



УДК 544.526:542.952.6:678.686:678.744.33

Т. Ф. Самойленко, Н. В. Ярова, Г. Я. Менжерес, О. О. Бровко

Особливості формування епоксикакрилатних взаємопроникних полімерних сіток під впливом сонячного випромінювання

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. Ю. Керчею)

Досліджено кінетичні особливості синтезу одночасних епоксикакрилатних взаємопроникних полімерних сіток під впливом сонячного випромінювання. Проведено порівняльний аналіз ступеня перетворення функціональних груп для полімеризації в штучних і природних умовах. Виявлено, що при сонячному опроміненні конверсія епоксигруп є вищою, ніж при опроміненні УФ-лампю, а конверсія подвійних зв'язків є практично однаковою для обох систем.

Одним із найновіших і найбільш економічних та екологічно спрямованих етапів у розвитку фотохімії високомолекулярних сполук є полімеризація з використанням сонця як джерела ультрафіолетового випромінювання. Такий підхід не лише дозволяє істотно знизити енергетичні та виробничі витрати, а й забезпечує певні технологічні зручності для створення об'єктів великих розмірів у будівничій галузі та покриттів для матеріалів зовнішнього використання [1]. Було здійснено деякі досить успішні спроби проведення полімеризації, переважно вільнорадикальної, в умовах природного сонячного опромінення [2], проте практично недослідженим залишається таке цікаве й актуальне завдання, як одночасна полімеризація суміші мономерів за різними механізмами, зокрема акрилатів — за вільнорадикальним механізмом, а епоксидів — за катіонним з утворенням, як наслідок, взаємопроникних полімерних сіток (ВПС), які поєднують найліпші властивості обох компонентів. Зважаючи на це, нами було досліджено процес формування епоксикакрилатних ВПС під дією сонячного опромінення, а також порівняно отримані результати з результатами полімеризації в умовах опромінення лабораторною УФ-лампю.

Для утворення ВПС використовували циклоаліфатичну трифункціональну епоксидну смолу УП-650 Т і біфункціональний триетиленглікольдиметакрилат (ТЕГДМ) у масовому

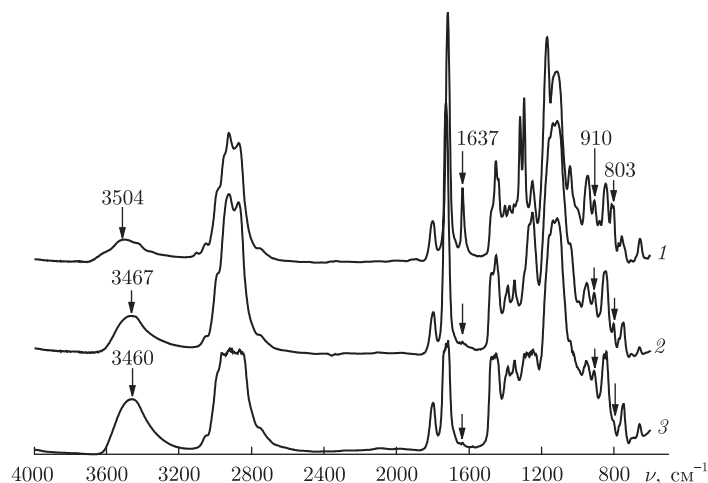
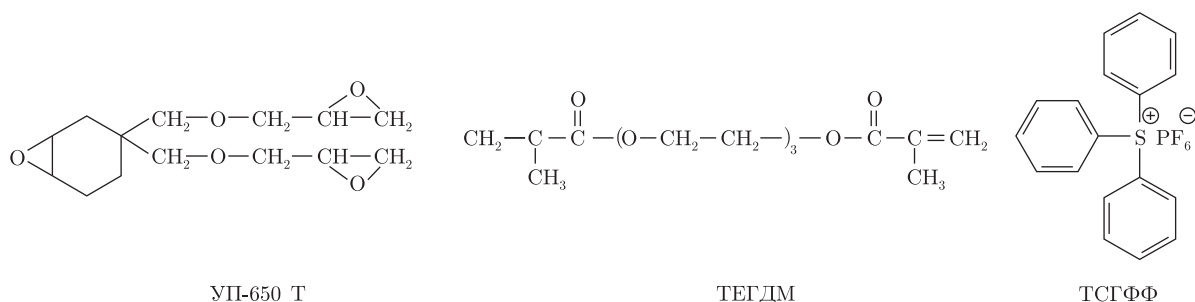


Рис. 1. ІЧ-спектри суміші: вихідної (1), затвердлої УФ-лампою (2) та затвердлої сонячним випромінюванням (3)

співвідношенні 1 : 1, а також трифенілсульфоній гексафлуорофосфат (ТСГФФ, 50%-й розчин у пропіленкарбонаті) як фотоініціатор обох видів полімеризації [3] у кількості 3,0% за масою. Хімічна структура сполук така:



Для фотохімічної полімеризації використовували УФ-випромінювання ртутно-кварцевої лампи ДРТ-1000 (інтенсивність випромінювання на площині поверхні зразка при довжині хвилі 365 нм — 4,0 мВт/см²) та сонячне випромінювання (50°27'00" пн. ш. 30°31'25" сх. д.), середня інтенсивність якого при безхмарній сонячній погоді опівдні в червні — 2,0 мВт/см². Кінетику фотополімеризації сумішей досліджували методом ІЧ спектроскопії. Спектри зразків, опромінюваних УФ-світлом у вигляді тонких плівок між сольовими пластинами NaCl, знімали через певні проміжки часу в частотному діапазоні від 4000 до 600 см⁻¹ (ІЧ-спектрофотометр “Tenzor 37”, “Brucker”, Німеччина).

Характеристичними смугами в ІЧ-спектрах досліджуваних композицій, наведених на рис. 1, є смуги деформаційних коливань двох типів епоксидних груп для УП-650 Т (910 см⁻¹ для групи, сполученої з аліфатичною частиною молекули, та 803 см⁻¹ для конденсованої з циклоаліфатичним фрагментом) та смуга валентних коливань подвійних зв'язків для ТЕГДМ (1637 см⁻¹) [4, 5].

За зниженням інтенсивності цих смуг поглинання була оцінена кінетична залежність ступеня перетворення даних груп (рис. 2).

Отримані результати вказують на значні відмінності в реакційній здатності різних функціональних груп. Найвищого ступеня перетворення досягають подвійні зв'язки акрилатної

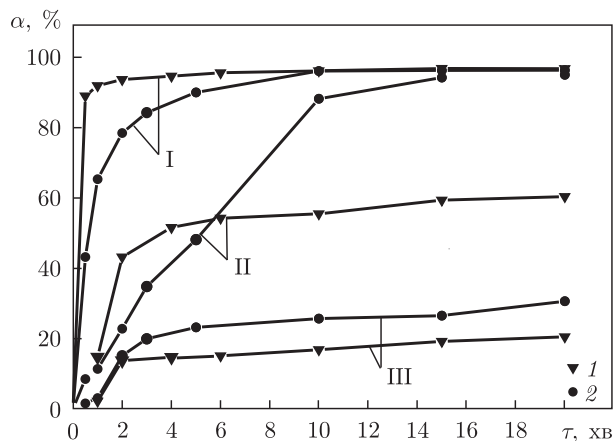


Рис. 2. Кінетичні залежності ступеня перетворення (α) функціональних груп: I — подвійних зв'язків; II — циклоаліфатичних епоксидних груп; III — гліцидилових епоксидних груп.
Умовні позначення: 1 — УФ-лампа; 2 — сонячне випромінювання

складової, дещо нижчого — циклоаліфатичні епоксидні групи, і найменшу активність виявляють аліфатичні епоксигрупи.

При порівнянні кінетики твердіння сумішей за різних умов видно, що внаслідок вищої інтенсивності випромінювання УФ-лампи подвійні зв'язки акрилатної компоненти при сонячному опроміненні реагують дещо повільніше, ніж при штучному, але досягають практично такого самого ступеня перетворення — 96,1% через 20 хв опромінення для природних умов порівняно з 96,6% для лабораторних. Цікавим є те, що при твердненні сонячним світлом ступінь перетворення обох типів епоксидних груп є вищим, ніж при твердненні випромінюванням УФ-лампи: 94,9 й 30,5% у порівнянні з 60,3 й 20,4% для циклоаліфатичних і гліцидилових епоксигруп відповідно. Зважаючи на високу температуру навколишнього середовища влітку під час проведення кінетичних досліджень ($t = 40^\circ\text{C}$) та інтенсивне прогрівання зразка сонячними променями, поліпшення процесу катіонної полімеризації можна пояснити її чутливістю до теплового ефекту [6]. Ще одна причина активізації розкриття епоксидних груп може бути пов'язана з широтою спектра сонячного випромінювання (рис. 3). Хоча інтенсивність останнього з довжиною хвилі 365 нм удвічі нижча, ніж така для лабораторної лампи, проте сумарна кількість енергії, поглинутої фотоініціатором під сонцем може перевищувати значення енергії від УФ-лампи. Цей факт стає особливо важливим при врахуванні того, що ефективність поглинання фотоініціатором ТСГФФ УФ-світла в цьому діапазоні, а отже, і його ефективність ініціювання, є найвищими на довжині хвилі 300 нм, а максимум випромінювання лампи знаходиться на 365 нм [1, 7, 8]. Рис. 3 демонструє спектри випромінювання УФ-лампи ДРТ-1000 [7], сонячного світла [1] та спектр поглинання ТСГФФ [8], які показують досить високу ефективність використання сонячної енергії для фотозбудження цього ініціатора.

Таким чином, згідно з даними проведених досліджень, показано, що в умовах зовнішнього природного середовища вперше було сформовано одночасні ВПС на основі епоксидних та акрилатних смол. Доведена можливість використання сонячного світла як альтернативного джерела УФ-випромінювання для твердіння даних систем. Також було встановлено, що при заміні штучного випромінювання на природне ефективність розкриття по-

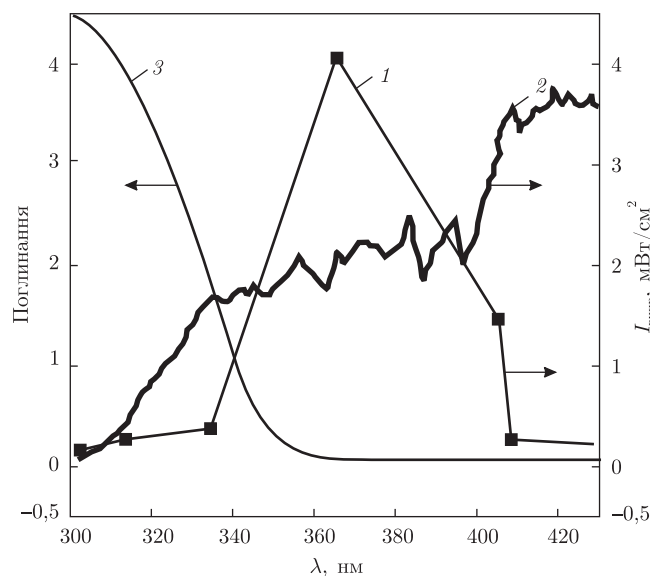


Рис. 3. Спектри випромінювання ДРТ-1000 (1), сонячного світла (2) та поглинання фотоініціатора ТСГФФ (3)

двійних зв'язків не змінюється, а ефективність розкриття епоксидних кілець навіть зростає внаслідок сприятливого температурного впливу і розширення спектра джерела випромінювання.

1. Decker C., Bendaikha T. Interpenetrating polymer networks. II. Sunlight-induced polymerization of multi-functional acrylates // J. Appl. Polym. Sci. – 1998. – **70**. – P. 2269–2282.
2. Lalevée J., Fouassier J. P. Recent advances in sunlight induced polymerization: role of new photoinitiating systems based on the silyl radical chemistry // Polym. Chem. – 2011. – **2**. – P. 1107.
3. Самойленко Т. Ф., Ярова Н. В., Менжесерес Г. Я. та ін. ІЧ-спектроскопічні дослідження фотоініційованої полімеризації епоксидної смоли УП-650 Т, триетиленглікольдиметакрилату і композицій на їхній основі: Тез. доп. XIII Укр. конф. з високомолекул. сполук, 7–10 жовт. 2013 р., м. Київ. – Київ: Ін-т хімії високомолекул. сполук НАН України, 2013. – С. 290–292.
4. Менжесерес Г. Я., Дядюша А. Г., Ватулев В. Н. и др. Фотохимически инициированная катионная полимеризация эпоксидных смол // Журн. прикл. химии. – 1989. – **10**. – С. 2348–2352.
5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1963. – 591 с.
6. De Brito M., Allonas X., Croutxe-Barghorna C. et al. Kinetic study of photoinduced quasi-simultaneous interpenetrating polymer networks // Progr. Organ. Coatings. – 2012. – **73**. – P. 186–193.
7. Грищенко В. К., Маслоу А. Ф., Гудзера С. С. Жидкие фотополимеризующиеся композиции. – Киев: Наук. думка, 1985. – 208 с.
8. Polymer products from Aldrich. Applications: free radical initiators. – 1999. – 19 p.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 18.12.2013

Т. Ф. Самойленко, Н. В. Яровая, Г. Я. Менжерес, А. А. Бровко

Особенности формирования эпоксиакрилатных взаимопроникающих полимерных сеток при воздействии солнечного излучения

Исследовано кинетические особенности синтеза одновременных эпоксиакрилатных взаимопроникающих полимерных сеток при воздействии солнечного излучения. Проведен сравнительный анализ степени превращения функциональных групп для полимеризации в искусственных и природных условиях. Обнаружено, что при солнечном облучении конверсия эпокси групп выше, чем при облучении УФ-лампой, а конверсия двойных связей является практически одинаковой для обеих систем.

T. F. Samoilenko, N. V. Iarova, G. Y. Menzheres, O. O. Brovko

Specificities of the formation of epoxy-acrylate interpenetrating polymer networks under the Sun radiation

Kinetic specificities of the simultaneous epoxy-acrylate interpenetrating polymer networks synthesis under the solar radiation are investigated. The comparative analysis of the degree of functional groups conversion for the polymerization under artificial and natural conditions is made. It is found that the epoxy groups conversion is higher under the solar irradiation than under the irradiation of a UV lamp, and the double bonds conversion is actually the same for both systems.