

ВСТАНОВЛЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ФОТОХІМІЧНО ІНІЦІЙОВАНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ СУМІШЕЙ ЕПОКСИДНИХ І АКРИЛАТНИХ МОНОМЕРІВ

За допомогою методів інфрачервоної спектроскопії в імпульсному режимі опромінення та лазерної інтерферометрії в безперервному режимі опромінення встановлено кінетичні закономірності процесу фотохімічно ініційованої полімеризації одночасних епоксидно-акрилатних взаємопрониклих полімерних сіток на основі епоксидів різної природи. Виявлено, що за допомогою лазерної інтерферометрії доцільно оцінювати лише початкову стадію полімеризації. Для епоксидно-акрилатної композиції на основі циклоаліфатичного епоксиду розраховано початкову швидкість полімеризації, константи початкової та максимальної швидкості полімеризації, а також показано відмінності в реакційній здатності різних типів функційних груп.

Ключові слова: фотохімічно ініційована полімеризація, епоксидно-акрилатні взаємопроникливі полімерні сітки, інфрачервона (ІЧ) спектроскопія, лазерна інтерферометрія, константа швидкості полімеризації.

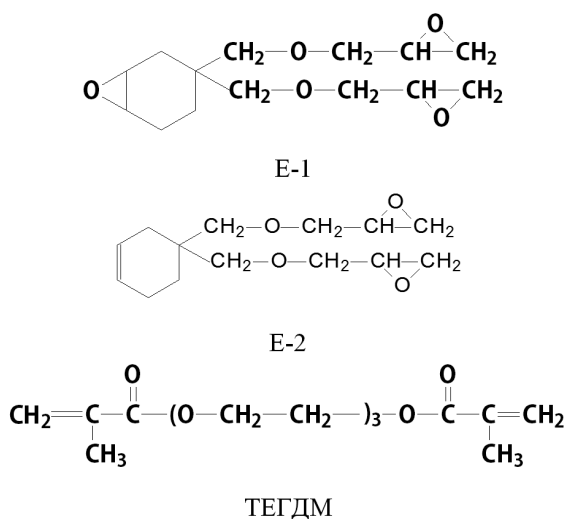
Вступ

Фотохімічно ініційована полімеризація – це швидкий, ефективний, екологічно безпечний та економічно доцільний спосіб отримання полімерних матеріалів. Для її проведення не потрібно використовувати органічні розчинники, що усуває проблеми їх регенерування та наявності токсичних випарів. Окрім того, економічні й енергетичні затрати на живлення ультрафіолетових (УФ) ламп є значно нижчими, ніж ті, що витрачаються на довготривале підтримання високих температур під час проведення термічно ініційованої полімеризації [1, с. 16; 2, с. 3]. При використанні як джерела УФ-опромінення сонячного світла такі затрати відсутні взагалі [3, с. 2269]. Дослідження кінетики швидкоплинного процесу фотополімеризації особливо важливе у випадку одночасної полімеризації сумішей мономерів, зокрема при формуванні взаємопрониклих полімерних сіток (ВПС), оскільки кінетичні особливості формування – почерговість полімеризації компонентів та взаємовплив різних реакцій – визначають структуру та властивості матеріалів [4, с. 423]. Серед ВПС, які можливо отримати за допомогою фотополімеризації, важливе значення мають епоксидно-акрилатні ВПС, у яких акрилатна складова забезпечує високу швидкість полімеризації, а епоксидна – відсутність інгібування реакції киснем і низьку усадку. Їх синтез проводять полімеризацією суміші багатofункційних епоксидів за катіонним механізмом і акрилатів – за вільнорадикальним [5, с. 6560].

Матеріали та методи

Кінетику полімеризації досліджували методами ІЧ-спектроскопії та лазерної інтерферометрії (різновид дилатометричного методу) [6, с. 90]. Об'єктами дослідження були епоксидно-акрилатні композиції на основі триетилглікольдиметакрилату (ТЕГДМ) та епоксидів різної хімічної природи: трифункційного циклоаліфатичного епоксиду 1-(2',3'-епоксипропоксиметил)-1-(2'',3'')-епоксипропоксиметил)-3,4-епоксициклогексану (Е-1) та дифункційного аліфатичного епоксиду 1-(2',3'-епоксипропоксиметил)-1-(2'',3'')-епоксипропоксиметил)-циклогекс-3-ену (Е-2), змішані в масовому співвідношенні 1:1, а також вихідних компонентів. Як ініціатор для цих композицій використовували фотоініціатор Sarcat (50 % розчин трифенілсульфоній гексафлуорофосфатних солей у пропіленкарбонаті), здатний ініціювати як вільнорадикальну полімеризацію акрилатів, так і катіонну полімеризацію епоксидів [7, с. 46; 8, с. 292]. Хімічну структуру використаних сполук наведено нижче.

Джерелом випромінювання була УФ-лампа з максимумами випромінювання на довжині хвилі 310 та 360 нм, дослідження проводилися за температури 20 ± 1 °С. ІЧ-спектри опромінюваних зразків, нанесених тонким шаром між двома пластинами NaCl, знімали через певні проміжки часу на ІЧ-спектрофотометрі «Tenzor 37» фірми «Brucker» (Німеччина) в діапазоні частот від 4000 до 600 см^{-1} .



При дослідженні кінетики методом лазерної інтерферометрії опромінювану композицію накривали покривним склом, за допомогою гвинтів у кварцовому склі регулювали відбиття зондувального променя лазера з довжиною хвилі $\lambda = 633,1$ нм для отримання інтерферометричних смуг у фотоприймачі, сигнали якого подавалися на підсилювач малих струмів і фіксувалися автоматичним потенціометром. Описаний прилад дає змогу визначати гранично досягну (N_0) усадку шару композиції та усадку на момент часу τ (N_τ), відношення яких дорівнює відносній інтегральній глибині полімеризації: $P = N_\tau/N_0$ [6, с. 90–93].

Контролювання зміни інтенсивності поглинання характеристичних смуг компонентів (1637 см^{-1} для подвійних зв'язків акрилату, 803 см^{-1} для циклоаліфатичних епоксидних груп E-1 і 910 см^{-1} для аліфатичних епоксигруп E-1 і E-2) в ІЧ-спектрах дає змогу проаналізувати конверсію ($\alpha, \%$) кожної реакційноздатної групи окремо, проте, лише в режимі імпульсного опромінення, тоді як лазерна інтерферометрія, яка визначає швидкість реакції як функцію величини усадки, дозволяє охарактеризувати загальний процес полімеризації в часі.

Результати та обговорення

Отримані криві лазерної інтерферометрії характеризуються низькою частотою й інтенсивністю піків, що пояснюється низькою абсолютною величиною усадки епоксидів та епокси-акрилатних композицій, а також невеликою кількістю досліджуваної реакційної системи на скельці [9, с. 368]. Кінетичні криві залежності конверсії, розрахованої за глибиною усадки, від часу наведено на рис. 1 та 2.

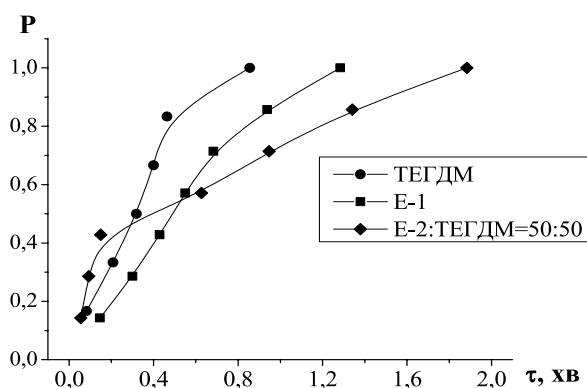


Рис. 1. Кінетичні криві, отримані методом лазерної інтерферометрії

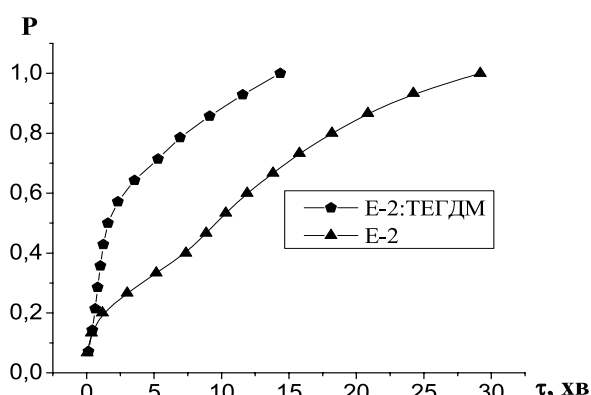


Рис. 2. Кінетичні криві, отримані методом лазерної інтерферометрії

Результати досліджень показують, що ці системи характеризуються різним часом завершення усадки, зокрема, найшвидше твердне вихідний ТЕГДМ (менше ніж 1 хв), а найповільніше – вихідний E-2 (майже 30 хв).

Криві конверсії, отриманої методом ІЧ-спектроскопії окремо для кожної групи, наведено на рис. 3 для вихідних компонентів і на рис. 4 – для композицій.

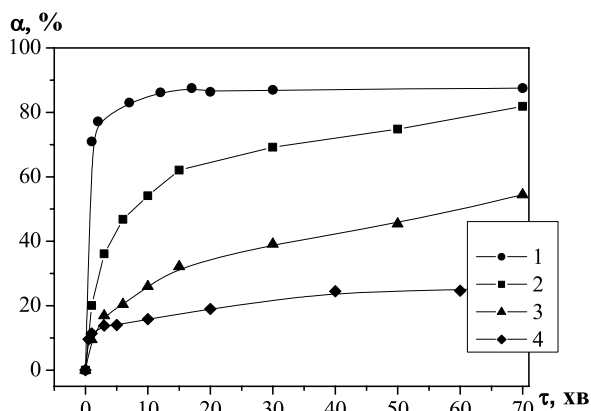


Рис. 3. Кінетичні криві, отримані методом ІЧ-спектроскопії: 1 – подвійні зв'язки в композиції ТЕГДМ; 2 – циклоаліфатичні епоксигрупи в E-1; 3 – аліфатичні епоксигрупи в E-1; 4 – аліфатичні групи в E-2

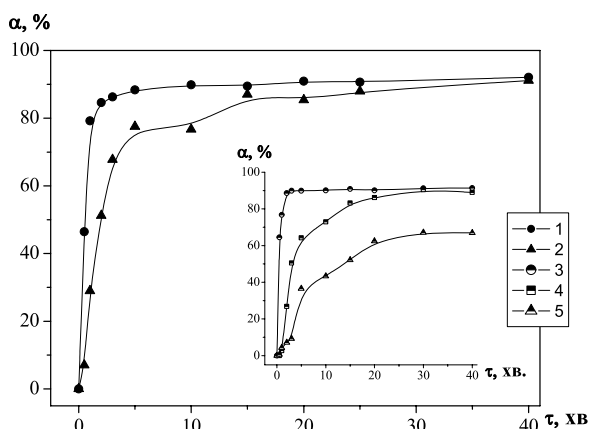


Рис. 4. Кінетичні криві, отримані методом ІЧ-спектроскопії:
 1 – подвійні зв'язки в композиції E-2:ТЕГДМ;
 2 – аліфатичні епоксигрупи в E-2:ТЕГДМ;
 3 – подвійні зв'язки в E-1:ТЕГДМ;
 4 – циклоаліфатичні епоксигрупи в E-1:ТЕГДМ;
 5 – аліфатичні епоксигрупи E-1:ТЕГДМ

Результати ІЧ-спектроскопічних досліджень дають змогу оцінити відмінності в реакційній здатності не лише різних композицій, але й різних функційних груп. Так, характер кінетичних кривих показує, що в усіх композиціях найшвидше і найбільш повно полімеризація відбувається за подвійними зв'язками акрилатної складової, а найгірше – за аліфатичними групами вихідного E-2, що збігається з результатами лазерної інтерферометрії. Це пояснюється тим, що ТЕГДМ полімеризується за вільнорадикальною полімеризацією, швидкість якої вища, ніж у катіонної, а аліфатичний E-2 відомий як епоксид з високою енергією активації реакції розкриття циклу [10, с. 2350; 11, с. 3588]. Обома методами також підтверджено встановлену нами раніше закономірність, яка полягає в тому, що додавання акрилатної складової має сенсифікуючий вплив на полімеризацію E-2, поліпшуючи як швидкість реакції, так і ступінь конверсії епоксигруп [12, с. 7].

Порівнюючи результати методів ІЧ-спектроскопії та лазерної інтерферометрії, основні з яких наведено в таблиці 1, встановлено, що співвідносити значення конверсії за усадкою

та за перетворенням функційних груп доцільно лише на початковій стадії полімеризації, оскільки час завершення усадки відповідає тривалості лише початкової ділянки найбільш швидкого перетворення на кінетичних кривих ІЧ-спектроскопії. Можна припустити, що кінець цієї ділянки відповідає точці гелеутворення системи, після якої, попри продовження реакції, усадка стає незначною.

Враховуючи перший порядок реакції полімеризації, на прикладі композиції E-1:ТЕГДМ для кожного типу реакційноздатних груп за даними ІЧ-спектроскопії розраховано такі кінетичні параметри, як значення початкової швидкості полімеризації (v_0) та її константи (k_0), а також час (τ_{max}) та константи максимальної швидкості полімеризації (k_{max}) [13, с. 773].

Початкову швидкість фотополімеризації знаходили графічним методом у межах початкових лінійних ділянок кінетичних кривих за формулою $v_0 = k_0 c$, де c – початкова концентрація мономера (моль/л), а k_0 – константа початкової швидкості полімеризації, яка дорівнює тангенсу кута нахилу прямолінійної ділянки (c^{-1}). Значення константи максимальної швидкості полімеризації відповідає максимуму на диференційних кривих конверсії від часу (рис. 5). За положенням максимуму на осі абсцис знаходять час максимальної швидкості полімеризації.

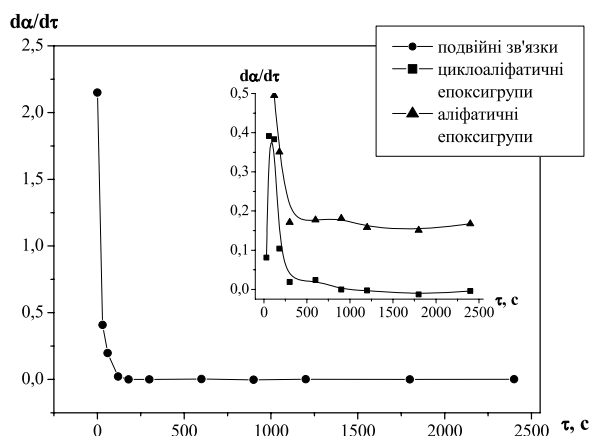


Рис. 5. Диференційні кінетичні криві полімеризації композиції E-1:ТЕГДМ

Таблиця 1. Результати кінетичних досліджень

Склад композиції	Час завершення усадки, хв	Ступінь конверсії, % через 40 хв		
		подвійних зв'язків	аліфатичних епоксигруп	циклоаліфатичних епоксигруп
E-1	1,29	–	42,26	72,17
E-1:ТЕГДМ = 50:50	14,36	91,33	71,07	89,00
ТЕГДМ	0,86	87,36	–	–
E-2	29,17	–	24,53	–
E-2:ТЕГДМ = 50:50	1,88	92,06	91,14	–

Отримані залежності показують, що для подвійних зв'язків та аліфатичних епоксидних груп максимальна швидкість полімеризації проявляється на початковій стадії, тому точний час її досягнення зафіксувати не вдалося, а для циклоаліфатичних епоксигруп $\tau_{\max} = 60$ с, що пов'язано з наявністю індукційного періоду. Визначені кінетичні параметри наведено в таблиці 2.

досліджували методами ІЧ-спектроскопії (в імпульсному режимі опромінення композицій) та лазерної інтерферометрії (у безперервному режимі). Показано, що для епокси-акрилатних систем, які характеризуються низькою усадкою при полімеризації, метод лазерної інтерферометрії правомірно застосовувати лише для вивчення початкових стадій фотополімеризації до точки гелеутворення, де усадка ще є помітною. Під

Таблиця 2. Кінетичні параметри полімеризації системи Е-1:ТЕГДМ

Функційні групи	$k_0, \text{с}^{-1}$	$\nu_0, \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$k_{\max}, \text{с}^{-1}$	$\tau_{\max}, \text{с}$
Подвійні зв'язки	2,1	4,16	2,15	0–30
Аліфатичні епоксигрупи	0,344	0,77	0,344	0–120
Циклоаліфатичні епоксигрупи	0,095	0,21	0,4	60

Розраховані значення констант швидкості полімеризації підтверджують, що найшвидше полімеризація перебігає за подвійними зв'язками, найповільніше – спочатку за циклоаліфатичними епоксигрупами, а потім, після завершення короткого індукційного періоду, – за аліфатичними.

Висновки

Кінетичні особливості фотохімічно ініційованого формування одночасних епокси-акрилатних ВПС, а також їхніх вихідних компонентів

час порівняння обох методів виявлено, що імпульсний режим опромінення при використанні ІЧ-спектроскопії вносить невелику похибку в результати кінетичних досліджень, водночас надаючи можливість навіть на завершальних стадіях оцінювати ступінь перетворення різних функційних груп окремо. Розраховані кінетичні параметри системи Е-1:ТЕГДМ засвідчують досить високу швидкість процесу фотополімеризації та виявляють особливості поведінки різних реакційноздатних груп при фотополімеризації.

Список літератури

1. 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. – № 11–12. – Р. 15–18.
2. Бабкин О. Э. Полимерные покрытия УФ-отверждения / О. Э. Бабкин. – СПб.: Изд. СПбГУКиТ, 2012. – 47 с.
3. Decker C. Interpenetrating Polymer Networks. II. Sunlight-Induced Polymerization of Multifunctional Acrylates / C. Decker, T. Bendaikha // Journal of Applied Polymer Science. – 1998. – Vol. 70. – Р. 2269–2282.
4. Polymer blends handbook / ed. by L. A. Utracki. – Vol. 1. – Dordrecht : Kluwer academic publishers, 2002. – 1411 p.
5. 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. – Vol. 47. – Р. 6560–6566.
6. Грищенко В. К. Жидкие фотополімерні композиції / В. К. Грищенко, А. Ф. Маслоу, С. С. Гудзера. – К.: Наукова думка, 1985. – 206 с.
7. Епокси-акрилатні взаємопроникні полімерні сітки: синтез, мікрофазова структура та властивості / О. О. Бровко, Л. А. Гончарова, В. І. Штомпель [та ін.] // Полімерний журнал. – 2005. – Т. 27, № 1. – С. 45–50.
8. ІЧ-спектроскопічні дослідження фотоініційованої полімеризації епоксидної смоли УП-650Т, триетиленглікольдиметакрилату та композицій на їхній основі / Т. Ф. Самойленко, Н. В. Ярова, Г. Я. Менжерес, О. О. Бровко // XIII Українська конференція з ВМС. – К., 2013. – С. 290–292.
9. Cho J.-D. Photo-curing kinetics for the UV-initiated cationic polymerization of cycloaliphatic diepoxide system photosensitized by thioxanthone / J.-D. Cho, J.-W. Hong // Eur. Polym. J. – 2005. – № 41. – Р. 367–374.
10. Фотохимически инициированная катионная полимеризация епоксидных смол / Г. Я. Менжерес, А. Г. Дядюша, В. Н. Ватулев [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1989. – № 10. – С. 2348–2352.
11. Bulut U. Investigation of the Reactivity of Epoxide Monomers in Photoinitiated Cationic Polymerization / U. Bulut, J. V. Crivello // Macromolecules. – 2005. – Vol. 38, № 9. – Р. 3584–3595.
12. The Sensitization of Aliphatic Epoxy Photopolymerization in Epoxy-Acrylate Interpenetrating Polymer Networks / T. Samoilenko, N. Iarova, H. Menzheres, O. Brovko // Fr. Ukr. J. Chem. – 2014. – Vol. 2, Is. 1. – Р. 5–9.
13. Xuan H. L. Photocrosslinking of acrylated natural rubber / H. L. Xuan, C. Decker // J. of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry. – 1993. – Vol. 31. – Р. 769–780.

T. Samoilenko, N. Iarova, H. Menzheres, O. Brovko, O. Horbatenko

DETERMINATION OF KINETIC REGULARITIES OF PHOTOCHEMICALLY INDUCED POLYMERIZATION OF EPOXY AND ACRYLATE MONOMERS MIXTURES

Due to the methods of infrared spectroscopy in the impulse irradiation mode and laser interferometry in the continuous irradiation mode the kinetic regularities of the photochemically induced polymerization process of simultaneous epoxy-acrylate polymer networks on the base of epoxides of different structure were determined. The comparison of the results of kinetic investigations received by different methods has revealed that with the help of laser interferometry only the estimation of the initial stage of the polymerization is efficient, while the method of infrared spectroscopy is more suitable for characterization of given systems. For the epoxy-acrylate formulation on the base of the cycloaliphatic epoxide the initial polymerization rate, the initial and the maximum rate constant of the polymerization were calculated, and the distinctions in reactivity of different functional groups were shown.

Keywords: photochemically induced polymerization, epoxy-acrylate interpenetrating polymer networks, infrared (IR) spectroscopy, laser interferometry, rate constant of the polymerization.

Матеріал надійшов 02.03.2015

УДК 678.664:678.686:615.462

Лукашевич С. А., Рожнова Р. А., Галатенко Н. А., Козлова Г. А.

ОТРИМАННЯ ЕПОКСИПОЛІУРЕТАНОВИХ КОМПОЗИЦІЙ, МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІГІДРОКСИБУТИРАТОМ ТА ДОКСОРУБІЦИНОМ. ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХНЬОЇ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ

На основі епоксиполіуретанової (ЕПУ) композиції з використанням модифікаторів полігидроксибутирату (ПГБ) і доксорубіцину було отримано нові біологічно активні полімерні матеріали, які можна використати як кісткові імплантати. Вивчено вплив наповнювачів на фізико-механічні властивості отриманих ЕПУ композиційних матеріалів та встановлено оптимальний склад ПГБ 0,1 мас. % та 0,3 мас. %. Методом ІЧ-спектроскопії досліджено вплив наповнювачів на структуру композицій. На прикладі модельної реакції доксорубіцину (Dox) і ПГБ з фенілгліцидиловим ефіром (ФГЕ) показано їх модифікацію на ЕПУ носії.

Ключові слова: доксорубіцин, полігидроксибутират, епоксиполіуретан, композиційні матеріали, модифікація.

Вступ

Збільшення в Україні хворих з патологіями кісткової тканини викликає потребу розробки

біосумісних та біоактивних матеріалів з лікувальною дією. Створення таких матеріалів дасть змогу отримати ефективні засоби для кісткової пластики [1].