

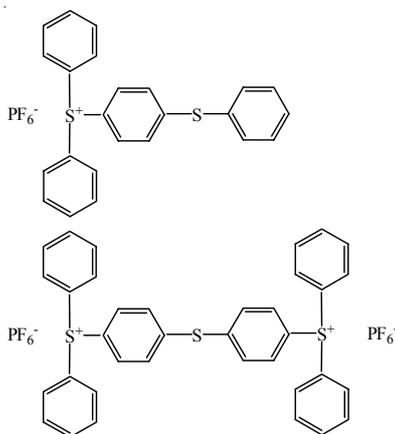
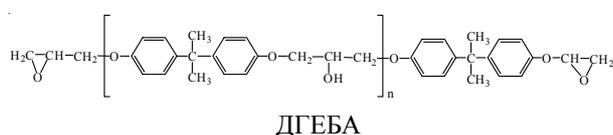
мають на кінцях ланцюга реакційноздатні гліцидилові групи, завдяки яким утворюються полімери сітчастої структури.

Отже, виходячи з вищезазначеного, метою цієї роботи було дослідження впливу товщини шару на швидкість і ступінь структуривання сітчастого епоксидного полімеру на основі дигліцидилового етеру бісфенолу А.

Експериментальна частина

Як об'єкт дослідження у роботі використовували низькомолекулярний епоксидний олігомер на основі дигліцидилового етеру бісфенолу А (ДГЕБА) (Ероху 520, Spolchemie, Чехія, ММ = 368).

Для ініціювання процесу полімеризації використовували фотоініціатор: 50 %-вий розчин гексафторофосфатних триарилсульфонієвих солей у пропіленкарбонаті (ТАС) (Aldrich). Хімічні формули ДГЕБА та ТАС наведено нижче:



Зразки отримували у формах, які склалися з двох скляних пластин, внутрішню поверхню яких попередньо обробляли 5 %-вим розчином диметилдихлорсилану в толуолі за кімнатної температури. Товщину зразків регулювали товщиною фторопластових прокладок. Перед заливанням у форму реакційну суміш вакуумували протягом 15 хв. за залишкового тиску 0,1 МПа.

Опромінювали композицію за допомогою лампи ПРК-2 (довжина хвилі $\lambda = 350$ нм). Відстань від лампи до форми становила 30 см.

Вміст золь-гель фракції (ступінь затверднення) визначали за результатами екстракції зразків в апараті Сокслета у киплячому ацетоні, для кожного зразка окремо. Екстракцію зразків проводили через кожні 10 хв. Кількість гель-фракції (y %) визначали зважуванням зразків за допомогою аналітичних терезів з

точністю 0,0002 г після їх висушування (за температури 353 К протягом 2 год.) до сталої маси за формулою:

$$G = 100 - 100 \times \left(\frac{m_0}{m_A} \right), \quad (1)$$

де: m_0 та m_A – маса зразків до та після екстрагування відповідно.

За результат приймали середнє з п'яти значень.

Ступінь перетворення визначали за допомогою ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри знімали у діапазоні 400–4000 cm^{-1} за допомогою спектрометра Tensor 37 (Bruker, Німеччина) з Фур'є перетворенням. Спектр рідкого олігомеру знімали за допомогою методу «розчавленої» краплі, між скляними пластинками з NaCl. Тверді зразки готували у вигляді таблеток з KBr.

Розрахунок ступеня перетворення (α , %) проводили за формулою [18]:

$$\alpha = \left[1 - \left(\frac{A_{914}^{UV} \times A_{1508}^0}{A_{914}^0 \times A_{1508}^{UV}} \right) \right] \times 100, \quad (2)$$

де: α – ступінь перетворення; A_{914}^0 , A_{914}^{UV} – поглинання смуги валентних коливань епоксигрупи у вихідному олігомері та зразку відповідно; A_{1508}^0 , A_{1508}^{UV} – поглинання смуги валентних коливань вуглецевого скелета у бензольному кільці у вихідному олігомері та зразку відповідно.

Результати та їх обговорення

За даними золь-гель аналізу було отримано експериментальні залежності ступеня затверднення (G), що характеризує повноту процесу фотоструктуривання ЕО, від часу експонування (t). З цих залежностей для кожної кривої визначена швидкість реакції фотоструктуривання (v_p), значення якої характеризує нахил прямолінійної ділянки кривої. Наведені дані свідчать про

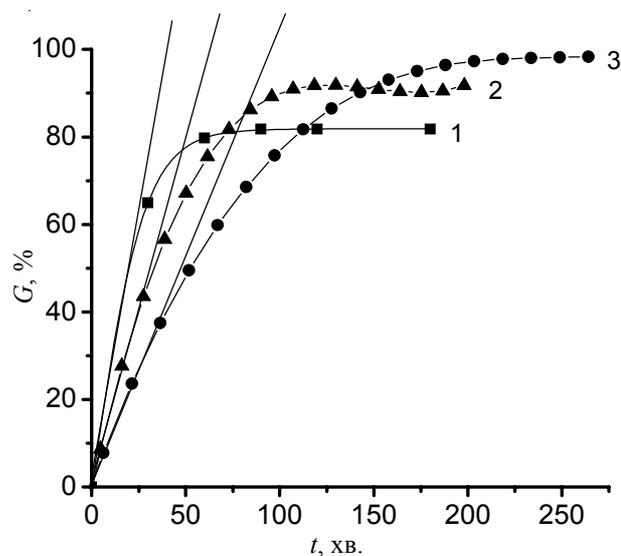


Рис. 1. Кінетичні криві залежності $G - t$, для зразків товщиною: 0,5 (1); 0,8 (2) та 1,0 мм (3)

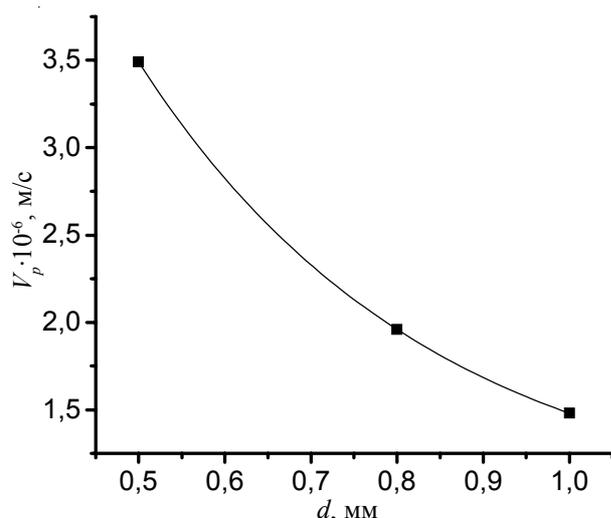


Рис. 2. Залежність швидкості фотоструктурування від товщини шару

те, що швидкість процесу фотоструктурування істотно залежить від товщини шару (d), що полімеризується. Дані цих експериментів проілюстровано на рис. 1 і 2.

З рис. 1 видно, що швидкість структурирування зразків епоксидної сітки товщиною 0,5 мм (крива 1) помітно більша, ніж зразків товщиною 0,8 і 1,0 мм (криві 2 і 3 відповідно). Причому швидкість структурирування спадає пропорційно збільшенню товщини зразків (рис. 2), а глибина полімеризації, навпаки, збільшується при зростанні товщини зразків (рис. 1).

Такий взаємозв'язок між швидкістю структурирування і ступенем затверднення для зразків різної товщини можна пояснити тим, що за однакової інтенсивності УФ-опромінювання концентрація фотонів в одиниці об'єму зразків з меншою товщиною більша, ніж у зразків з більшою товщиною, оскільки при рівній площі опромінюваної поверхні об'єм композиції прямо пропорційний товщині зразків. Швидкість ініціювання процесу фотополімеризації прямо пропорційна концентрації фотонів, отже, у випадку зразків з меншою товщиною вона вища порівняно зі зразками з більшою товщиною.

Крім того, оскільки концентрація активних центрів, які утворюються під дією УФ-опромінювання, більша в одиниці об'єму зразків з меншою товщиною, то ймовірність інших реакцій, зокрема передачі і обриву ланцюгів, у цьому випадку також більша. Внаслідок більшої швидкості ініціювання, характерної для зразків з меншою товщиною, мають місце й більші витрати фотоініціатора за одиницю часу. Тому його повне витрачання завершується за менших ступенів конверсії, що зумовлює більшу частку золь-фракції.

Також слід зазначити, що, перебіг реакцій відбувається в умовах швидкого зростання в'язкості системи і вже за малих ступенів перетворення (5–15 %)

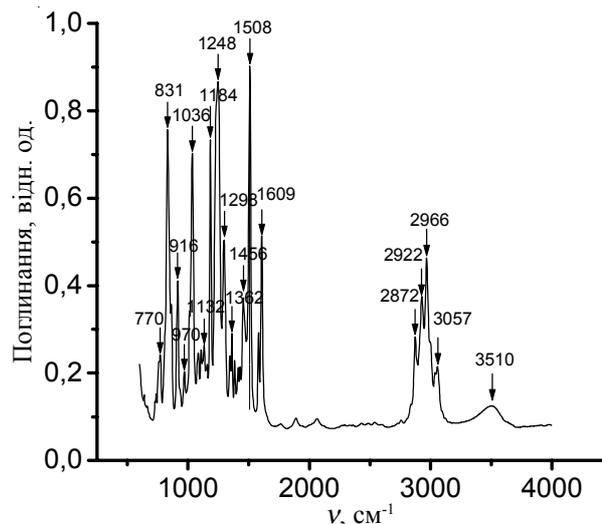


Рис. 3. ІЧ-спектр вихідного ДГЕБА

протягом 5–10 хв. переходить у дифузійну область, у якій рівняння класичної кінетики слід використовувати з урахуванням дифузійних факторів. Виникнення внаслідок високої в'язкості системи ефекту «клітки» призводить до того, що більша кількість молекул не бере участі в процесі структурирування, що сприяє прояву зворотної залежності між швидкістю і глибиною полімеризації зразків різної товщини.

Разом з методом екстракції, для контролю за перебігом процесу фотоструктурування ДГЕБА та визначення ступеня перетворення в роботі використовували ІЧ-спектроскопію.

З рис. 3 видно, що у ІЧ-спектрі вихідного ДГЕБА наявні такі характерні смуги поглинання: широка слабка смуга з максимумом 3510 см^{-1} ($\nu_{\text{O-H}}$ у Ph-OH групах, зв'язаних внутрішньо- та міжмолекулярним водневим зв'язком); смуга з максимумом 3057 см^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$ у епоксидній групі); 3033 см^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$ у Ar=C-H) смуги з максимумами 2966 і 2922 см^{-1} та 2872 , 2855 см^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$ несиметричні і симетричні у $-\text{CH}_3$ і $-\text{CH}_2$ групах відповідно); смуги з максимумом 1609 , 1580 і 1508 см^{-1} ($\delta_{\text{C=C}}$ вуглецевого скелета у бензольному кільці); 1456 , 1362 см^{-1} ($\gamma_{\text{C-H}}$ крутильні у $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ групах); 1248 , 1184 см^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$ у $-\text{C-C-O-C}$ групі); 1132 см^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$ у O-C-C); 1036 см^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$ у $-\text{C-O-C}$); 916 см^{-1} ($\gamma_{\text{C-O}}$ у епоксидній групі); 831 см^{-1} ($\gamma_{\text{C-H}}$ у 1,4-заміщеному бензольному кільці); 830 – 770 см^{-1} ($\delta_{\text{C-H}}$ у заміщеному бензольному кільці).

Слід відзначити, що при фотоструктуруванні зразків спостерігається зсув максимуму характеристичної смуги поглинання епоксидної групи приблизно на 2 см^{-1} з 916 до 914 см^{-1} , що пов'язано з утворенням структури епоксидної сітки.

Для визначення ступеня перетворення ЕО у зразках із різним часом експонування використовували інтенсивність смуги поглинання епоксидної групи

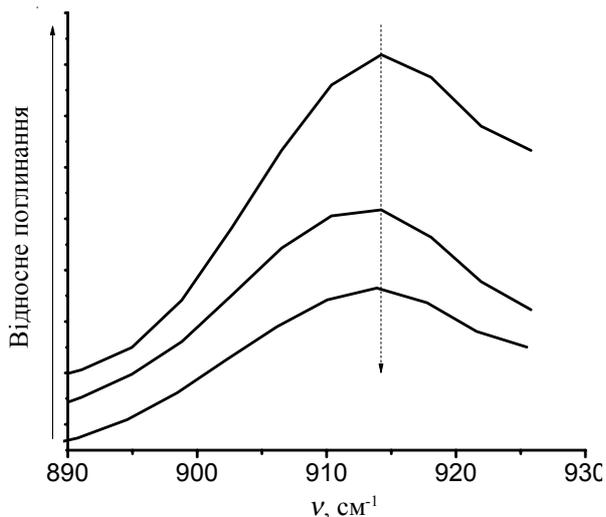


Рис. 4. Зменшення інтенсивності поглинання характеристичної смуги 914 cm^{-1} для зразків ($d=0,8\text{ mm}$) з різним часом експонування

914 cm^{-1} (рис. 4). Максимум смуги поглинання визначали за допомогою базової лінії, проведеної від 883 до 929 cm^{-1} . Як внутрішній стандарт використовували смугу поглинання 1508 cm^{-1} , яка відповідає валентним коливанням вуглецевого скелета ($\text{C}=\text{C}$) у бензольному кільці та є інваріантною (рис. 5). Максимум смуги поглинання визначали за допомогою базової лінії, проведеної від 1580 до 1640 cm^{-1} .

Аналіз даних ІЧ-спектрів показав, що вони добре корелюють з даними, отриманими за допомогою методу екстракції. Криві мають однакову форму, що свідчить про ідентичність закономірностей перебігу формування сітчастого полімеру, за однакової товщини шару залежно від часу експонування (рис. 6), а також кінцевих ступенів перетворення залежно від товщини шару (рис. 7), що встановлені за допомогою обох

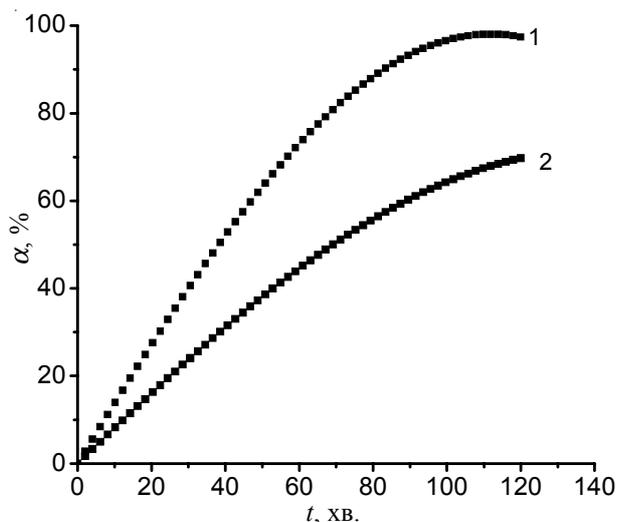


Рис. 6. Залежність ступеня перетворення від часу для зразків ($d = 0,8\text{ mm}$): за даними золь-гель аналізу (1) та ІЧ-спектрів (2)

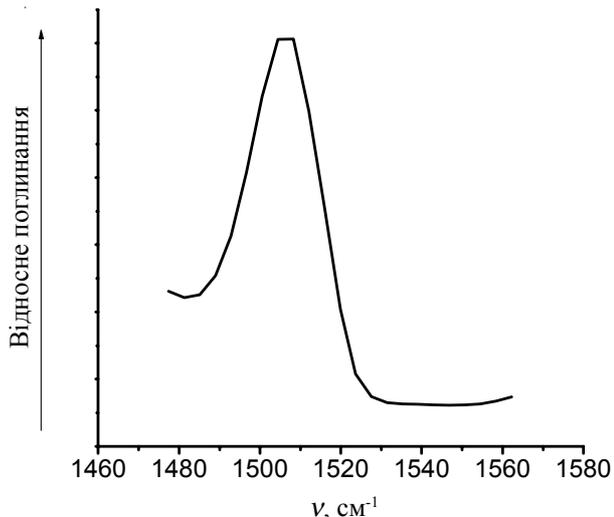


Рис. 5. Інваріантна смуга поглинання з максимумом 1508 cm^{-1}

методів.

Між іншим, значення ступеня перетворення, отримані за допомогою ІЧ-спектрів, нижчі за значення, отримані за допомогою екстракції, особливо при кінцевих значеннях α . Це можна пояснити тим, що, по-перше, обидва методи для визначення ступеня перетворення відносні. По-друге, на інтенсивність характеристичних смуг поглинання в ІЧ-спектрах, за якими було визначено ступінь перетворення, дуже впливає полярність системи. Утворення полімерної сітки супроводжується зменшенням кількості вільних епоксидних груп, а також відстані між відрізками макромолекули, що призводить до зменшення полярності системи, і, як наслідок, до нижчих значень ступеня перетворення у порівнянні зі значеннями, отриманими екстракцією.

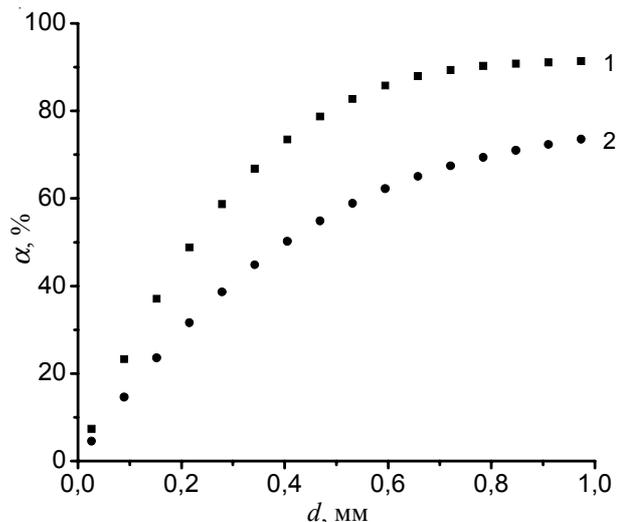


Рис. 7. Криві залежності ступеня перетворення від товщини зразків: за даними золь-гель аналізу (1) та ІЧ-спектрів (2)

Висновки

Отже, на основі проведених досліджень можна зробити висновки про те, що світлочутливість зразків з меншою товщиною одного і того ж складу, що фотоструктуруються, вища, ніж зразків з більшою товщиною, при цьому глибина полімеризації в зразках з

меншою товщиною менша, ніж у зразків з більшою товщиною. Зменшення швидкості процесу структуривання відбувається не пропорційно збільшенню товщини шару, що структурується під дією УФ-опромінювання.

Література

1. *Ли Х., Невилл К.* Справочное пособие по эпоксидным смолам / Пер с англ. Под ред. Н. В. Александрова. – М.: Энергия, 1973. – 416 с.
2. *Sipani V., Kirsch A., Scranton A.B.* // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 2004. – **42**, № 17. – P. 4409 – 4416.
3. *Sipani V., Scranton A.B.* // J. Photochem. Photobiol. Part A: Chem. – 2003. – **159**, № 2. – P. 189–195.
4. *Sipani V., Scranton A.B.* // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 2003. – **41**, № 13. – P. 2064 – 2072.
5. *Park S.-J., Seo M.-K., Lee J.R., Lee J.-R.* // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 2001. – **39**, № 1. – P. 187–195.
6. *Park S.-J., Heo G.Y., Suh D.-H.* // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 2003. – **41**, № 15. – P. 2393–2403.
7. *Park S.-J., Seo M.-K., Lee J.-R.* // Polym. Int. – 2004. – **53**, № 11. – P. 1617–1623.
8. *Boey F.Y.C., Lath S.K., Ng A.K., Abadie M.J.M.* // J. Appl. Polym. Sci. – 2002. – **86**, № 2. – P. 518–525.
9. *Abadie M.J.M., Chia N.K., Boey F.* // J. Appl. Polym. Sci. – 2002. – **86**, № 7. – P. 1587–1591.
10. *Decker C., Viet T.N.T., Thi H.P.* // Polym. Int. – 2001. – **50**, № 9. – P. 986–997.
11. *Boey F.Y.C., Chia N.K., Rath S.K., Abadie M.J.M.* // J. Appl. Polym. Sci. – 2001. – **82**, № 12. – P. 3099–3108.
12. *Crivello J.V., Kong S.* // Macromolecules. – 2000. – **33**, № 1. – P. 833–842.
13. *Bulut U., Crivello J.V.* // Macromolecules. – 2005. – **38**, № 9. – P. 3584–3595.
14. *Labana S.S.* // Macromol. Sci. Revs. – 1974. – **11**, № 2. – P. 299–319.
15. *Decker C.* // Prog. Polym. Sci. – 1996. – **21**. – P. 593–650.
16. *Батог О.П., Чайка А.К., Ватулев В.Н., Менжерес Г.Я., Магдинец В.В.* // Композиц. полімер. матеріали. – 1999. – **21**, № 1. – С. 41–45.
17. *Менжерес Г.Я., Дядюша А.Г., Ватулев В.Н., Чайка А.К., Магдинец В.В.* // Журн. прикл. химии. – 1989. – **62**, № 10. – С. 2348–2352.
18. *Crivello J.V., Lam J.H.M.* Photoinitiated cationic polymerization of epoxy resins. In: Bauer R.S. Epoxy resin chemistry, Washington DC: ACS, 1979. – P. 1-15 (ASC Symposium Ser. Vol.114).
19. *Маслюк А.Ф., Храновский В.А.* Фотохимия полимеризационноспособных олигомеров. – Киев: Наук. думка, 1989. – 192 с.
20. *Nowers J. R., Costanzo J. A., Narasimhan B.* // J. Appl. Polym. Sci. – 2007. – **104**, № 2. – P. 891–901.

Надійшла до редакції 19 вересня 2011 р.

Влияние толщины слоя на кинетику и степень фотоструктурирования эпоксидных сеток, сформированных по катионному механизму

Д.А. Мишуров¹, В.Л. Авраменко¹, А.А. Бровко²

¹Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

2, ул. Фрунзе, Харьков, 61002, Украина

²Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Исследовано влияние толщины слоя на кинетику и степень фотоструктурирования олигомера на основе диглицидилового эфира бисфенола А. Методами золь-гель анализа и ИК-спектроскопии установлено, что с увеличением толщины слоя скорость фотоструктурирования олигомера уменьшается, однако процесс образования сетчатого полимера протекает до более глубоких степеней превращения.

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, фотоструктурирование, фотоинициатор, степень фотоструктурирования.

Influence of the bed thickness on kinetics and degree of curing epoxy networks forming by the cationic mechanism

D.O. Mishurov¹, V.L. Avramenko¹, O.O. Brovko²

¹National technical university «Kharkov polytechnical institute»

2, Frunze str., Kharkov, 61002, Ukraine

²Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

Influence of the bed thickness on kinetics and degree of photocuring oligomer on a basis diglycidyl ether bisphenol A is investigated. By methods sol-gel analysis and FTIR-spectroscopy it is positioned, that with increase in a thickness of bed speed of photocuring of oligomer decreases, however chemical cross-linking process proceeds to more penetrating degrees of transformation.

Key words: epoxy oligomer, fotocuring, fotoinitiator, degree of fotocuring.