

На правах рукописи

ГАТИЯТУЛЛИНА ГУЛЬШАТ ВАСИЛОВНА

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭПОКСИАКРИЛАТНЫХ ПОЛИМЕРОВ

02.00.06 - Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидату химических наук



Уфа -2005

Работа выполнена в Институте органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук.

Научный руководитель:

доктор химических наук,
профессор
Прочухан Ю.А.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор
Биглова Р.З.

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Гилева Н.Г.

Ведущая организация:

Казанский химико-
технологический университет

Защита диссертации состоится «27»мая 2005 года в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.004.01 в Институте органической химии УНЦ РАН по адресу: 450054, Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 71, зал заседаний.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского научного центра РАН.

Автореферат разослан «25» апреля 2005 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук



Ф.А. Валеев

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Материалы на основе эпоксиакрилатных олигомеров - полимеры и композиты с полиэфиракрилатной матрицей - обладают уникальным комплексом ценных эксплуатационных свойств. Высокая адгезия ко многим материалам, в т.ч. к силикатам, малая усадка в процессе отверждения, хорошие электроизоляционные свойства, химическая стойкость, высокая прочность - все это обеспечивает их успешное применение в различных областях науки и техники, в том числе при производстве УФ-отверждаемых композиций для печатных форм, микроэлектронных схем и защитно-упрочняющих покрытий волоконных световодов.

К настоящему времени накоплен достаточно большой практический опыт по синтезу эпоксиакрилатных олигомеров и полимеров на их основе, получаемых в режиме вещественно-инициированной полимеризации. Эти данные носят в основном прикладной характер, и имеется очень мало сведений о закономерностях формирования характеристик полученных полимеров, таких как степень сшивки, структура полимера и т.д. Не изучен процесс фотополимеризации эпоксиакрилатных олигомеров, имеющий ряд неоспоримых преимуществ перед обычными способами синтеза. Практически отсутствуют сведения о механизме сшивания макромолекул в этих полимерных системах. Нет данных по природе активных центров в фотополимеризуемых эпоксиакрилатных системах, ответственных за полимеризацию и образование сшитых структур. Весьма актуальной является проблема поиска эффективных фотоинициаторов отверждения эпоксиакрилатов.

В связи с этим изучение фотополимеризации эпоксиакрилатных олигомеров является актуальной задачей.

Работа выполнялась в соответствии с планами НИР ИОХ УНЦ РАН по теме «Синтез полифункциональных полимеров методами радикальной гомо- и сополимеризации, закономерности процессов и свойства полимеров» (ГР №01.20.00.13601).

Цель работы. Изучение фотоинициированной полимеризации эпоксиакрилатных олигомеров в тонких слоях, моделирующей формирование защитно-упрочняющих покрытий на волоконных световодах. Для этого были поставлены и решались следующие задачи:

- поиск новых фотоинициаторов полимеризации из числа сульфоксидов и сульфоксидных комплексов солей металлов;
- исследование свойств полученных сшитых полимеров;
- исследование свойств покрытий на основе фотоотверждаемых эпоксиакрилатных олигомеров.

Научная новизна. Показано, что:

- сульфоксиды и сульфоксидные комплексы соединений металлов при

фотополимеризации эпоксиакрилатных олигомеров выступают в качестве эффективных фотоинициаторов, увеличивающих скорость образования сшитого полимера в 12-15 раз по сравнению с процессом, фотоиницированным известным фотосенсибилизатором полимеризации виниловых мономеров бензофеноном;

- эпоксиакрилаты на основе эпоксидианового, циклоалифатического и алифатического эпоксиолигомеров в процессе фотоиницированной полимеризации образуют сшитые полиэфиракрилаты с высокой плотностью сшивки;

- введение люминофоров в эпоксиакрилатные олигомеры позволяет следить за кинетикой структурообразования при фотополимеризации.

Практическая ценность работы.

- при фотополимеризации эпоксиакрилатных олигомеров в присутствии сульфоксидов и сульфоксидных комплексов на поверхности кварцевого волокна формируются покрытия с прочностью на разрыв до 10 кг/мм² при одновременном увеличении показателя относительного удлинения при разрыве на 15-20% за счет пластифицирующего действия сульфоксидов;

- высокие физико-механические свойства покрытий позволяют получать волоконные световоды низкими оптическими потерями при многократной перемотке;

- существенно расширен круг используемых фотоинициаторов за счет вовлечения в процесс фотополимеризации сульфоксидов и их комплексов, позволяющих одновременно решать проблемы цветомаркировки при производстве волоконных световодов;

- показана принципиальная возможность неразрушающего контроля за процессом фотоотверждения полимерных покрытий на основе эпоксиакрилатных полимеров по изменениям в спектрах люминесценции введенных люминофоров.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на I Всероссийской конференции по Химии Высоких Энергий (Москва, 2001 г.), VIII Международной конференции по химии и физико-химии олигомеров (Черноголовка, 2002 г.), конференции, посвященной 40-летию химического факультета БГУ.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в центральных научных журналах и тезисы 4 докладов на научных конференциях.

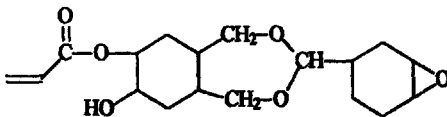
Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 105 страницах (содержит 16 рисунков и 8 таблиц). Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы (156 ссылок).

Автор выражает огромную благодарность и признательность зав. лабораторией радикальной полимеризации д.х.н., проф. Колесову С.В. за содействие, поддержку и помощь при выполнении и оформлении диссертационной работы.

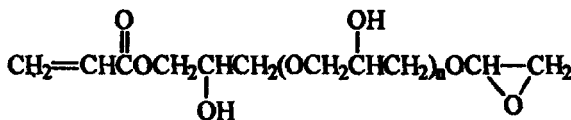
1. Синтез эпоксиакрилатных олигомеров

$$\sim\text{R}-\text{epoxide} + \text{HO}-\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow \sim\text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$$

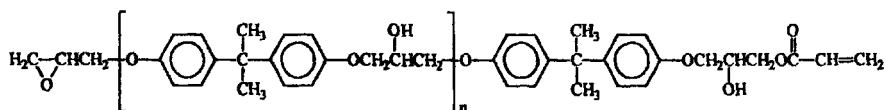
Объекты исследования:



Продукт этерификации циклоацетальной эпоксидной смолы на основе окиси циклогексена акриловой кислотой (УП-612-АК)



Продукт этерификации эпоксидной смолы на основе глицерина и эпохлоргидрина акриловой кислотой (Оксилин-АК)



Продукт этерификации эпоксидной смолы на основе дифенилолпропана и эпохлогидрина амиловой кислотой (ЭД-16-АК)

Структурные формулы синтезированных эпоксиакрилатных олигомеров установлены методом ЯМР ^{13}C и ^1H . Характеристики олигомеров отражены в табл.1.

Таблица 1

Характеристики эпоксиакрилатных олигомеров

№ п/п	Олигомер	η , Па·с	Э.ч., масс. %	Дв.св., масс. %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w / M_n
1	Оксилин-АК	4.37	4.27	3.7	2.8	3.6	1.3
2	ЭД-16-АК	5.38	1.3	14.8	3.0	3.7	1.2
3	УП-612-АК	32.2	0.62	16.6	3.1	3.5	1.1

В синтезированных эпоксиакрилатных олигомерах содержатся в основном ди- и эпоксиакрилаты. Мольное содержание эпоксидных групп снижается от 24% моль в исходном эпоксиде до 9% моль в синтезированном олигомере. В настоящей работе использованы эпоксиакрилатные олигомеры именно такого состава. Представленные соединения различаются по скорости фотоотверждения. Так, для олигомера на основе оксилина, она существенно меньше, что является неприемлемым для формирования защитно-упрочняющих покрытий на волокноном световоде. Поэтому основные результаты работы получены с использованием олигомеров на основе ЭД-16-АК и УП-612-АК.

2. Кинетика фотополимеризации эпоксиакрилатных олигомеров в присутствии сульфоксидных соединений

С целью выявления влияния на фотополимеризацию эпоксиакрилатных олигомеров были изучены следующие соединения: алифатические сульфоксиды, сульфоксидные комплексы соединений металлов и неорганических кислот. Выбранные объекты представлены ниже:

Алифатические сульфоксиды:

$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	(ДМСО);
$(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{SO}$	(ДГСО);
$(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{SO}$	(ДОСО);
$(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2\text{SO}$	(ДДСО).

Сульфоксидные комплексы металлов:

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ДГСО};$
 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{ДГСО};$
 $\text{VOCl}_3 \cdot 3\text{ДГСО}.$

Сульфоксидные комплексы кислот:

$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{ДГСО};$
 $\text{HCl} \cdot 2\text{ДГСО};$
 $\text{HCl} \cdot \text{FeCl}_3 \cdot 4\text{ДГСО} \cdot 3\text{H}_2\text{O}.$

Преимуществом эпоксидных соединений, а тем более эпоксиакрилатных олигомеров является их способность в процессе отверждения образовывать нерастворимые трехмерные полимеры. Соответственно, такие тонкие износостойкие покрытия, кроме нерастворимости, будут характеризоваться повышенным уровнем механической прочности. Поэтому определяющим при выборе условий формирования покрытий будет степень гелеобразования полимера. Как видно из рис.1, чистый полимер на основе ЭД-16-АК характеризуется низкой скоростью гелеобразования, что является неприемлемым с этой точки зрения. Добавление бензофенона (БФ) приводит почти к полному гелеобразованию, но не обеспечивает его высокой скорости. Использование исследуемых добавок значительно ускоряет процесс, который заканчивается за достаточно короткое время.

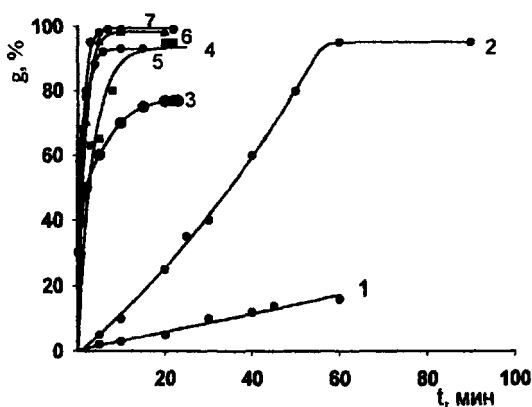


Рис. 1. Зависимость содержания гель-фракции g (%) полимера на основе ЭД-16-АК от времени УФ облучения: 1 – без инициатора; 2 – БФ; 3 – ДГСО; 4 – $\text{HCl} \cdot \text{FeCl}_3 \cdot 4\text{ДГСО}$; 5 – ДМСО; 6 – $\text{VOCl}_3 \cdot 3\text{ДГСО}$; 7 – $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ДГСО}$ (содержание добавок $1,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

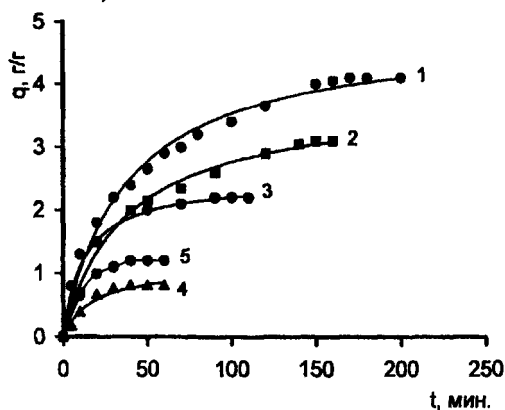


Рис. 2. Кинетические кривые набухания полимера ЭД-16-АК, полученного фотополимеризацией в присутствии алифатических сульфоксидов: 1 – $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2\text{SO}$; 2 – $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{SO}$; 3 – $(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{SO}$; 4 – $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$; 5 – БФ (содержание добавок $1,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

Для формирования качественного покрытия важна не только степень гелеобразования, но и плотность сшивки, которая во многом определяет физико-механические свойства покрытия. Плотность сшивки может быть оценена по степени набухания сшитой пленки в растворителе. Кинетические кривые набухания полимера ЭД-16-АК, полученного в присутствии алифатических сульфоксидов, приведены на рис. 2.

Видно, использование ДМСО в качестве фотоинициатора полимеризации приводит к большим плотностям сшивки полимера, чем в присутствии БФ в тех же условиях. Фотополимеризация эпоксиакрилатного олигомера в присутствии алифатических сульфоксидов с более длинными алкильными заместителями приводит к менее сшитым полимерным продуктам.

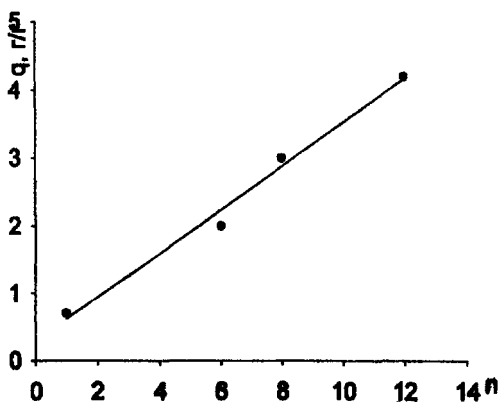


Рис. 3. Зависимость максимальной степени набухания q полимера ЭД-16-АК от длины алкильного заместителя n в алифатических сульфоксидах $R_n\text{SOR}_n$.

В ходе исследования кинетики набухания сшитых пленок в ряду алифатических сульфоксидов обнаружена линейная зависимость: чем больше длина алкильного заместителя, тем больше степень набухания и меньше плотность сшивки полимера (рис. 3). Однозначно объяснить этот факт пока не представляется возможным. Вероятно, активность возникающих радикалов при фотолизе алифатических сульфоксидов зависит от длины алкильного радикала.

Эпоксиакрилатный полимер на основе ЭД-16-АК, полученный фотополимеризацией в присутствии неорганических кислот — HCl и H_3PO_4 , характеризуется высокой степенью набухания, т.е. небольшой плотностью сшивки.

В то время как при использовании сульфоксидных комплексов этих кислот в качестве фотoinициаторов полимеризации, получают продукты с более высокой плотностью сшивки, что говорит об интенсификации в их присутствии процесса образования поперечных связей (рис. 4).

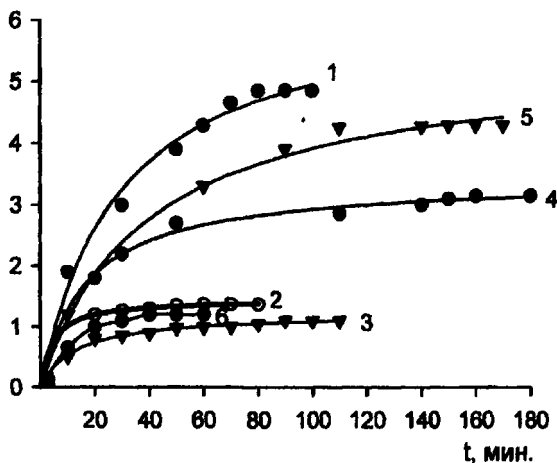


Рис. 4. Кинетические кривые набухания полимера ЭД-16-АК, синтезированного в присутствии сульфоксидных комплексов кислот: 1 — HCl ; 2 — HCl -2ДГСО; 3 — H_3PO_4 -2ДГСО; 4 — HCl - FeCl_3 -4ДГСО; 5 — H_3PO_4 ; 6 — БФ (содержание добавок $1,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

Эти значения сопоставимы со значениями плотности сшивки полимера, полученного с использованием бензофенона.

Фотополимеризация эпоксиакрилатного олигомера ЭД-16-АК в присутствии сульфоксидных комплексов солей уранила, кобальта и ванадила приводит к синтезу полимеров с высокими плотностями сшивки (рис. 5), при этом наибольшая плотность сшивки достигается при использовании сульфоксидного комплекса кобальта. В целом, в присутствии данных соединений полимеры характеризуются высокими плотностями сшивки, чем при использовании БФ.

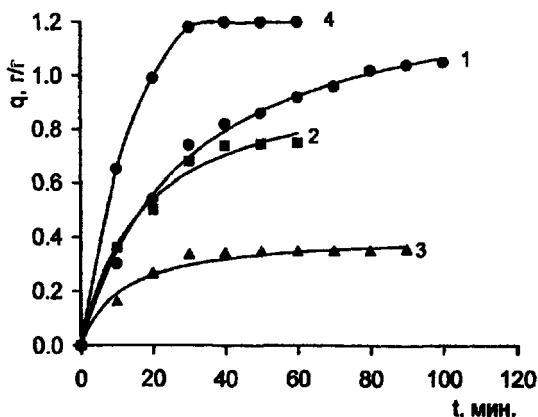
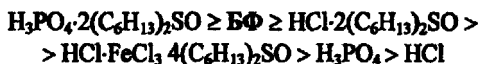


Рис. 5. Кинетические кривые набухания полимера ЭД-16-АК, полученного фотолимеризацией в присутствии сульфоксидных комплексов: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ДГСО}$; 2- $\text{VOCl}_3 \cdot 2\text{ДГСО}$; 3- $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{ДГСО}$, 4 – БФ (содержит добавок $1,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

По влиянию на плотность сшивки эпоксиакрилатного полимера ЭД-16-АК, сульфоксиды располагаются в следующие ряды активности:



Наиболее вероятным механизмом, по которому происходит формирование отверждаемых покрытий, нам представляется механизм фотоиницированной радикальной полимеризации эпоксиакрилатных олигомеров. Во-первых, на основе литературных данных мы полагаем, что сульфоксиды выступают в качестве фотоинициаторов полимеризации, т.к. установлен механизм фотолиза ДМСО с образованием свободных радикалов. Во-вторых, радикальный механизм процесса подтвердили прямым обнаружением свободных радикалов акрилатного типа -ЭПР- методом. И, в-третьих, в процессе отверждения покрытий обнаружен пост-эффект, который состоит из увеличения динамической вязкости системы после отключения источника света.

3. Физико-химические свойства полимерных покрытий на основе эпоксикакрилатного полимера ЭД-16-АК

Полученные эпоксикакрилатные олигомеры и полимеры на их основе используются для получения покрывных материалов, в частности, для защиты волоконных световодов. По некоторым физико-механическим свойствам эпоксикакрилатные олигомеры и полимеры на их основе не уступают или даже превосходят известные промышленные аналоги.

Таблица 2

Сравнительные физико-механические показатели
УФ-отверждаемых композиций

Наименование показателей	Эпоксикакрилатный олигомер ЭД-16-АК	Эпоксикакрилатный олигомер ЭАС-655
Внешний вид	Однородная прозрачная композиция светло-желтого цвета	Однородная прозрачная бесцветная композиция
Вязкость динамическая при 25°C, Спз	7000	10000
Плотность при 20°C, г/см ³	1,42	1,44
Свойства фотоотвержденных покрытий		
Усадка полимера при фотоотверждении, %	2,0±0,1	2,5±0,1
Модуль упругости волоконного световода с полимерным покрытием, кг/мм ²	10±3	6±2
Относительное удлинение полимера при разрыве, %	15-20	10-15
Температура хрупкости, °C	-40	-30

В таблице 2 приведены некоторые показатели для эпоксиакрилатного олигомера ЭД-16-АК и полимера на его основе. Для сравнения приведены значения показателей известного промышленного эпоксиакрилатного олигомера марки ЭАС-655. Как видно из таблицы, полученный эпоксиакрилатный олигомер обладает более низкой вязкостью, что является важным для обеспечения высокой скорости формирования покрытия. Так же при фотоотверждении олигомер дает меньшую усадку получаемого полимера. В физико-механических свойствах явно прослеживается еще одно дополнительное преимущество исследуемых добавок, а именно: модуль эластичности и величина относительного удлинения волоконного световода (ВС), покрытого полимером на основе ЭД-16-АК, заметно выше, чем у промышленного аналога. Об этом же свидетельствует и понижение температуры хрупкости полученного полимера.



Рис. 6. Типичные кривые разрушения волоконного световода с различными полимерными защитно-упрочняющими покрытиями: 1 - Кварцевое оптическое волокно; 2 - ВС, покрытый термоотверждаемым эластомером марки Sylgard-182; 3 - ВС, покрытый фотополимеризуемым полимером марки Desoto 950X131; 4 - ВС, покрытый фотополимеризуемым эпоксиакрилатным полимером на основе ЭД-16-АК. Длина образцов 50см, скорость деформации - 7 мм/мин.

Кварцевое оптическое волокно без защитного покрытия, ввиду быстрой деградации поверхности, имеет малую реальную прочность, хотя теоретически она высока. На рис.6 приведены значения относительного удлинения до разрушения ВС с различными защитно-упрочняющими покрытиями. Видно, кварцевое волокно разрушается даже при малых нагрузках. Характер разрушения волоконных световодов с силиконовым

покрытием марки Sylgard и эпоксиуретановым покрытием марки Desoto показывает, что при разрывных нагрузках сначала разрушается оптическое кварцевое волокно, а затем материал покрытия. При этом наблюдается разрыв оболочки покрытия и ее сползание с кварцевой нити. Иная картина наблюдается в случае ВС с эпоксиакрилатным покрытием на основе ЭД-16-АК, где образцы выдерживают нагрузку до 6 кг. При этом деформация носит в основном упругий характер. Экспериментальные факты говорят о том, что в случае действия разрушающей силы на ВС с эпоксиакрилатным покрытием, определяющим фактором противодействия разрушению является прочность связи "кварц-полимерное покрытие". При этом ограничивающим фактором является не прочность кварцевого оптического волокна, а прочность самого волоконного световода с эпоксиакрилатным покрытием.

Таблица 3

Значения коэффициентов затухания (оптических потерь)

ВС с различными полимерными оболочками, вытянутых из одной преформы

№ п/п	Тип заготовки, длина ВС, м	Тип покрытия	Скорость вытяжки ВС, м/мин	Оптические потери, дБ/км*		
				до перемотки	после перемотки	после экспозиции**
1	многомодовая, 4600	на основе ЭД-16-АК	55	1,6	1,8	1,8
2	многомодовая, 3200	на основе ЭД-16-АК	60	1,0	1,0	1,2
3	многомодовая, 2400	Desoto 950x131	60	0,9	1,0	1,7
4	одномодовая, 5460	на основе ЭД-16-АК	81	0,4	0,5	0,6
5	одномодовая, 2840	на основе ЭД-16-АК	60	0,6	0,6	0,8
6	одномодовая, 2400	Desoto 950x132	60	0,6	0,8	1,0

Примечания: * - при прохождении света лазера с длиной волны $\lambda=1,3$ мкм, ** - после экспозиции в течение 8ч при -60°C .

Прочностные свойства полученных покрытий, а именно их устойчивость к механической деградации при эксплуатации, определяющим образом влияют на оптические потери при использовании ВС. В свою очередь, последние возникают при нарушении целостности покрытий из-за перепада температур, микроразрывов ВС при эксплуатации, усадке полимера во время нанесения защитной оболочки. Поэтому пригодность того или иного полимера в качестве защитной оболочки зависит от того, какими дополнительными оптическими потерями характеризуется ВС с данным покрытием. Как показывают результаты измерений оптических потерь ВС с эпоксиакрилатным покрытием и эпоксиуретановым покрытием (таб. 3), независимо от скорости нанесения покрытия, потери имеют близкие значения. Эти значения сопоставимы как до и после перемотки ВС, так и после температурной выдержки.

Т.о., учитывая большую разрывную прочность ВС с эпоксиакрилатным покрытием и малые оптические потери при его эксплуатации, данные полимеры могут быть рекомендованы в качестве защитно-упрочняющих покрытий на ВС.

Кроме основных поставленных задач, применение вспомогательных добавок позволяет решать и некоторые дополнительные задачи, в частности, цветовую маркировку ВС. Эту проблему можно решать путем применения сульфоксидных комплексов соединений металлов, являющихся фотоинициаторами, которые могут выступать и как маркирующие добавки. Круг таких добавок можно расширить соединениями редкоземельных элементов (РЗЭ). Данные соединения не оказывают ингибирующего влияния на скорость фотополимеризации олигомеров, а ВС, защищенные эпоксиакрилатным полимерным покрытием, содержащим в своем составе различные комплексные соединения редкоземельных и переходных металлов, при облучении УФ-светом имеют характерную люминесценцию, что видно из табл. 4.

Люминесцентные свойства полимерных покрытий с комплексами металлов отличаются от исходных. Из рис. 7 и табл. 4 видно, что спектры люминесценции образцов полиэпоксиакрилата на основе ЭД-16-АК с комплексами редкоземельных металлов (РЗЭ): $\text{Eu}(\text{TТА})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - комплекс тритеноилтрифторацетоната европия (III); $\text{Eu}(\text{fod})_3$ - гексафтордиметилгександиол европия (III) $\text{Eu}(\text{btfa})_3$ - бензоилтрифторацетил-ацетон европия (III); $\text{Tb}(\text{TТА})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ комплекс тритеноилтрифторацетоната тербия (III); $\text{Tb}(\text{btfa})_3$ - бензоилтрифторацетил-ацетонат тербия (III) и $\text{Ru}(\text{bipy})_3\text{Cl}_2$ трисбипиридинный комплекс рутения (II) имеют различные интенсивности. Для сравнения приведены спектры люминесценции кумарина, который является типичным представителем люминесцирующих органических соединений. Интенсивность излучения определяется концентрацией добавки и может регулироваться на стадии приготовления олигомерной композиции.

Люминесцентное свечение под действием УФ-облучения полимерных пленок на основе ЭД-16-АК с добавками комплексов РЗЗ

Добавка к полимеру	Люминесцентное свечение под действием УФ-облучения	Примечание
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ДГСО}$	оранжевое (615нм)	интенсив.
$\text{UO}_2(\text{TTA})_2 \cdot 2\text{ДГСО}$	желто-зеленое (520нм)	сред. интенсив.
$\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	красное (612 нм),	интенсив.
$\text{Tb}(\text{btf}_a)_3$	зеленое (545 нм)	сред. интенсив.
$\text{Tb}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	зеленое (545 нм)	мало интенсив.
$\text{Ru}(\text{bipy})_3 \text{Cl}_2$	оранжево-красное, широкая полоса (605 нм)	интенсив.
$\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Tb}(\text{btf}_a)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	малиновое	сред. интенсив.
$\text{Tb}(\text{btf}_a)_3 + \text{Ru}(\text{bipy})_3 \text{Cl}_2$	желто-оранжевое	сред. интенсив.

Примечание: оптимальная концентрация добавок в исходном олигомере $= 1,0 \cdot 10^{-3} - 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

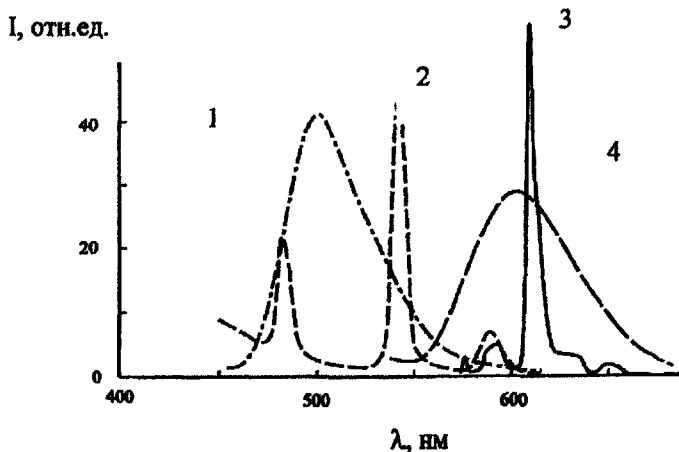
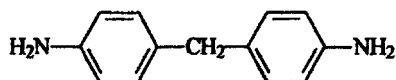


Рис. 7. Спектры люминесценции эпоксиакрилатного полимера на основе ЭД-16-АК, содержащего в своем составе комплексные соединения РЗЭ, при возбуждении светом 365 нм: 1 - кумарин; 2 - $Tb(btfa)_3$; 3- $Eu(TTA)_3 \cdot 2H_2O$; 4 - $Ru(bipy)_3$.

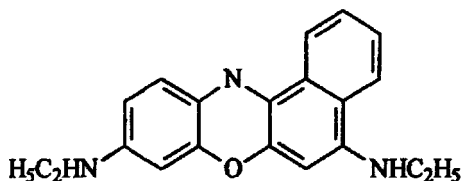
Формирование первичных защитно-упрочняющих полимерных покрытий предполагает контроль степени сшивки получаемой полимерной пленки. Эту дополнительную задачу, в частности, качественный контроль за процессом фотоотверждения эпоксиакрилатного покрытия, возможно решать использованием люминесцентных зондов, вводимых в исходную полимерную композицию.

В работе было исследовано изменение степени сшивки эпоксиакрилатного олигомера УП-612-АК в процессе фотополимеризации по изменению спектрально-люминесцентных свойств, введенных в фотоотверждаемую композицию зондов, в частности, оксазина-17 и 4,4'-диаминодифенилметана.

На рис. 8 приведены изменения интенсивности и положения максимума фотолюминесценции люминофоров в эпоксиакрилатном олигомере УП-612-АК. Видно, что интенсивность люминесценции оксазина-17 увеличивается в длинноволновой области (650 нм), тогда как для 4,4'-диаминодифенилметана наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции по мере протекания реакции фотополимеризации (фотосшивания).



4,4'-диаминодифенилметан



оксазин-17

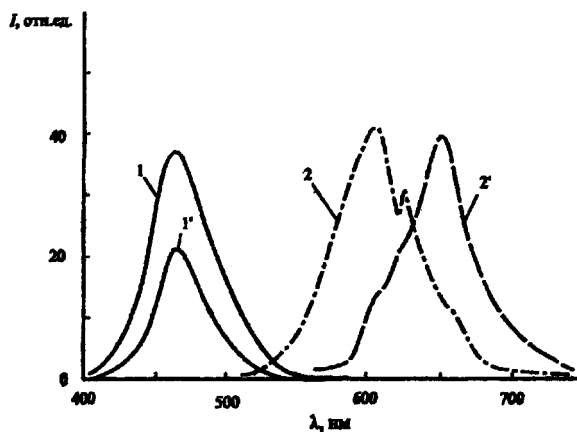


Рис. 8. Спектры фотолюминесценции 4,4'-диаминодифенилметана (1, 1') и оксазина-17 (2, 2') до (1, 2) и после фотоотверждения (1', 2') олигомера УП-612 при возбуждении светом 365 нм.

Смещение спектров люминесценции оксазина-17 во время полимеризации олигомера, видимо, обусловлено изменением степени упорядоченности при агрегации молекул люминофора с увеличением степени сшивки полимера.

Такая стабилизация микроструктуры полимера в дальнейшем не влияет на спектры люминесценции оксазина-17. Вероятнее всего, в сшитых полимерных пленках создаются оптимальные условия для существования димерной формы данного люминофора.

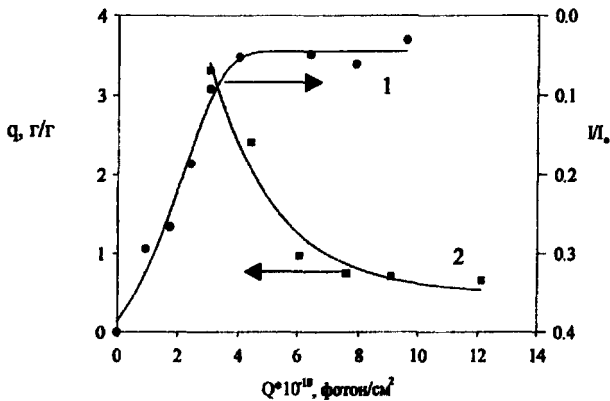


Рис. 9. Корреляция величины сдвига максимума люминесценции оксазина-17 (1) в олигомере и степени набухания полимера УП-612-АК (2) с ростом дозы УФ-облучения.

Полученные результаты коррелируют со значениями степени сшивки для данного полимера, определенными методом набухания. На рис. 9 и 10 приведены зависимости степени набухания полимера на основе УП-612-АК, смещение интенсивности полосы люминесценции оксазина-17 и уменьшение интенсивности полосы люминесценции 4,4'-диаминодифенилметана в данном полимере от времени экспозиции исходного олигомера УФ-светом. Видно, что дозы облучения, при которых наблюдаемые зависимости выходят на плато, имеют близкие значения.

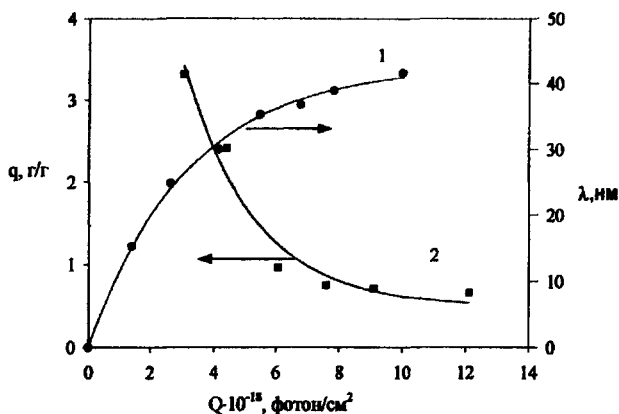


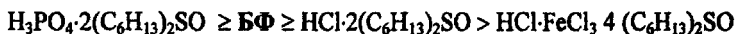
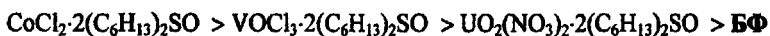
Рис. 10. Корреляция интенсивности 4,4'-диаминодифенилметана в олигомере (1) и степени набухания полимера УП-612-АК (2) с ростом дозы УФ-облучения.

Таким образом, люминесцентные спектры полимера с данными люминофорами позволяют оценить степень сшивки синтезируемого полимера.

Такой подход особенно важен при производстве материалов, где требуется получать оперативную информацию о протекающем процессе без разрушения образца.

ВЫВОДЫ

1. Эпоксиакрилаты, синтезированные реакцией акриловой кислоты с эпоксидиановыми, циклоалифатическими и алифатическими диэпоксидами, в процессе фотоинициированной полимеризации образуют сшитые полиэфиракрилаты с высокой плотностью сшивки, что является основой для создания высокопрочных полимерных покрытий на различных подложках. Образование сшитых структур обусловлено бифункциональностью исходных олигомеров и их эффективным участием в реакции передачи цепи на полимер в начальной стадии полимеризации.
2. Эффективными инициаторами фотополимеризации эпоксиакрилатных олигомеров являются сульфоксиды и сульфоксидные комплексы металлов, а именно ДМСО, соли кобальта, уранила, ванадила. В их присутствии скорость накопления сшитого полимера (гель-фракции) увеличивается в 12-15 раз по сравнению с процессом, фотоиницированным бензофеноном.
3. По эффективности инициирования образования сшитых полимеров на основе эпоксиакрилатных олигомеров сульфоксиды и сульфоксидные комплексы располагаются в ряды:



4. При фотополимеризации эпоксиакрилатных олигомеров в присутствии сульфоксидов и сульфоксидных комплексов на поверхности кварцевого волокна формируются покрытия с прочностью на разрыв до 10 кг/мм² при одновременном увеличении показателя относительного удлинения при разрыве 15-20% за счет пластифицирующего действия сульфоксидов. Высокие физико-механические показатели покрытий позволяют использовать их в качестве защитно-упрочняющих покрытий в производстве волоконных световодов со стабильно уменьшенными оптическими потерями последних при многократной перемотке и при резких температурных перепадах.
5. Люминесцирующие при УФ-облучении сульфоксидные комплексы $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ДГСО}$ и $\text{UO}_2(\text{TТА})_2 \cdot 2\text{ДГСО}$ и некоторые комплексы редкоземельных элементов можно использовать для цветовой маркировки оптических волокон.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО
В РАБОТАХ:**

1. Садыков Р.А., Гатиятуллина Г.В., Баталов Э.М., Прочухан Ю.А. Исследование фотополимеризации эпоксиакриловых олигомеров методом ЭПР // ЖПХ. - 2001. - Т.76, вып.4. - С.653-657.
2. Гатиятуллина Г.В., Батталов Э.М., Прочухан Ю.А., Муслухов Р.Р. Исследование степени сшивки эпоксиакрилатных полимеров, полученных фотополимеризацией // ЖПХ. - 2001. - Т.76, вып.4. - С.463-466.
3. Гатиятуллина Г.В., Батталов Э.М., Волошин А.И., Прочухан Ю.А. Исследование степени сшивки эпоксиакрилатных полимеров с использованием люминесцентного зонда // ЖПХ. - 2001. - Т.76, **вып.4**. - С.450-452.
4. Гатиятуллина Г.В., Батталов Э.М., Прочухан Ю.А., Афзалетдинова Н.Г., Муринов Ю.И. Синтез и свойства эпоксиакрилатных полимеров, полученных в присутствии сульфоксидов и их комплексов // ЖПХ. - 2001. - Т.76, вып.4. - С.446-449.
5. Гатиятуллина Г.В., Батталов Э.М., Прочухан Ю.А. Сульфоксиды в качестве фотоинициаторов полимеризации некоторых эпоксиакриловых олигомеров // Тез. докл. 1 Всероссийской конференции по ХВЭ. - Москва. - 2001. - С.125-126.
6. Гатиятуллина Г.В., Батталов Э.М., Прочухан Ю.А. Некоторые **особенности** полимеризации бромсодержащих эпоксиакриловых олигомеров // Тез. докл. 1 Всероссийской конференции по ХВЭ. - Москва. - 2001. - С.126-127.
7. Гатиятуллина Г.В., Батталов Э.М., Прочухан Ю.А. Сульфоксидные комплексы как компоненты эпоксиакрилатных полимеров // Тез. докл. VIII Междунар. конференции по химии и физико-химии олигомеров. - Черногоровка. - 2002.
8. Гатиятуллина Г.В., Батталов Э.М., Прочухан Ю.А. Фотоиницирующая активность некоторых сульфоксидов при полимеризации эпоксиолигомера ЭД-16-АК // Тез. докл. Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, посвященной 40-летию хим. факультета БГУ. - Уфа. - 2002. - С.59-61.

Гатиятуллина Гульшат Васильовна

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭПОКСИАКРИЛАТНЫХ
ПОЛИМЕРОВ**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

*Лицензия на издательскую деятельность
ЛР№ 021319 от 05.01.99г.*

Подписано в печать 21.04.2005 г. Бумага офсетная. Формат 60х84/16.
Гарнитура Times. Отпечатано на ризографе.
Усл.печ.л. 1,26. Уч.-изд.л. 1,62. Тираж 100 экз. Заказ 287.

*Редакционно-издательский отдел
Башкирского государственного университета
450074, РБ, г.Уфа, ул.Фрунзе, 32.*

*Отпечатано на множительном участке
Башкирского государственного университета
450074, РБ, г.Уфа, ул.Фрунзе, 32.*

02.00

19 МАЙ 2000

Республика Беларусь
Министерство культуры
и народного творчества