

УДК 66.085.3 : 678.01 : 678.686 : 678.744.32 : 678.744.33

УФ отверднені епокси-акрилатні композиції

Т. Ф. Самойленко, О. О. Бровко, Н. В. Ярова

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Огляд присвячено епокси-акрилатним композиціям, отвердненим під дією ультрафіолетового випромінювання. Розглянуто принципи фотохімічного ініціювання реакції полімеризації та особливості його застосування для полімеризації як епоксидних сполук за катіонним механізмом, так і акрилатних – за вільнорадикальним. Систематизовано дані щодо синтезу, основних властивостей та перспектив використання різних типів епокси-акрилатних матеріалів, таких як епокси-акрилатні кополімери, полімери на основі дифункціональних епокси-акрилатних мономерів, взаємпроникні полімерні сітки.

Ключові слова: епокси-акрилатні композиції, фотополімеризація, УФ отвердження, катіонна полімеризація, вільнорадикальна полімеризація.

Вступ.

Метод твердження рідких полімерних композицій з використанням ультрафіолетового (УФ) опромінення, який набув промислового масштабу ще з кінця 60-х років ХХ століття, і досі залишається одним із найбільш ефективних, економічно вигідних та екологічно безпечних [1, 2]. До основних його технологічних переваг належать високі швидкість процесу, ефективність ініціювання та селективність реакцій, можливість проведення реакції за кімнатних температур, яка дає змогу використовувати субстрати, чутливі до високих температур, нескладне апаратурне оформлення і можливість часового та просторового (твердження тільки на тих ділянках зразка, які піддаються УФ-опроміненню) контролю процесу полімеризації. У порівнянні з термолімеризацією фотохімічна полімеризація характеризується економічністю, зумовленою низькими енергетичними затратами, мінімумом необхідних робочої площі та людських ресурсів. Головна екологічна перевага процесу УФ твердження – відсутність розчинника. Це дає можливість уникнути проблем, пов'язаних із вивільненням токсичних органічних випарів і необхідністю подальшої регенерації розчинника [1–14]. Фотополімеризація забезпечує утворення високоякісних матеріалів будь-якого розміру з широким діапазоном експлуатаційних властивостей [1, 2, 8, 15, 16].

Такі переваги особливо важливі для промислового використання методу фотополімеризації, зокрема при виготовленні плівок, лаків швидкого висихання, друкарських фарб, клеїв, композитів для стоматологічних потреб і, найчастіше, захисних покриттів [3, 5, 9, 11, 14, 17]. УФ отверднені покриття характеризуються високою міцністю, прозорістю, хімічною, зносо- та

стійкістю до дії розчинників [18–20]. Можливості практичного застосування УФ полімеризації постійно розширюються, відкриваючи перспективи для її використання у мікроелектроніці, мікролітографії, при інкапсулюванні, створенні фоторезистів, адгезивів для оптичних компонентів, оптичних волокон, а також для скла, металів, пластиків та ін. [14, 18, 19]. Особливого значення процесу фотохімічного твердження надають у галузі оптики, оскільки за відсутності вивільнення розчинника під час зшивання формуються системи з низьким рівнем усадки – основним фактором мінімізації навантаження на склеєні або захищені покриття ділянки приладів та їхніх елементів [4]. Ця високоефективна «зелена» технологія може покращити зовнішній вигляд матеріалів, знизити вартість і підвищити продуктивність багатьох промислових процесів [17].

Використання при УФ твердненні відповідних фотоініціаторів створює умови для проведення полімеризації як за вільнорадикальним, так і за катіонним механізмом [4, 11]. Головною вимогою до вихідних сполук є наявність у них плівкотвірних властивостей – здатності до переходу на поверхні субстрату з рідкого у твердий стан з одночасним формуванням плівки [8]. До плівкотвірних сполук, здатних тверднути під впливом УФ випромінювання, належать епоксидні й акрилатні смоли, епоксиакрилати, епоксистеракрилати, поліестеракрилати, ненасичені поліестери, уретанакрилати тощо [1, 20, 21]. Проте тільки епокси- й уретанакрилатні олігомери виявляють хорошу адгезію до металевих і неметалевих підкладок, мають підвищену хімічну, термо- і морозостійкість [21]. Найбільш широко застосовуються різноманітні епоксиакрилатні

Таблиця 1. Основні мономери й ініціатори вільнорадикальної фотополімеризації акрилатів

Хімічна формула	Назва
Мономери	
	Метакрилова кислота
	Метилметакрилат
	1,6-гексادیолдіакрилат
	Дигліцидиловий етер бісфенол-А диметакрилату
Ініціатори	
	2,2-диметокси-2-фенілацетофенон
	2-гідрокси-2-метил-1-фенілпропан-1-он
	2,4,6-триметилбензоїл-дифеніл-фосфіноксид

композиції [17, 22]. Їхні низька вартість і висока швидкість тверднення, поєднані з високою міцністю та винятковою хімічною стійкістю готових плівок, відіграють ключову роль при виборі таких сполук як УФ отверднених мономерів для багатьох практичних цілей [17]. Акрилати, для яких наявний широкий вибір мономерів та ініціаторів, характеризуються високою швидкістю полімеризації за вільнорадикальним механізмом, а епоксиди, які вступають у катіонну полімеризацію з розкриттям циклу, не зазнають інгібування киснем і виявляють низький рівень усадки [2].

Метод фотоініційованого тверднення рідких композицій.

Фотохімічне ініціювання – це один із найбільш ефективних методів ініціювання реакції полімеризації за допомогою енергії світлового випромінювання. При фотополімеризації відбувається УФ тверднення – процес ініційованого УФ світлом перетворення рідких мономерів у тверді полімери [12, 20, 23]. Цей метод – популярна швидка й безпечна альтернатива звичайному термічному твердненню [4, 12].

Залежно від природи джерела опромінення фотоініційоване тверднення поділяють на такі типи: тверднення під дією штучного ультрафіолетового (УФ) опромінення, сонячного (УФ і видимого) світла та

генерованого лазером випромінювання.

Фотополімеризація під дією штучного (лабораторного) ультрафіолетового опромінення – найбільш досліджений і поширений тип. Її проведення вимагає нескладного технологічного обладнання – звичайної УФ лампи [1]. Процес фототверднення можна легко контролювати зміною дози і часу опромінення [12].

Тверднення за допомогою сонячного світла – це новий екологічно чистий підхід «зеленої» хімії, який зберігає основні переваги УФ ініційованої полімеризації та додатково вносить свої особливості. Він потребує тих самих мономерів і фотоініціаторів, що використовуються і при штучному опроміненні, аналогічно відбувається і процес тверднення. Але, до позитивів застосування сонячного світла слід віднести дешевизну процесу, простоту виконання, відсутність споживання енергії та спеціального обладнання. Тверднення під впливом сонячного випромінювання дає змогу полімеризувати об'єкти великих розмірів, що особливо зручно у сфері будівництва та при виготовленні покриттів матеріалів зовнішнього використання [24].

Лазерно-ініційована полімеризація – це ефективний метод тверднення фоточутливих композицій, який характеризується низкою істотних технологічних

переваг. Так, висока щільність лазерного випромінювання дає змогу йому фокусуватися навіть на об'єктах мікронних розмірів і значно пришвидшувати полімеризацію, а його когерентність знижує ймовірність виникнення побічних реакцій, ініційованих поліхроматичним світлом. Отверднені за допомогою лазера полімерні матеріали використовуються у фотолітографії, виробництві друкарських плат і оптичних дисків, а також при виготовленні рельєфних зображень високої роздільної здатності [3].

Вільнорадикальна фотополімеризація акрилатів.

Більшість сучасних експериментальних досліджень УФ ініційованого тверднення зосереджена на вивченні систем вільнорадикальної полімеризації, переважно акрилатних і метакрилатних [18, 19]. Широко використання акрилатів і метакрилатів пояснюється високою швидкістю їх фотополімеризації, комерційною доступністю, помірною вартістю та можливістю отримання високоякісних матеріалів з різноманітними властивостями [17, 19, 25].

Для фотоініціювання процесу радикальної полімеризації акрилатів існує велика кількість ініційовальних систем: ароматичні кетони (бензофенон, ацетофенон, ксантон і їх похідні), суміші кетонів з амінами, ацилофосфіноксиди та деякі арилгетероциклічні сполуки – похідні 2-метилбензімідазолу. Для систем на основі епоксидіакрилатів запропоновані похідні бензоїну – метиловий естер α -бензоїл-бензоїну і циклогексилловий естер α -(β -ціаноетил)-бензоїну [21]. Найбільш сучасні високоефективні УФ-ініціатори – моно- і дибензоїл-фосфіноксиди, які характеризуються високою стабільністю та реакційною здатністю [1]. Формули основних мономерів та ініціаторів полімеризації акрилатів наведено у табл. 1 [12, 16, 24, 26-34].

Незважаючи на численні переваги, використання акрилатів має і деякі недоліки: низькомолекулярні сполуки, зазвичай, легкі, з неприємним запахом і потенційною токсичністю [18, 19]. При їх полімеризації можлива значна об'ємна усадка (аж до 15%), що може призвести до виникнення внутрішніх напружень, деформацій і навіть тріщин [18, 25].

Проте головною проблемою, яка обмежує використання акрилатів і метакрилатів при формуванні покриттів і тонких плівок, є інгібування полімеризації наявним у повітрі молекулярним киснем [2, 18, 19]. Кисень – це бірадикал, здатний гасити збуджений триплетний стан молекули фотоініціатора, зв'язувати високоенергетичні первинні радикали та реагувати як з радикалами, так і з макроланцюгом, який зростає, утворюючи стабільні та пасивні пероксидні радикали [1, 2]. Внаслідок цього виникає індукційний період, різко спадає швидкість полімеризації, тонкі плівки не тверднуть взагалі, а товстіші – характеризуються липкою поверхнею і неповним ступенем перетворення [2, 35].

Для мінімізації інгібувального ефекту кисню існує

декілька підходів: збільшення товщини плівки для зниження швидкості розчинення кисню; підвищення концентрації фотоініціатора для утворення більшої кількості радикалів і швидшого поглинання кисню; збільшення інтенсивності УФ опромінення, що пришвидшує фотоліз ініціатора й утворення вільних радикалів, а також скорочує тривалість процесу тверднення, під час якого кисень може дифундувати до плівки; створення безкисневих умов за допомогою інертної атмосфери азоту або захисних плівок і використання хімічних добавок, таких як аміни, здатних до поглинання кисню [3, 18, 19, 24, 32].

Однак, зазначені методи можуть істотно підвищити вартість виробництва та навіть негативно вплинути на якість продукту. Наприклад, використання високих концентрацій фотоініціатора перешкоджає проникненню світла до нижніх шарів покриття, зумовлює низький і неоднорідний по перерізу ступінь конверсії та погіршує адгезійні властивості матеріалу [2].

Акрилатні смоли широко використовуються при виготовленні багатьох промислових виробів, зокрема покриттів та адгезивів, а також часто полімеризуються разом з епоксидами для покращення їхньої міцності, стійкості до дії розчинників і багатьох інших властивостей [36].

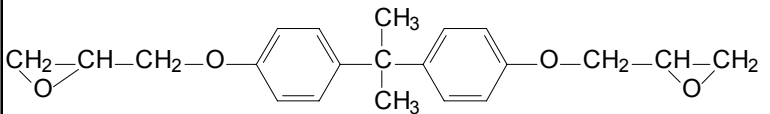
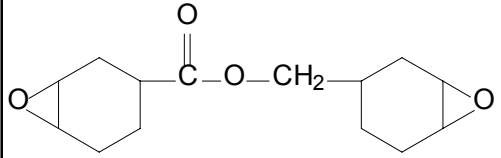
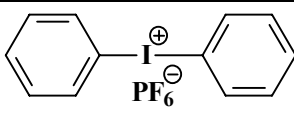
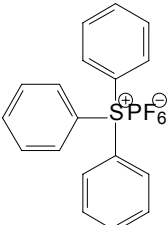
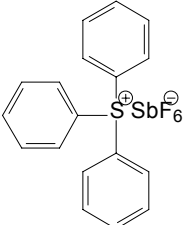
Катіонна фотополімеризація епоксидів.

Хоча на сьогодні найбільш популярне вільнорадикальне УФ тверднення акрилатних систем, катіонна полімеризація знову викликає наукове та практичне зацікавлення завдяки таким своїм привабливим рисам, як «живий» характер і нечутливість до впливу кисню. Крім того, за катіонним механізмом полімеризуються багато зручних у використанні нетоксичних мономерів, таких як вінілові етери та гетероциклічні сполуки, особливо епоксиди, які характеризуються низькою в'язкістю, а полімери на їх основі – низькою усадкою [11, 19, 23, 37].

Епоксидні смоли – це найбільш важливі терморезистивні полімери, які широко застосовуються у промисловості як композитні матриці, поверхневі покриття, адгезиви, друкарські фарби, матеріали для ізоляції, електронних компонентів, мікроелектронних фоторезистів, стереолітографії та багатьох інших потреб [38, 39]. Найбільш комерційно доступні епоксиди – олігомери дигліцидилового етеру бісфенолу А та циклоліфатичні епоксидні мономери [38].

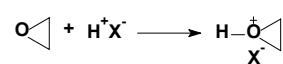
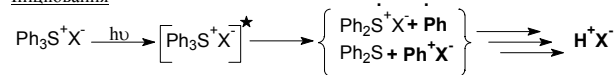
УФ отверднені епоксиди мають високу хімічну, зносо-, термо- та стійкість до впливу розчинників. Вони також виявляють хороші електричні, механічні властивості та покращену адгезію до різноманітних поверхонь, таких як скло, кварц, кераміка, метали та більшість пластиків [9, 11, 40–43]. До недоліків епоксидних полімерів відносять низьку пружність, гнучкість і високу вологопоглинальну здатність [11, 40].

Таблиця 2. Типові мономери й ініціатори катіонної фотополімеризації епоксидів

Хімічна формула	Назва
Мономери	
	Дигліцидиловий етер бісфенолу-А
	3,4-епоксициклогексилметил-3',4'-епоксициклогексил-карбоксилат
Ініціатори	
	Дифенілійодонію гексафлуорофосфат
	Трифенілсульфонію гексафлуорофосфат
	Трифенілсульфонію гексафлуороантимонат

Для фотоініціювання катіонної полімеризації епоксидів, яка відбувається з розкриттям оксиранових циклів, найчастіше застосовують розроблені ще Дж. В. Кривелло (J. V. Crivello) діариліодонієві або триарилсульфонієві солі з аніонами BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- і SbF_6^- [3, 44–46]. Приклади найважливіших епоксидних мономерів і катіонних фотоініціаторів подано у табл. 2 [4, 19, 25, 34, 37, 44].

Ініціювання



Ріст ланцюга

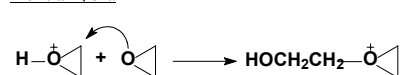


Схема 1. Механізм катіонної фотополімеризації епоксидів

Особливістю триарилсульфонієвих солей є те, що їх переважно використовують для твердження аліциклічних епоксидних смол [44]. Як показано на схемі 1, поглинання УФ випромінювання супроводжується фотозбудженням ініціатора та розпадом утвореного синглетного стану як за гомолітичним, так і гетеролітичним розривом з виникненням реакційноздатних частинок [18, 37, 44, 47]. За наявності протонного донора формується сильна неорганічна кислота, яка

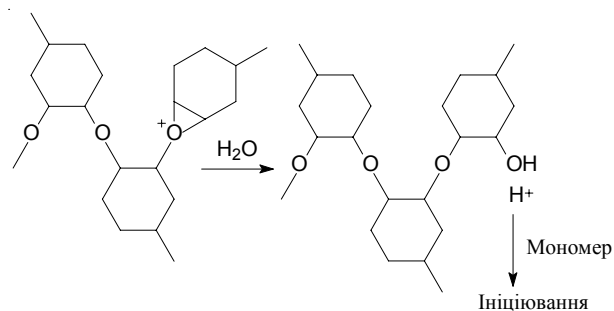


Схема 2. Розкриття епоксидних кілець під впливом вологи

виступає безпосереднім каталізатором катіонної полімеризації [10, 37, 44–48]. Під час фотолізу також генеруються вільні радикали, які потенційно можуть викликати і процеси радикальної фотополімеризації [2, 45, 48–51]. Утворені кислоти Бронстеда, такі як HSbF_6 , HPF_6 і HBF_4 реагують з епоксидними групами, протонуючи молекулу епоксиду, до якої приєднуються мономер. Результатом фотоініційованої катіонної полімеризації низькомолекулярних епоксидних смол є розгалужена високомолекулярна епоксидна сполука [37, 52, 53].

Особливістю катіонної фотополімеризації є її чутливість до наявності деяких домішок, таких як основи, спирти або вода, які діють як агенти передачі ланцюга, оскільки беруть участь у розкритті оксиранового циклу (схема 2), та виявляють щодо катіонної полімеризації каталітичну дію [32, 35, 54].

Однак, така інтенсифікація процесу тверднення не завжди сприятлива. Полімери, отримані у вологій атмосфері, внаслідок нижчої густини зшивання м'якші, менш стійкі до дії розчинників, мають нижчу температуру склування і гірші механічні властивості, ніж у тих, що синтезовані на сухому повітрі [25, 32, 35].

Ще одним недоліком полімеризації епоксидних смол, який дещо обмежує коло їх практичного застосування порівняно із радикальною полімеризацією акрилатів, є досить низька швидкість такої полімеризації [18, 19, 25]. Відносно високу реакційну здатність серед них мають циклоаліфатичні епоксиди [18]. Для пришвидшення полімеризації епоксидів було запропоновано використовувати фотосенсибілізатори [19]. Незважаючи на певні технологічні незручності, низька швидкість тверднення епоксидних смол має і свої переваги – при уповільненому твердненні майже не відбувається усадки плівок, притаманної акрилатним системам [25, 40, 55]. Це пояснюється тим, що за довгий час полімеризації внаслідок конформаційних перегрупувань макромолекулярних ланцюгів встигають релаксувати внутрішні напруження полімеру [55].

Найбільш характерна риса катіонної полімеризації – «жива» природа макроланцюгів, які зростають. Така особливість робить можливим продовження полімеризації навіть після завершення дії УФ-випромінювання при зберіганні зразка у темряві (темнова полімеризація) [14, 18, 23, 32, 54, 56]. Це зумовлено тим, що макрокатиони, на відміну від макрорадикалів, не реагують між собою та залишаються активними ще протягом тривалого періоду [32, 56]. Ступінь темної полімеризації епоксидних груп значно залежить від частки вільного об'єму та реакційної здатності активних центрів [2]. Наявність темної полімеризації дає змогу досягти більш повної та гомогенної конверсії полімеру [2, 14, 18, 25]. Так, було досліджено, що після одного тижня зберігання епоксидної композиції у темряві ступінь перетворення епоксидних груп зріс із 70 до 90 % [8]. Перебіг темної полімеризації також

дещо покращує хімічні та механічні властивості готової плівки полімеру [54].

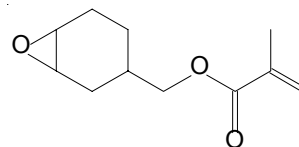
Ще однією відмінністю катіонної фотополімеризації є її чутливість до температурного впливу [25]. За підвищених температур реакційна система набуває додаткової молекулярної рухливості, що приводить до швидшого й ефективнішого тверднення епоксидних смол [19, 32, 56].

Фототверднення епокси-акрилатних композицій.

Серед складних фотоотверднених систем найбільш поширені матеріали на основі акрилатів і епоксидів, які поєднують найкращі властивості обох індивідуальних сполук [3, 56]. Так, акрилати забезпечують добру УФ стійкість та оптичну прозорість, а епоксиди – хорошу адгезію та хімічну стійкість готових продуктів [57]. До основних епокси-акрилатних композицій належать епокси-акрилатні полімери на основі дифункціональних мономерів, епокси-акрилатні кополімери й епокси-акрилатні взаємопроникні полімерні сітки.

Полімери на основі дифункціональних епокси-акрилатних мономерів.

Віднедавна почали активно досліджувати полімеризаційні системи з двома типами функціональних груп – епоксидною й акрилатною – в одній молекулі. Прикладом структури такого мономера, який містить як метакрилатний подвійний зв'язок, так і циклоаліфатичне епоксидне кільце, – 3,4-епоксициклогексилметилметакрилат [2].



Такий мономер полімеризували одночасно за двома механізмами – радикальної та катіонної полімеризації. Як фотоініціатори відповідно використовували 2,2-диметокси-2-феніл-ацетофенон і діарилйодонійгексафлуороантимонат. Змішана фотополімеризація поєднує переваги обох реакцій і забезпечує полегшену переробку, меншу усадку, нижчу чутливість як до кисню, притаманну акрилатам, так і до вологості повітря, характерну для епоксидів, а також покращену гнучкість і адгезію порівняно з тими матеріалами, які були отримані полімеризацією окремих речовин. Зниження інгібувального впливу кисню на перебіг вільнорадикальної полімеризації пояснили тим, що утворені при розпаді катіонного фотоініціатора радикали хоча й не ініціюють полімеризацію подвійного зв'язку за низьких температур, проте поглинають певну частину молекулярного кисню. Підвищення концентрації катіонного ініціатора також покращило твердість та міцність поверхні сформованої плівки [2].

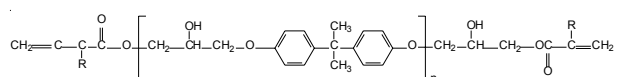
Епоксикакрилатні кополімери.

Інший тип епоксикакрилатних УФ отверднених

композицій – епоксикарилатні кополімери, які характеризуються унікальним комплексом цінних експлуатаційних властивостей і виявляють надзвичайно високу адгезію до багатьох субстратів, у тому числі до силікатів, хорошу хімічну та корозійну стійкість, низький рівень усадки у процесі тверднення, відмінні електроізоляційні властивості, високу міцність і термічну стабільність [12, 58, 59]. Виняткова адгезія поліепоксикарилатів пояснюється наявністю полярних гідроксильних та етерних груп у структурі ланцюга епоксидної смоли. Ненасичені зв'язки на кінці макромолекули виступають потенційними реакційними центрами, необхідними для подальшої модифікації полімерів, що особливо важливо у сфері виробництва фарб і покриттів [12, 60]. У промисловому масштабі епоксикарилатні кополімери використовують як покриття, герметики, зв'язуючі, адгезиви, а також для багатьох інших практичних потреб, у тому числі для виробництва композицій для друкарських форм і мікроелектронних схем [12, 30, 59]. Нещодавно для епоксикарилатних кополімерів було запропоновано нову технологію виготовлення короткофокусуєчих мікролінз для потреб волоконної оптики – мікролінзи формували полімеризацією краплі фоточутливої композиції епоксикарилату, яка лежить на твердій поверхні (метод лежачої краплі) [61].

У промисловості поліепоксикарилати синтезують у дві стадії: спочатку естерифікацією епоксидних сполук з α,β -ненасиченими монокарбоновими кислотами отримують епоксикарилатні олігомери, а потім їх полімеризують за вільнорадикальним механізмом [30, 36, 60, 62].

Найчастіше епоксикарилати формують взаємодією рідких епоксидних смол на основі дигліцидилового етеру бісфенолу-А з акриловою чи метакриловою кислотою з утворенням β -гідроксіакрилового естеру [1, 56, 63].



Ці продукти розчиняють в активних розчинниках (моноестери акрилової кислоти, акрилові естери поліспиртів) з отриманням різних видів лакофарбових матеріалів. Покриття на їх основі виявляють блиск, глянець, оптичну прозорість, високу твердість, відмінні хімічну стійкість та адгезію до пластиків і деревини, але мають недостатню атмосферну стійкість і тенденцію до пожовтіння [1, 56, 63]. При тепловому впливі передусім жовтіють епоксикарилати, які містять ароматичні структурні фрагменти. Ще один недолік – висока в'язкість таких епоксикарилатів, що потребує додавання органічних чи активних розчинників при їх технологічній переробці. Аліфатичні епоксикарилати порівняно з ароматичними мають менші в'язкість і схильність до пожовтіння [1].

Для надання поліепоксикарилатам специфічних

властивостей проводять їх різноманітну модифікацію. Так, для покращення технологічних властивостей епоксикарилатні смоли перед УФ твердненням змішували з монофункціональними мономерами, такими як етоксифенолметакрилат [12].

Олігомери, отримані реакцією естерифікації акрилової кислоти з оксирановими кільцями епоксидованого каучуку, піддавали подальшому подвійному термо-/УФ-твердненню. Внаслідок цього вдалося отримати сітчастий матеріал, перспективний для використання як герметик рідкокристалічних дисплеїв [13, 64].

Деякі епоксикарилатні олігомери піддавали фотополімеризації безпосередньо на поверхні кварцового волокна за наявності сульфоксидів і сульфоксидних комплексів для надання полімерам високих фізико-механічних показників. У результаті було сформовано матеріали з високою міцністю на розрив і одночасним зростанням показника відносного видовження при розриві внаслідок пластифікувального впливу сульфоксидів. Розробники рекомендують використовувати їх як захисні зміцнювальні покриття для волоконних світловодів з низькими оптичними втратами [59].

Для надання УФ отвердненим епоксикарилатним кополімерам вогнетривких властивостей до реакційної суміші олігомерів додавали фосфоровмісні речовини, такі як ді(акрилоїлоксіетил)-бензенфосфонат, акрилоїлоксіетил-фенілфосфонат і метакрильвімісні фосфати [17].

Уведення до складу епоксикарилатних фотоотвердених композицій силіційвмісних сполук, зокрема силіційвмісних акрилатів як активних розчинників, істотно змінює поверхневі властивості матеріалів і підвищує їхнє відносне видовження [20]. Полідиметиласилоксан-епоксикарилат, який вздовж ланцюга містить прищенлені акрилатні групи, характеризується оптичною прозорістю, наявністю адсорбційних і в'язуючих властивостей, завдяки чому використовується для формування захисних покриттів для металів, скла й оптичних волокон [65].

УФ отверднені епоксикарилати також підсилювали додаванням монтморилонітів як звичайних, так і модифікованих органічними сполуками. В результаті цього при збереженні оптичної прозорості вдалося покращити механічні властивості та підвищити термічну стійкість матеріалів. Плівки на їх основі придатні для виготовлення гнучких електронних пристроїв. Недоліком синтезу цих матеріалів є уповільнення полімеризації внаслідок розсіювання частками глини УФ світла і, як наслідок, погіршення ефективності процесу ініціювання [16].

В Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України В. В. Шевченко зі співробітниками запропонували новий підхід для одностадійного синтезу епоксикарилатних кополімерів без виділення проміжного продукту естерифікації. Він передбачає

фотополімеризацію суміші епоксидної смоли (діанової смоли ЕД-20 або аліфатичної ДЕГ-1) і метакрилової компоненти (метакрилової кислоти або монометакрилового естеру етиленгліколю) за наявності трифенілсульфоній гексафлуорофосфату як фотоініціатора, здатного продукувати як катіонні, так і радикальні активні центри. При дії УФ опромінення відбувається зв'язування епоксидів з акрилатними сполуками через естерний або етерний зв'язок з карбоксильними та гідроксильними групами відповідно, а також окремі реакції гомополімеризації епоксидів і акрилатів. Внаслідок цих процесів отримували гібридні тривимірні сітки, в яких акрилатна складова забезпечує еластичність, а епоксидна – жорсткість, міцність і адгезію матеріалів [22, 30, 49, 60, 66]. Внаслідок мікрофазового поділу компонентів утворені продукти мають різні мікроділянки гетерогенності [30, 62].

Епокси-акрилатні взаємопроникні полімерні сітки.

Протягом 80–90-х років ХХ століття завдяки своїм унікальним властивостям при вивченні полімерних композицій особливого зацікавлення з боку науковців і дослідників набули взаємопроникні полімерні сітки (ВПС) [17, 67]. Взаємопроникні полімерні сітки – це особливий клас полімерних сумішей, у яких два або більше полімери, на молекулярному рівні поєднані між собою взаємними випадковими переплетеннями, перебувають у формі сітки [7, 25, 35, 38, 68, 69]. Головною їх перевагою є поєднання властивостей полімерних сіток різних гомополімерів [7].

Взаємне переплетення ланцюгів обох полімерів підвищує фазову стабільність і визначає морфологію та властивості готових ВПС, які значно залежать від змішуваності компонентів. Загально прийнятим критерієм змішуваності системи є наявність однієї температури склування ($T_{\text{скл}}$) [38]. Зазвичай, ВПС внаслідок термодинамічної несумісності компонентів характеризуються гетерофазною морфологією з різним ступенем фазового розділення. Наявність мікродомів у структурі ВПС особливо впливає на механічні властивості матеріалів [25]. Міцність ВПС переважно вища, ніж міцність будь-якого окремого гомополімеру [56]. Щільна полімерна сітка, яка формується, покращує термічну та хімічну стійкість матеріалу, а також стійкість до впливу органічних розчинників [3, 32, 56].

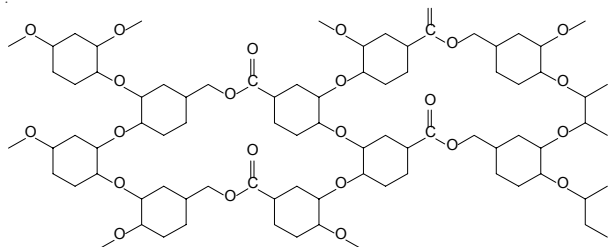
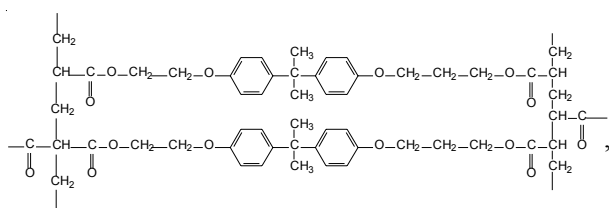
За способом утворення розрізняють одночасні та послідовні ВПС. В одночасних ВПС обидва мономерні полімеризуються в суміші в один і той же час, а у послідовних сітка другого полімеру формується після повного утворення першого [70]. Порядок утворення сіток істотно впливає на властивості ВПС, зокрема на їхню фазову структуру. Одночасне формування ВПС зумовлює менший ступінь фазового розподілу і, таким чином, разом із використанням добре змішуваних мономерів виступає потенційним засобом досягнення гомогенної структури ВПС [34, 71].

Вперше ВПС були синтезовані у 1914 р. Джоном Ейлсворсом (Jonas Aylsworth) і Томасом Едісоном (Thomas Edison) – суміш натурального каучуку з сіркою та зшитої фенолформальдегідної смоли [25]. Патентну заявку на синтез ВПС було подано Дж. Дж. П. Штаудінгером у 1941 р., а сам термін «взаємопроникні полімерні сітки» запропоновано Мілларом (Millar) у 1960 р. [72]. Ультрафіолетове випромінювання почали застосовувати для отримання ВПС з 90-х років ХХ століття, а для епокси-акрилатних ВПС – у роботах Крістіана Декера (Christian Decker) з 2001р. [7].

Фотополімеризація виявилася простим, зручним і найбільш ефективним методом отримання ВПС, її висока швидкість, яка досягається високою світловою інтенсивністю, сприяє зниженню фазового розділення та покращенню кінцевих властивостей продукту [8, 25, 45, 67]. Її проводять УФ опроміненням суміші багатofункціональних мономерів, які полімеризуються за окремими механізмами незалежно один від одного [8, 25]. У випадку застосування епокси-акрилатних композицій за наявності відповідних фотоініціаторів акрилати полімеризуються за вільнорадикальним механізмом, а епоксиди – за катіонним [7, 8, 11, 23, 73].

Синтез епоксикакрилатних ВПС дав змогу поєднати найкращі властивості компонентів композиції, такі як висока адгезія епоксидів і УФ стійкість акрилатів, при одночасному уникненні їхніх слабких характеристик, зокрема зниженні чутливості акрилатного мономера до інгібувального впливу кисню, що пояснюється зростанням в'язкості, а отже і бар'єрних властивостей середовища, у якому одночасно формується ще одна полімерна сітка [25, 56, 57]. Особливістю фотополімеризації в суміші є солубілізуювальний і пластифікуювальний ефект другого мономера на полімеризацію першого [56]. При кінетичних дослідженнях процесу фотополімеризації виявлено, що епоксиди, зазвичай, полімеризуються повільніше, а їх полімеризація обмежена попередньо сформованою склоподібною акрилатною сіткою [25, 56]. Проте утворені під час фотолізу вільні радикали не тільки ініціюють радикальну полімеризацію, а й здійснюють сенсibiliзуювальний вплив на перебіг катіонної полімеризації [25]. У результаті для тверднення епокси-акрилатних систем необхідно менше часу, ніж для тверднення кожного з компонентів окремо, ступінь конверсії при полімеризації в суміші, до того ж, виявляється вищим, ніж при гомополімеризації [32, 35].

Фотополімеризацією суміші диметакрилату на основі бісфенолу-А та циклоаліфатичного діепоксиду 3,4-епоксициклогексилметил-3,4-епоксициклогексил-карбоксилату вдалося синтезувати ВПС з низьким рівнем усадки, хорошими адгезійними та демпферними властивостями. Хімічну структуру отриманих сітчастих гомополімерів ВПС подано нижче [56]:



З метою зменшення різниці швидкостей полімеризації компонентів замість акрилату використали метакрилат, який має нижчу реакційну здатність порівняно зі своїм незаміщеним аналогом. Тверднення суміші за наявності радикального ініціатора 2-гідрокси-2-метил-1-феніл-пропан-1-ону та катіонного – трифенілсульфоній гексафлуороантимонату, проводили за кімнатної температури в інертній атмосфері азоту. За допомогою методу динамічного механічного аналізу (ДМА) було виявлено наявність єдиної $T_{\text{скл}}$ ВПС, що вказує на хорошу змішуваність і взаємопроникнення компонентів, а також відсутність фазового поділу у системі [25]. Такі ВПС можуть використовуватися як лаки та захисні покриття для субстратів різної природи: металів, пластику, дерева, а також як органічне скло для швидкого утворення оптичних компонентів без застосування високих температур [56].

Для таких же мономерів було сформовано ВПС і за допомогою лазерного опромінення. Вони відрізняються високою швидкістю полімеризації і значною щільністю зшивання [7]. Сумісні ВПС також отримано для близьких за структурою мономерів: дигліцидилового етеру бісфенолу-А та диметакрилату на його основі [17].

На прикладі таких поширених мономерів як диметакрилат на основі бісфенолу А та циклоаліфатичний діепоксид 3,4-епоксициклогексилметил-3,4-епоксициклогексил-карбоксилат було досліджено можливість використання діариліодоній гексафлуорофосфату як єдиного фотоініціатора, який при УФ опроміненні одночасно ініціює як катіонну полімеризацію епоксидної смоли, так і радикальну полімеризацію акрилатної складової. Виявлено, що при застосуванні одного ініціатора через занадто повільне утворення радикалів при його фотолізі значно проявляється інгібувальний вплив кисню, швидкість і ступінь полімеризації стають дуже низькими. Застосування ж додаткового ініціатора вільнорадикальної полімеризації гідрокси-фенілкетону істотно активізує процес полімеризації навіть на відкритому повітрі [32].

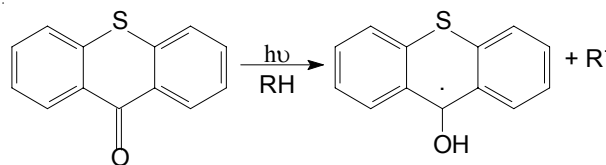


Схема 3. Фотозбудження молекули фотосенсибілізатора ізопропілтіоксантанону

Проте, як підтверджено подальшими експериментами інших дослідників, така поведінка не закономірна для всіх полімеризаційних систем. Так, Лекамп (Lescamp) зі співробітниками довели, що суміш диметакрилатного поліетеру бісфенолу А, біс-(3,4-епоксициклогексил)-адипату й етокси-заміщеного бісфенолу-А, як інертної смоли, не потребує радикального фотоініціатора, більш того, його наявність навіть небажана для полімеризації такої композиції. Використання одного трифенілсульфоній гексафлуороантимонату вирівнює швидкості обох видів полімеризації, сприяючи утворенню більш гомогенної структури [45].

Прискорити процес катіонної полімеризації можна, додавши до реакційної системи певну кількість фотосенсибілізатора, наприклад ізопропілтіоксантанону, який підвищує чутливість ініціаторів до УФ променів [7, 32]. Ізопропілтіоксантон зсуває спектр поглинання до інтервалу 350–400 нм, де знаходиться максимум випромінювання ртутної лампи [32]. Він ефективніше поглинає УФ світло, ніж онієві ініціатори, і за окисно-відновною реакцією з ними утворює протонну кислоту. Також внаслідок реакції переносу водню від молекули Н-донора він генерує вільні радикали (схема 3) та водночас прискорює і радикальну полімеризацію [32, 56].

Використання як мономерів фотополімеризації 3,4-епоксициклогексилметил-3,4-епоксициклогексил-карбоксилату та гександіол-діакрилату за наявності радикального фотоініціатора Darocure 1173 і катіонного фотоініціатора трифенілсульфоній гексафлуороантимонату привело до утворення прозорих матеріалів, α -релаксаційний перехід яких охоплює широкий інтервал температур з високим $\text{tg } \delta$, що вказує на їхні хороші демпферні властивості. Підвищення вмісту епоксидної складової приводить до зниження усадки й одночасного покращення адгезійних властивостей ВПС. У таких системах порівняно із фотополімеризацією чистих компонентів спостерігалось зростання ступеня перетворення подвійних зв'язків акрилату та зниження ступеня перетворення епоксидних груп. Автори пояснили це тим, що утворені при фотолізі катіонного ініціатора вільні радикали можуть реагувати з киснем, знижуючи його концентрацію; зростання в'язкості середовища – сповільнити його дифузію всередину зразка; а склування швидко сформованої акрилатної структури – перешкоджати полімеризації епоксиду [7]. Крім звукоізоляційних і демпферних матеріалів такі ВПС потенційно можна використовувати

для виготовлення підсилених пластиків, сучасних мембранних систем, іонообмінних смол та ін. [7].

На прикладі полімеризації епокси-диметакрилатної композиції було показано відмінності між застосуванням для фототверднення моно- (366 нм) і поліхроматичного світла. Поліхроматичне випромінювання сприяє більш повному твердненню матеріалу та кардинально змінює його термомеханічні властивості, зумовлюючи незначне фазове розділення. Цікаво, що розмір фазових доменів зростає з підвищенням концентрації радикального фотоініціатора. Для цієї системи також було відмічено вплив темної катіонної полімеризації, який проявляється у покращенні механічних властивостей матеріалу після його зберігання у темряві [25].

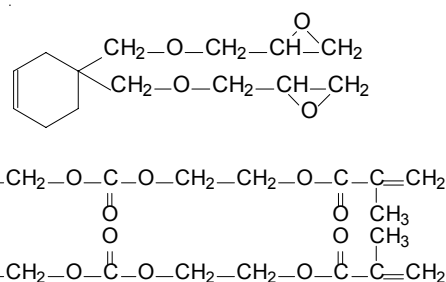
Інокли синтезують ВПС, у яких один компонент, зазвичай акрилатний, підлягає світловому твердненню, а інший – епоксид, – термічному. Таким способом в інертній атмосфері азоту формували ВПС з дигліцидилового етеру бісфенолу-А, диметакрилату на основі бісфенолу-А, гексагідро-4-метилфталевого ангідриду як термічного епоксидного отверджувача і диметиламіноацетофенону як фотоініціатора вільнорадикальної полімеризації. Незважаючи на подібність хімічної структури і хорошу початкову змішуваність епоксидної й акрилатної смол, при їх твердненні відбувся фазовий розпад системи [68].

Фотохімічною полімеризацією суміші мономерів синтезують також напів-ВПС, у яких один із полімерів лінійний. Епокси-акрилатні напів-ВПС, зокрема, отримували фотополімеризацією суміші біфункціонального циклоаліфатичного епоксиду 3,4-епоксициклогексилметил-3,4-епоксициклогексил-карбоксилату і гександіол-діакрилату та монофункціонального 2-етилгексилакрилату за наявності трифенілсульфонієвої солі та бензоїнового естеру як фотоініціаторів. Лінійний акрилат використовували для зменшення крихкості епоксиду [74].

Фотоотверднені сумісні напів-ВПС формували і для систем на основі дигліцидилового етеру бісфенолу А та акрилатзаміщеного аліфатичного уретанового олігомеру. Синтез проводили за наявності трисульфоній-гексафлуороантимонатної солі як подвійного ініціатора катіонної та вільнорадикальної полімеризації [75].

Додавання акрилатної складової – гександіолдіакрилату, до епоксидованого поліізопрену зумовлює утворення ВПС і прискорює розкриття його епоксидних циклів, внаслідок чого вдалося досягти однакової швидкості формування сіток [7, 23].

В Україні перші спроби отримати УФ отверднені епокси-акрилатні ВПС були проведені в ІХВС НАН України О. О. Бровком зі співробітниками [33]. Для цього УФ-опроміненню піддавали суміші дифункціональної епоксидної смоли УП-650Д і олігокарбонметакрилату різного складу [33].



Тверднення композицій проводили за наявності як одного (трифенілсульфоній гексафлуорофосфат), так і двох (разом з 2,2-диметокси-2-фенілацетофеноном) ініціаторів. Усі плівки характеризувалися високими ступенем тверднення (частка золь фракції становила не більше 3,76 %) і коефіцієнтом світлопропускання (94–97 %). Незважаючи на оптичну прозорість зразків, дані динамічного механічного термічного аналізу (ДМТА) засвідчили наявність мікрофазового поділу системи [33].

В цьому інституті також проводили УФ ініційовану полімеризацію одночасних ВПС на основі жорсткої епоксидної та еластичної акрилат-уретанової сіток за наявності 50 %-го розчину гексафлуорофосфатних трифенілсульфонієвих солей у пропіленкарбонаті як фотоініціатора [76]. Утворені ВПС були слабо сегрегованими системами зі значним рівнем вимушеної сумісності компонентів, зумовленої швидкоплинністю реакцій як катіонної, так і радикальної полімеризації. Додатковим фактором сумісності автори вважають досить високий ступінь золь-фракції ВПС (10–20 %). За певного співвідношення компонентів синтезовані ВПС виявляють покращені значення відносного вдовження, модуля Юнга й енергії руйнування [76].

Висновки.

Аналіз літератури показав значну зацікавленість дослідників створенням УФ отверднених епокси-акрилатних композицій, таких як епокси-акрилатні полімери на основі дифункціональних мономерів, кополімери та взаємопроникні полімерні сітки завдяки швидкості та зручності їх отримання, багатьом привабливим експлуатаційним характеристикам і можливості широкого практичного використання. На сьогодні є ґрунтовні напрацювання у цьому напрямі, проте недостатньо уваги приділено лазерній фотополімеризації, полімеризації за природних умов під дією сонячного світла як в ультрафіолетовому, так і у видимому діапазоні спектра. Зокрема, використання полімеризації, ініційованої сонячним випромінюванням при виготовленні УФ отверднених матеріалів, дало б змогу зробити цей процес менш затратним, а також таким, що відповідає екологічним принципам енерго- і ресурсозбереження.

Відкритим залишається питання про вплив різноманітних чинників на процес формування та властивості фотоотверднених систем, фазову структуру епокси-

акрилатних композиційних матеріалів і їхню адгезію до різноманітних субстратів. Невирішеними залишаються також проблеми подолання інгібувального

впливу кисню на перебіг вільнорадикальної полімеризації та ефективного контролю швидкості полімеризації обох типів.

Література

1. Бабкин О.Э. Полимерные покрытия УФ-отверждения. – СПб.: изд. СПбГУКиТ, 2012.- 47 с.
2. Cai Y., Jessop J.L.P. // *Polymer*. – 2006. – 47. – P. 6560-6566.
3. Decker C. // *Polym. Int.* – 2002. – 51. – P. 1141-1150.
4. Bongiovanni R., Mazza D., Ronchetti S., Turcato E.A. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2006. – 296. – P. 515-519.
5. Shichang L.W., Zhou W., Li S., Shi W. // *Eur. Polym. J.* – 2008. – 44. – P. 1613-1619.
6. Decker C. // 3rd Afera Technical Seminar and Exhibition, Brussels. – 2006. – 47 p.
7. Sangermano M., Carbonaro W., Malucelli G., Priola A. // *Macromol. Mater. Eng.* – 2008. – P. 515-520.
8. Benfarhi S., Decker C., Keller L., Zahouily K. // *Eur. Polym. J.* – 2004. – 40. – P. 493-501.
9. Sangermano M., Falling S.N., Crivello J.V. // *J. Mac. Sci., Pure and Appl. Chem.* – 2002. – 39, № 11. – P. 1279-1294.
10. Тодосийчук Т.Т., Яровая Н.В., Менжерес Г.Я., Косянчук Л.Ф. // *Клеи, герметики и технологии*. – 2009. – 16. – С. 2-9.
11. Sangermano M., Bongiovanni R., Malucelli G., Priola A. // *Surface Coatings Int., Part B: Coatings Transactions*. – 2005. – 88, B2. – P. 83-156.
12. Sharma A., Agarwal D., Singh J. // *E-J. of Chemistry*. – 2008. – 5, № 4. – P. 904-913. – <http://www.e-journals.net>.
13. Xuan H.L., Decker C. // *J. Polymer Sci.: Part A: Polym. Chem.* – 1993. – 31. – P. 769-780.
14. Decker C., Xuan H.L., Nguyen T. // *J. Polymer Sci.: Part A: Polym. Chem.* – 1995. – 33. – P. 2759-2772.
15. He D., Susanto H., Ulbricht M. // *Prog. Polym. Sci.* – 2009. – 34. – P. 62-98.
16. Uhl F.M., Webster D.C., Davuluri S.P., Wong S.-C. // *Eur. Polym. J.* – 2006. – 42. – P. 2596-2605.
17. Wang Q., Shi W. // *Eur. Polym. J.* – 2006. – 42. – P. 2261-2269.
18. Voytekunas V.Yu., Ng F.L., Abadie M.J.M. // *Eur. Polym. J.* – 2008. – 44. – P. 3640-3649.
19. Cho J.-D., Hong J.-W. // *Eur. Polym. J.* – 2005. – 41. – P. 367-374.
20. Liu H., Chen M., Huang Z., Xu K., Zhang X. // *Eur. Polym. J.* – 2004. – 40. – P. 609-613.
21. Грищенко В.К. Маслюк А.Ф., Гудзера С.С. Жидкие фотополимеризующиеся композиции. – К.: Наук. думка, 1985. – 208 с.
22. Батог О.П., Чайко А.К., Менжерес Г.Я., Магдунец В.В. // *Композиц. полимер. материалы*. – 1996. – Вып. 57. – С. 79-82.
23. Decker C., Decker D., Viet T.N.T., Xuan H.L. // *Macromol. Symp.* – 1996. – 102. – P. 63-71.
24. Decker C., Bendaikha T. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1998. – 70. – P. 2269-2282.
25. De Brito M., Allonas X., Croutxe-Barghorna C., Palmieria M., Dietlin C., Agarwal S., Lellinger D., Alig I. // *Prog. Org. Coat.* – 2012. – 73. – P. 186-193.
26. Lee T.Y., Guymon C.A., Jonsson E.S., Hoyle C.E. // *Polymer*. – 2004. – 45. – P. 6155-6162.
27. Keller L., Decker C., Zahouilya K., Benfarhia S., Meins J.M.L., Miehe-Brendle J. // *Polymer*. – 2004. – 45. – P. 7437-7447.
28. Ghosh P., Jana S., Biswas S. // *Eur. Polym. J.* – 1979. – 16. – P. 89-93.
29. Braun H., Yagci Y., Nuyken O. // *Eur. Polym. J.* – 2002. – 38. – P. 151-156.
30. Батог О.П. Одностадійне отримання поліепоксиакрилатів в умовах фотохімічно ініційованої полімеризації: Автореф. дис... к. х. н. – К.: Наук. світ, 2004. – 20 с.
31. Belon C., Allonas X., Croutxe-Barghorn C., Laleve J. // *E J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* – 2010. – 48. – P. 2462-2469.
32. Decker C., Viet T.N.T., Decker D., Weber-Koehl E. // *Polymer*. – 2001. – 42. – P. 5531-5541.
33. Бровко О.О., Гончарова Л.А., Штомпель В.І., Сергеева Л.М., Кочетов О.О., Бондаренко П.О. // *Полімер. журн.* – 2005. – 27, № 1. – С. 45-50.
34. Dubuisson A., Ades D., Fontanille M. // *Polym. Bull.* – 1980. – 3. – P. 391-398.
35. Nowers J.R., Narasimhan B. // *Polymer*. – 2006. – 47. – P. 1108-1118.
36. Chu F., McKenna' T., Lu S. // *Eur. Polym. J.* – 1997. – 33, № 6. – P. 837-840.
37. Malucelli G., Bongiovanni R., Sangermano M., Ronchetti S., Priola A. // *Polymer*. – 2007. – 48. – P. 7000-7007.
38. Duan J., Kim C., Jiang P.K. // *J. Polym. Res.* – 2009. – 16. – P. 45-54.
39. Wan Rosli W.D., Kumar R.N., Mek Zah S., Mohd M. // *Eur. Polym. J.* – 2003. – 39. – P. 593-600.
40. Delmarsh A.L., Estes R.H. Selecting epoxies for optical and fiber optic applications // *Epoxy Technology. Technical Paper GB-56*. – 8 p. – <http://www.epotek.com/ssc-white-papers.asp>.
41. Matsuyama T. Weak-UV-curing epoxy resin composition // *Three Bond Technical News*. – 1990. – 10 p.
42. Sangermano M., Tonin M., Yagci Y. // *Eur. Polym. J.* – 2010. – 46. – P. 254-259.
43. Olmos D., Gonza'lez-Benito J. // *Eur. Polym. J.* –

2007. – 43. – P. 1487–1500.
44. *Hara O.* Curing agents for epoxy resin // *Three Bond Technical News*. – 1990. – P. 1-10.
45. *Lecamp L., Pavillon C., Lebaudy P., Bunel C.* // *Eur. Polym. J.* – 2005. – 41. – P. 169–176.
46. *Клигштейн М.С., Менжерес Г.Я., Дегтярева А.А., Ватулев В.Н., Магдинец В.В.* // Высокомолекуляр. соединения. – 1991. – 33. – С. 973-978.
47. *Менжерес Г.Я., Дядюша А.Г., Ватулев В.Н., Чайко А.К., Магдинец В.В.* // *Журн. прикл. химии*. – 1989. – 10. – С. 2348-2352.
48. *Crivello J.V., Lam J.H.W.* // *J. Polym. Sci.: Polym. Letters Edition*. – 1979. – 17. – P. 759-764.
49. *Ватулев В.Н., Батог О.П., Магдинец В.В., Пашинник В.Е.* // *Теорет. и эксперимент. химия*. – 1997. – 33, № 4. – С. 252-255.
50. *Батог О.П., Чайко А.К., Менжерес Г.Я., Магдинец В.В.* // *Композиц. полимер. материалы*. – 1996. – Вып. 57. – С. 79-82.
51. *Ватулев В.Н., Батог О.П., Магдинец В.В.* // *Теорет. и эксперимент. химия*. – 1998. – 34, № 1. – С. 58-61.
52. *Crivello J.V.* // *J. Macromol. Sci., Part A: Pure and Appl. Chem.* – 2008. – 45. – P. 591–598.
53. *Davidson R.S., Goodin J.W.* // *Eur. Polym. J.* – 1982. – 18. – P. 589-595.
54. *Crivello J.V., Falk B., Zonca M.R.* // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2004. – 92. – P. 3303–3319.
55. *Яклаков М.В.* // *Мир Этикеты*. – 2003. – 3. – С. 55-63.
56. *Decker C., Viet T.N.T., Thi H.P.* // *Proc. RadTech Europe Conf.* – 2001. – P. 213-220.
57. IPN advanced polymers. – <http://www.uniquepolymersystems.com/inform/ipnpolymer.html>
58. *Батог О.П., Чайко А.К., Ватулев В.Н., Менжерес Г.Я., Магдинец В.В.* // *Композиц. полимер. материалы*. – 1999. – 21, № 1. – С. 41-45.
59. *Гатиятуллина Г.В.* Синтез и свойства эпоксикакрилатных полимеров: Дис... к. х. н. – Уфа, 2005. – 105 с.
60. *Ватульов В.М., Батог О.П., Магдинец В.В., Пашинник В.Ю.* // *Доп. НАН України*. – 1998. – 7. – С. 132-136.
61. *Бобицький Я.В., Лаба Г.П.* // *Lviv Polytechnic National University Institutional Repository*. – 2000. – С. 28-31.
62. *Батог О.П., Штомпель В.И., Бокало Г.А., Бондаренко П.А., Шевченко В.В.* // *Композиц. полимер. матеріали*. – 2002. – 24, № 2. – С. 99-103.
63. *Антипова Е.А., Короткова Н.П., Лебедев В.С.* // *Лакокрасоч. материалы и их применение* – 2012. – 9. – С. 14-21.
64. *Park Y.-J.* UV- and thermal-curing behaviors, and reliability evaluation of dual-curable adhesives for liquid crystal display: A dissertation for the degree of doctor of philosophy. – Seoul, 2008. – 239 p.
65. *Wang W.* // *Eur. Polym. J.* – 2003. – 39. – P. 1117–1123.
66. *Магдинец В.В., Ватульов В.М., Батог О.П.* // 8-ма укр. конф. з ВМС. – К., 1996. – С. 21.
67. *Kaczmarek H., Decker C.* // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1994. – 54. – P. 2147-2156.
68. *Chen F., Cook W.D.* // *Eur. Polym. J.* – 2008. – 44. – P. 1796–1813.
69. *Simic V., Boileau S., Bouteiller L., Gallez L., Merlin P.* // *Eur. Polym. J.* – 2002. – 38. – P. 2449–2458.
70. *Сперлинг Л.* Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. / Пер. с англ. – Москва: Мир, 1984. – 328 с.
71. *Das B., Chakraborty D., Hajra A.* // *Eur. Polym. J.* – 1994. – 30, № 11. – P. 1269-1276.
72. *Millar J.R.J.* // *Chemical Society*. – 1960. P. 1311.
73. *Sangermano M., Carbonaro W., Bongiovanni R., Thomas R.R., Kausch C.M.* // *Macromol. Mater. Eng.* – 2010. – 295. – P. 469–475.
74. *Udagawa A., Sakurai F., Takahashi T.* // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1991. – 42. – P. 1861-1867.
75. *Vabrik R., Czajlik I., Tury G., Rusznak I., Ille A., Vig A.* // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1998. – 68. – P. 111–119.
76. *Кочетов О.О., Бровко О.О., Сергеева Л.М.* // *Полімер. журн.* – 2007. – 29, № 1. – С. 24-29.

Надійшла до редакції 20 вересня 2013 р.

УФ-отверждаемые эпокси-акрилатные композиции

Т.Ф. Самойленко, О.О. Бровко, Н.В. Ярова

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02169, Украина

Обзор посвящен эпокси-акрилатным композициям, отвержденным под действием ультрафиолетового излучения. Рассмотрены принципы фотохимического инициирования реакции полимеризации и особенности его применения для полимеризации как эпоксидных соединений по катионному механизму, так и акрилатных – по свободнорадикальному. Систематизированы данные относительно синтеза, основных свойств и перспектив использования разных типов эпокси-акрилатных материалов, таких как эпокси-акрилатные сополимеры, полимеры на основе бифункциональных эпоксиакрилатных мономеров, взаимопроникающие сетки.

Ключевые слова: эпокси-акрилатные композиции, фотополимеризация, УФ-отверждение, катионная полимеризация, свободно-радикальная полимеризация.

UV-Curable Epoxy-Acrylate Formulations

T.F. Samoilenko, O.O. Brovko, N.V. Yarova

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

A review is dedicated to the cured under UV radiation epoxy-acrylate formulations. The principles of photochemical initiation of polymerization reaction and characteristics of its application for both epoxy and acrylate compounds polymerization according to a cationic and a free radical mechanism, respectively, are observed. The data about synthesis, main properties and the prospects of a practical use of different types of epoxy-acrylate materials, such as epoxy-acrylate copolymers, polymers based on difunctional epoxy-acrylate monomers, and interpenetrating polymer networks, are systematized.

Key words: epoxy-acrylate formulations, photopolymerization, UV-curing, cationic polymerization, free-radical polymerization.