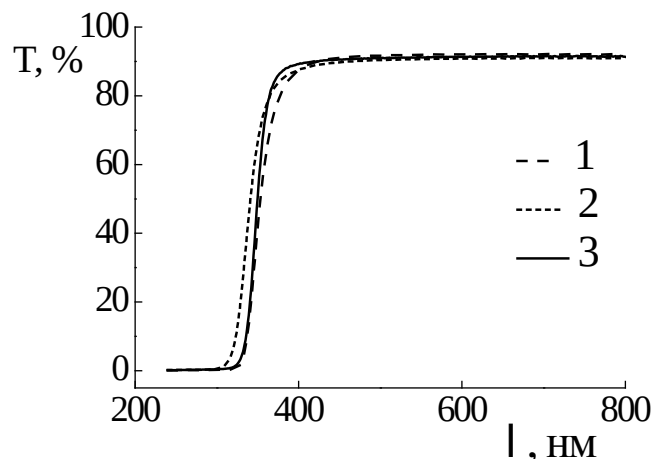


Рис. 11. Спектри світлопропускання: ВПС-Е-2 (1), ВПС-ЦА-2 (2), ВПС-А-2 (3).

Таблиця 11

Вплив додаткових компонентів на твердість зразків ВПС-ЦА

Спосіб отримання	Склад ВПС			
	ВПС-ЦА-2	ВПС-ЦА-Б	ВПС-ЦА-Л	ВПС-ЦА-А
б/к	7Н	5Н	5Н	6Н
к.	3Н	3В	3Н	3Н

При введенні до складу ВПС-ЦА УП-650Д було виявлено, що саме він є оптимальним додатковим компонентом, оскільки у цьому разі при комбінації циклоаліфатичного й аліфатичного епоксидів у складі епокси-акрилатної ВПС без зниження адгезії вдається поєднати високу твердість з високою ударостійкістю, які забезпечують УП-650Т і УП-650Д відповідно (табл. 13).

Таблиця 12

Вплив додаткових компонентів на адгезію ВПС-ЦА

Склад ВПС	Адгезійна міцність, %		
	Алюміній	Сталь	Скло
ВПС-ЦА-2	100	100	100
ВПС-ЦА-Б	99,5	100	100
ВПС-ЦА-Л	99,74	97,35	82,67
ВПС-ЦА-А	100	100	100

Таблиця 13

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

Властивості	Склад ВПС		
	ВПС-ЦА-2	ВПС-ЦА-А	ВПС-А-2
Твердість	3Н	3Н	2В
Ударостійкість, см	15	33	>50

Поліпшення властивостей ВПС порівняно з вихідними компонентами спостерігається також при дослідженні стійкості до термоокиснювальної деструкції (табл. 14) та прискорених досліджень старіння полімерів у кліматичній камері.

З табл. 14 видно, що температура початку деструкції усіх ВПС, визначена при 5% втрати маси ($T_{5\%}$), перевищує таку для найменш термостійкої акрилатної сітки. Майже усі досліджені зразки ВПС, як і зразки вихідних сіток, характеризуються двома основними стадіями реакції термоокиснювальної деструкції, для яких розраховували значення ефективної енергії активації.

При аналізі даних прискореного дослідження старіння виявлено, що ВПС на основі УП-650Д та УП-650Т характеризуються нижчими показниками втрати маси під впливом підвищених температур, вологості та УФ-світла, ніж відповідні вихідні сітки, що є ще однією перевагою синтезу ВПС (табл. 15).

Таблиця 14

Показники стійкості ВПС до термоокиснювальної деструкції

Склад ВПС	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$
ТЕГДМ	233	262; 391
УП-650Т	305	345; 428
УП-650Д	252	343; 400
Епікот 828	274	293; 429
ВПС-ЦА-2	251	294; 329; 410
ВПС-А-2	246	322; 397
ВПС-Е-2	276	317; 419

Таблиця 15

Зміна маси зразків ВПС при дослідженні прискореного старіння, %

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

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 природного УФ-випромінювання, та встановлено кінетичні закономірності формування, які полягають у істотному взаємовпливі обох реакцій полімеризації. Так, епоксидна складова (при вмісті $\geq 50\%$) 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 $\geq 50\%$) виступає сенсibilізатором полімеризації циклоаліфатичного, та особливо аліфатичного, епоксидів, збільшуючи ступінь перетворення епоксигруп останнього з 27,7 до 91,1%.

2. Виявлено ефективність використання сонця як джерела УФ-випромінювання 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 фотосенсibilізатори, 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; на основі циклоаліфатичного епоксиду – однофазовими; на основі діанових епоксидів у кисневих умовах – фазовоподіленими, а при полімеризації у безкисневих – однофазовими.

6. Введення фотосенсibilізатора 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.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Influence of N-vinylcarbazole on the photopolymerization process and properties of epoxy-acrylate interpenetrating polymer networks / T.F. Samoilenko, N.V. Iarova, S.M. Ostapiuk, M.H. Tkalic, L.O. Vorontsova, D.O. Klymchuk, O.O. Brovko // E-Polymers. – Vol. 16, No 6. – P. 429-435. *Особистий внесок дисертанта: проведення експериментів, аналіз результатів та підготовка статті.*

2. УФ-отверднені епокси-акрилатні композиції (огляд) / Т.Ф. Самойленко, О.О. Бровко, Н.В. Ярова // Полімерний журнал. – 2014. – 36, № 1. – С. 66-77. *Особистий внесок дисертанта: аналіз літературних даних і підготовка статті.*

3. Кінетика УФ-ініційованого формування епокси-акрилатних взаємопроникних полімерних сіток за різних умов тверднення / Т.Ф. Самойленко, О.О. Бровко, Н.В. Ярова, Г.Я. Менжерес // Український хімічний журнал. – 2014. – 80, № 6. – С. 110-116. *Особистий внесок дисертанта: проведення експериментів,*

участь в обговоренні одержаних результатів і підготовці статті.

4. Особливості формування епокси-акрилатних взаємопроникних полімерних сіток під впливом сонячного випромінювання / Т.Ф. Самойленко, О.О. Бровко, Н.В. Ярова, Г.Я. Менжерес // Доповіді НАНУ. – 2014. – № 7. – С. 122-125. *Внесок дисертанта: проведення експерименту, інтерпретація результатів.*

5. The sensitization of aliphatic epoxy photopolymerization in epoxy-acrylate interpenetrating polymer networks / T. Samoilenko, N. Iarova, H. Menzheres, O. Brovko // French-Ukrainian Journal of Chemistry. – 2014. – 2, No 1. – P. 5-9. *Внесок дисертанта: проведення експериментів, аналіз отриманих результатів та підготовка статті.*

6. Встановлення кінетичних закономірностей фотохімічно ініційованої полімеризації сумішей епоксидних і акрилатних мономерів / Т.Ф. Самойленко, Н.В. Ярова, Г.Я. Менжерес, О.О. Бровко, О.М. Горбатенко // Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки і технології. – 2015. – № 170. – С. 40-44. *Особистий внесок дисертанта: аналіз літератури, проведення експериментів, участь в обговоренні одержаних результатів та підготовці статті.*

7. Формування та властивості фотоотверднених діанових епоксидних смол і епокси-акрилатних взаємопроникних полімерних сіток на їхній основі / Т.Ф. Самойленко, Н.В. Ярова, С.М. Остапук, М.Г. Ткаліч, О.І. Демчина, І.Ю. Євчук, О.О. Бровко // Полімерний журнал. – 2016. – 38, № 1. – С. 40-46. *Особистий внесок дисертанта: синтез ВПС на основі діанових епоксидів, участь в аналізі одержаних результатів та підготовці статті.*

8. Пат. 108587 Україна, ПМК⁵¹ C08J 3/28, C08G 59/24, C08G 59/32, C08F 2/48, C09D 163/10, C09J 163/10. Спосіб отримання фототвердного епоксидного матеріалу для покриття / Т.Ф. Самойленко, О.О. Бровко, Н.В. Ярова, Г.Я. Менжерес – Опубл. 12.05.2015, Бюл. № 21. *Внесок дисертанта: аналіз літератури, проведення експериментів, участь в обговоренні результатів.*

9. Самойленко Т.Ф. Вплив концентрації фотоініціатора на формування епокси-акрилатних взаємопроникних полімерних сіток // V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. – Київ, 2014. – С. 74.

10. Samoilenko T., Iarova N., Menzheres H., Brovko O. The free-radical-promoted cationic photopolymerization of aliphatic epoxide in the presence of acrylate oligomer // VIII Ukrainian-Polish conference “Polymers of special applications”. – Palianytsia, Ivano-Frankivs’k region, 2014. – P. 105.

11. Samoilenko T., Iarova N., Menzheres H., Brovko O. Sunlight induced photopolymerization of epoxy-acrylate interpenetrating polymer networks // The 2nd SEEPN workshop on polymer science. – Iasi, Romania, 2014. – P. 221-224.

12. Самойленко Т. Ф. Особливості в'язкопружної поведінки фототвердних епокси-акрилатних композицій, встановлені методом динамічного механічного аналізу // VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2015". – Харків, 2015. – С. 238-239.

13. Самойленко Т., Ярова Н., Менжерес Г., Бровко О. Використання енергії сонячного випромінювання для виготовлення полімерних фототвердних епокси-акрилатних матеріалів // П'ятнадцята наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2015”. – Львів, 2015. – С. 319.

14. Самойленко Т.Ф., Ярова Н.В., Бровко О.О., Воронцова Л.О. Дослідження структурних особливостей епокси-акрилатних взаємопроникних полімерних сіток // Міжнародна науково-практична конференція «Проблеми механіки та фізико-хімії конденсованого стану речовини». – Миколаїв, 2015. – С. 141-142.
15. Samoilenko T., Iarova N., Brovko O. The influence of component ratio and reaction conditions on the properties of photocured epoxy-acrylate interpenetrating polymer networks // The 3d CEEP workshop on polymer science. – Iasi, Romania, 2015. – P. 199-202.
16. Samoilenko T. F., Iarova N. V., Brovko O. O. Thermo-oxidative stability of the photocured epoxy-acrylate interpenetrating polymer networks // 11th International Saint-Petersburg conference of young scientists. – Saint-Petersburg, 2015. – P. 129.
17. Самойленко Т. Ф. Дослідження адгезії та міцності при ударі УФ-отверднених епокси-акрилатних взаємопроникних полімерних сіток // Міжнародна міждисциплінарна наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених «Science and Scientists». – Дніпропетровськ, 2015. – С. 286-289.
18. Самойленко Т. Ф. Густина зшивання фотоотверднених епокси-акрилатних сіток // Міжнародна міждисциплінарна наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених «Science and Scientists». – Дніпропетровськ, 2015. – С. 289-292.
19. Самойленко Т. Ф., Ярова Н. В., Бровко О. О. Встановлення кінетичних параметрів фотополімеризації епокси-акрилатних взаємопроникних полімерних сіток // IX Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення». – Вінниця, 2016. – С. 256.
20. Samoilenko T. F. Photoinduced formation of epoxy-acrylate interpenetrating polymer networks based on dyane epoxy resins // XVIII Наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії». – Одеса, 2016. – С. 74.

АНОТАЦІЯ

Самойленко Т. Ф. УФ-отверднені одночасні епокси-акрилатні взаємопроникні полімерні сітки. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук. – Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, 2017.

Дисертаційну роботу присвячено синтезу фотоотверднених одночасних епокси-акрилатних взаємопроникних полімерних сіток (ВПС) на основі диметакрилату та епоксидів різної природи під дією штучного і природного УФ-випромінювання. Показано, що наявність епоксидної складової знижує інгібувальний вплив кисню повітря на полімеризацію за вільнорадикальним механізмом, а наявність акрилатної – сенсibiliзує полімеризацію аліфатичного та циклоаліфатично-аліфатичного епоксидів за катіонним механізмом. Вивчення кінетики фотополімеризації в умовах довкілля показало, що для отверднення даних систем як джерело УФ-випромінювання можна використовувати сонце.

Виявлено, що умови синтезу (відсутність чи наявність кисню), на відміну від типу використаного джерела УФ-випромінювання, істотно впливають як на фазову морфологію, так і на властивості ВПС. Зокрема, кінетичні особливості формування в різних умовах зумовлюють утворення як однофазових, так і фазовоподілених систем, що, однак, не впливає на світлопропускання зразків на основі ВПС, які в

усіх випадках є оптично прозорими. Результати роботи показують, що фотоотверднені одночасні епоксидно-акрилатні ВПС є перспективними матеріалами для створення оптично прозорих захисних покриттів зовнішнього використання.

Ключові слова: взаємопроникні полімерні сітки, епоксиди, акрилати, ініційована сонячним світлом фотополімеризація, вільнорадикальна і катіонна полімеризація, інгібувальний вплив кисню.

SUMMARY

Samoilenko T. F. UV-cured simultaneous epoxy-acrylate interpenetrating polymer networks. – Manuscript copyright.

Thesis for Candidate of Chemical Sciences Degree (Philosophy Doctor) in specialty 02.00.06 – Chemistry of Macromolecular Compounds. – Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, 2017.

The thesis is devoted to the synthesis of photocured simultaneous epoxy-acrylate interpenetrating polymer networks (IPNs) based on dimethacrylate and epoxides of different chemical nature (aliphatic, cycloaliphatic and dyane ones) under the irradiation of UV-lamp and sunlight, as well as to establishment of the regularities of kinetics, phase morphology, and properties of obtained IPNs.

The mixture of triphenylsulfonium hexafluorophosphate salts, known to be an effective cationic photoinitiator, capable of releasing cationic and free radical reactive species, was used to induce polymerization processes of both epoxy and acrylate components. The addition of free radical photoinitiator was demonstrated to be needless for given systems due to provoking a decrease in epoxy groups conversion.

It was shown that the presence of epoxy component reduces the inhibition effect of atmospheric oxygen on the polymerization via free radical mechanism, and the presence of acrylate one – sensitizes the polymerization of aliphatic and cycloaliphatic epoxides via cationic mechanism. The conversion degrees of epoxy groups of dyane epoxides, which are less in the IPNs than in the neat networks, can be increased by thermal post-curing of UV-irradiated samples due to the temperature sensitivity of cationic polymerization.

Studying of polymerization kinetics under environmental conditions showed that for effective curing of given systems the sun can be used as a source of UV-radiation. The conversion degrees of different functional groups in all investigated IPNs, obtained under irradiation of the sunlight on the hot cloudless weather at summer, despite its lower intensity, are higher than in the ones obtained under irradiation of the UV-lamp. This fact can be accounted for both the heating of the sample with sun radiations, and the width and continuity of the sun radiation spectrum. The investigation of IPNs curing with the sunlight at different seasons showed that photopolymerization proceeds even at winter, but with a lower rate. In order to increase the conversion degrees of functional groups on the cool cloudy weather, at which the favorable temperature effect and the intensity of UV-radiation decrease, it is recommended to use photosensitizers, the effectiveness of which was shown for isopropyl-9H-thioxanthene-9-one and N-vinylcarbazole.

The reaction conditions (the absence or the presence of atmospheric oxygen), contrary to the type of the used source UV-radiation, were revealed to influence the phase morphology and the properties of IPNs significantly. Particularly, kinetic regularities of IPNs formation in different conditions lead to formation of both single-phase and phase-

separated systems. It was revealed that the addition of N-vinylcarbazole as a photosensitizer and of both laproxide 703 and butyl methacrylate as modifiers for decreasing the samples brittleness to the composition of IPN based on cycloaliphatic epoxide cause their phase separation. Phase morphology, however, does not influence the light transmittance of IPN specimens, which are optically transparent in all cases.

By combining epoxy and acrylate compounds in the composition of IPNs it was managed to improve the majority of investigated characteristics compared to their neat networks. From the viewpoint of achievement of optimal characteristics important for producing protective coatings, including impact resistance, surface hardness, and adhesion to different substrates, it is reasonable to use aliphatic epoxide as a modifier of IPNs based on a cycloaliphatic one.

The results of the thesis show that photocured simultaneous epoxy-acrylate IPNs are the promising materials for production of optically transparent protective coating for outdoor application.

Key words: interpenetrating polymer networks, epoxides, acrylates, sunlight induced photopolymerization, free radical and cationic polymerization, oxygen inhibition effect.

АННОТАЦИЯ

Самойленко Т. Ф. УФ-отвержденные одновременные эпокси-акрилатные взаимопроникающие полимерные сетки. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений. – Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, 2017.

Диссертационная работа посвящена синтезу фотоотвержденных одновременных взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) на основе диметакрилата и эпоксидов разной природы под действием искусственного и природного УФ-излучения. Показано, что присутствие эпоксидной составляющей снижает ингибирующее влияние кислорода воздуха на полимеризацию по свободнорадикальному механизму, а присутствие акрилатной – сенсibiliзирует полимеризацию алифатического и циклоалифатично-алифатического эпоксидов по катионному механизму. Изучение кинетики фотополимеризации в условиях окружающей среды показало, что для отверждения данных систем как источник УФ-излучения можно использовать солнце.

Обнаружено, что условия синтеза (отсутствие или присутствие кислорода), в отличие от типа используемого источника УФ-излучения, существенно влияют как на фазовую морфологию, так и на свойства ВПС. В частности, кинетические особенности формирования в разных условиях вызывают образование как однофазных, так и фазоворазделенных систем, что, однако, не влияет на светопропускание образцов на основе ВПС, которые во всех случаях являются оптически прозрачными. Результаты работы показывают, что фотоотвержденные одновременные эпокси-акрилатные ВПС являются перспективными материалами для создания оптически прозрачных защитных покрытий внешнего использования.

Ключевые слова: взаимопроникающие полимерные сетки, эпоксиды, акрилаты, иницированная солнечным светом фотополимеризация, радикальная и катионная полимеризация, ингибирующее влияние кислорода.