И. М. Гресь, М. А. Ваниев, Н. А. Огиенко, Д. А. Ретунский

**ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИЕСЯ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИАКРИЛАТОВ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ С ПОВЫШЕННОЙ СТОЙКОСТЬЮ
К ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: rubber@vstu.ru

Методом синхронного термического анализа исследованы особенности термоокислительной деструкции образцов фотоотвержденных эпоксиакрилатов на основе эпоксидных смол ЭД-20 и УП-637, а также их композиций с олигоэфиракрилатом ТГМ-3. Установлено, что исследуемые фотополимеры характеризуются достаточно высокой стойкостью к термическому окислению, температура начала активной термической деструкции превышает 325 °С. Различия в химической структуре ароматического фрагмента определяют особенности термической стойкости. Введение в состав композиции активного разбавителя способно уменьшать внутренние напряжения полимерной сетки и способствовать сдвигу начала термоокисления в область более высоких температур.

Ключевые слова: эпоксиакриловые олигомеры, фотополимер, термоокислительная деструкция.

Материалы на основе эпоксиакриловых олигомеров обладают уникальным комплексом ценных эксплуатационных свойств. Высокая адгезия ко многим материалам, 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 в лакокрасочных индустриальных покрытиях, в электронной промышленности при производстве защитных покрытий печатных плат и световодов, в строительстве при устройстве наливных полов и в качестве инъекционных масс, в мебельной промышленности [1, 2]. В настоящее время эпоксиакрилаты широко применяются также в технологии 3D-печати под действием УФ-излучения (методы SLA, DLP) [3, 4].

Свойства фотополимера определяются природой эпоксиакрилата и при использовании

олигомеров, содержащих в своей структуре ароматический фрагмент, получаемый материал характеризуется высокой стойкостью к термоокислительной деструкции. Чаще всего в качестве основы фотополимеризационноспособной композиции используются эпоксиакрилаты на основе диановых эпоксидных смол, содержащих в своем составе бисфенольный фрагмент [2–5]. Тем не менее можно отметить, что по комплексу прочностных показателей отвержденные композиции на основе резорцинсодержащих эпоксидных смол обладают существенными преимуществами в сравнении с композициями на основе стандартных эпоксидно-диановых аналогов [6].

Ранее [7] была показана возможность получения фотополимеризационноспособных композиций на основе диакрилата диглицидилового эфира резорцина. Цель данного исследования заключалась в сравнении термостойкости

материалов, получаемых при фотополимеризации эпоксиакрилата резорцина с полимерами на основе традиционных диановых смол.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили диакрилат диглицидилового эфира резорцина (ЭА-637) и эпоксиакрилат на основе диановой эпоксидной смолы ЭД-20 (ЭА-20).

Для регулирования реологических свойств композиций применяли диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3).

Образцы фотополимеров получали полимеризацией фотополимерной композиции в условиях облучения полным спектром излучателя типа ДРТ-400, спектральная плотность энергии излучения которого характеризуется наличием нескольких пиков в диапазоне длин волн 312–440 нм, а наиболее интенсивный соответствует области около 365 нм. Энергетическая освещенность зоны нахождения образца составляла: 1,1 Вт/м² в области длин волн 315–400 нм и 0,75 Вт/м² в области 280–315 нм. В качестве фотоинициатора использовали *Esacure KTO 46*, представляющего собой смесь триметилбензилдифенилфосфиноксида, α -гидроксикетонов и производных бензофенона [8] с характерной полосой поглощения при 380 нм. Согласно рекомендациям производителя дозировка

фотоинициатора составляла 2 % масс.

Термоокислительную деструкцию сшитых полимеров на основе эпоксиакриловых олигомеров исследовали методом синхронного термического анализа (СТА) на приборе *NETZSCH STA 449 F3 Jupiter*. Исследования проводили в окислительной атмосфере в интервале температур 25–1000 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Обсуждение результатов

Термическая стабильность сшитых полимерных сеток имеет важное значение в комплексе свойств полимерного материала и определяется составом композиции, химической структурой, плотностью сшивания, особенностями межмолекулярного взаимодействия, молекулярной подвижностью цепей. Результаты исследований образцов методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциального термического анализа (ДТА) представлены на рис. 1–2 и в таблице.

Как видно из представленных данных, оба полимера благодаря своей ароматической структуре являются стойкими к процессам термоокислительной деструкции – стадия наиболее активной потери массы лежит выше 325 °С. При этом в характере термодеструкции наблюдаются значительные различия.

Рис. 1. Результаты исследования методом СТА эпоксиакрилового полимера на основе олигомера: 1 – ЭА-20; 2 – ЭА-637

Для образца на основе ЭА-20 температура потери 5 % массы образца составляет 346 °С, а активная потеря массы начинается при 358 °С. Основная стадия термодеструкции материала протекает с высокой скоростью, и потеря массы

образца составляет порядка 65 %. На заключительной стадии до 700 °С протекают дальнейшие процессы термического крекинга и газификации остатков материала. Максимум теплового эффекта проявляется при температурах порядка 600 °С.

Рис. 2. Результаты исследования методом СТА эпоксиакрилового полимера на основе смеси олигомеров: 1 – ЭА-637/ТГМ-3 (90/10); 2 – ЭА – 637/ТГМ-3 (25/75); 3 – ЭА-20/ТГМ-3 (25/75)

Результаты анализа образцов эпоксиакриловых полимеров методом термогравиметрического анализа

Образец	t_5^1 , °C	t_n^2 , °C	t_{50}^3 , °C	Максимальная скорость первой стадии термической деструкции, % масс./мин	t_{max1}^4 , °C	Потеря массы образца при 300 °C, %	Потеря массы образца при 500 °C, %
ЭА-637	292	331	441	6,7	358	5,7	56,1
ЭА-20	346	358	409	12,7	401	2,1	73,2
ЭА-637/ТГМ-3 (90/10)	293,5	351	407	8,7	347	5,3	63,0
ЭА-637/ТГМ-3 (25/75)	305	359	401	11,3	315	4,1	89,5
ЭА-20/ТГМ-3 (25/75)	298	360	407	9,9	309	5,2	89,1

¹ t_5 – температура 5 % потери массы,

² t_n – температура начала активной термической деструкции,

³ t_{50} – температура 50 % потери массы

⁴ t_{max1} – температура максимальной скорости потери массы на первой стадии термической деструкции.

Образец на основе ЭА-637 характеризуется более ранним началом первой стадии термического разложения, потеря 5 % массы наступает уже при 292 °С, а выше 327 °С начинается активная потеря массы. Но процесс идет с гораздо меньшей скоростью и на первой стадии потеря массы составляет порядка 30 % масс. Потеря 50 % массы происходит только при 441 °С.

Сгорание оставшейся части протекает до 850 °С, максимальный тепловой эффект сдвинут в область температур около 700 °С.

Подобные различия в характере термоокислительной деструкции исследуемых фотополимеров, по-видимому, связаны с особенностями формируемой при отверждении трехмерной сетчатой структуры. Можно предположить, что

более раннее начало деструкции для образца на основе ЭА-637 обусловлено наличием более напряженной полимерной сетки.

На практике использование эпоксиакриловых олигомеров зачастую ограничивается их высокой вязкостью, что приводит к необходимости применения в составе композиции активных разбавителей. Обеспечивая необходимые технологические параметры при переработке, они участвуют в полимеризации, тем самым влияя на свойства получаемого материала. В данной работе в качестве активного разбавителя был использован диметакрилат триэтиленгликоля ТГМ-3.

Введение в композицию на основе ЭА-637 10 % масс. активного разбавителя незначительно изменяет характер кривых ТГА и ДТА. При этом начало термического разложения сдвигается в область более высоких температур (температура начала активной стадии термической деструкции составляет 351 °С). В дальнейшем деструкция протекает более активно, потеря массы на первой стадии составляет порядка 60 %, более тяжелые остатки сгорают до 800 °С, максимум тепловыделения также наблюдается при 700 °С.

Использование больших количеств активного разбавителя (75 % масс.) приводит к тому, что кривые ТГА и ДТА практически перестают зависеть от природы использованного эпоксиакрилового олигомера. Оба образца характеризуются достаточно высокими значениями температуры начала активного термического разложения, но вследствие высокого содержания простых эфирных связей дальнейшая деструкция протекает с высокими скоростями с потерей до 90 % массы и завершается при температурах около 600 °С.

Таким образом, использование в качестве основы фотополимеризационноспособной композиции эпоксиакриловых олигомеров позволяет получать материалы, стойкие к термоокислительной деструкции. Различия в химической структуре ароматического фрагмента обуславливают более раннее начало процесса разложения для диакрилата диглицидилового эфира резорцина по сравнению с эпоксиакрилатом на основе эпоксидной смолы ЭД-20, но сам процесс термодеструкции протекает гораздо менее активно. Введение в состав композиции активного разбавителя приводит к изменению сетчатой структуры материала, по-видимому, уменьшая внутренние напряжения, что способ-

ствует сдвигу начала термоокисления в область более высоких температур.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Задонцев, Б. Г.* Эпоксиакрилаты. Синтез, свойства, применение / Б. Г. Задонцев; АН СССР, Отд-ние Ин-та хим. физики. - Препр. - п. г. т. Черноголовка (Моск. обл.). - ОИХФ, 1990. - 27, [1] с.
2. *Петров, Н. С.* Исследование синтеза эпоксиакрилового олигомера с помощью спектроскопии ЯМР 1h / Н. С. Петров, Е. В. Сивцов, А. Д. Семенова // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). - 2017. - № 39(65). - С. 57-62.
3. Zhang, X., Xu, Y., Li, L., Bei Yan, B et al. Acrylate-based photosensitive resin for stereolithographic three-dimensional printing // Journal of Applied Polymer Science, Volume 136, Issue 21 2019, p 1-10.
4. Fang, Ch., Li, N., Liu, Y., Lu, G.. Toughening epoxy acrylate with polyurethane acrylates and hyper-branched polyester in three dimensional printing // Materials Research Express, Volume 5, Number 5, 2018, p. 1-10.
5. Li, J., Cui, Y., Qin, K. et al. Synthesis and properties of a low-viscosity UV-curable oligomer for three-dimensional printing // Polymer Bulletin, Volume 73, Issue 2, 2016, p. 571-585.
6. *Сорокин, В. П.* Эпоксидные смолы на основе резорцина и его производных / В. П. Сорокин, В. А. Бобылев, А. Д. Еселев // Клеи. Герметики. Технологии. - 2007. - № 2. - С. 2-5.
7. Исследование особенностей термоокислительной деструкции фотополимеров на основе эпоксиакриловых олигомеров / И. М. Гресь, М. А. Ваниев, Н. В. Сидоренко, С. М. Макаров // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 5(228) / ВолгГТУ. - Волгоград, 2019. - С. 94-98.
8. *Green, W.* Industrial Photoinitiators. A Technical Guide. / W. Arthur Green- Boca Raton: CRC Press, - 2010, 302 p.

REFERENCES

1. *Zadoncev, B.G.* Epoksiakrilaty. Sintez, svojstva, primenenie (preprint) / B.G. Zadoncev. - Chernogolovka: OIHF, 1990. - 27 s.
2. *Petrov, N. S.* Issledovanie sinteza epoksiakrilovogo oligomera s pomoshch'yu spektroskopii YAMR 1h / N. S. Petrov, E. V. Sivcov, A. D. Semenova // Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta). - 2017. - № 39(65). - S. 57-62.
3. Acrylate-based photosensitive resin for stereolithographic three-dimensional printing / X. Zhang et al. // Journal of Applied Polymer Science. - 2019. - Volume 136, Issue 21. - p 1-10.
4. *Fang, Ch.* Toughening epoxy acrylate with polyurethane acrylates and hyper-branched polyester in three dimensional printing / Ch. Fang, N. Li, Y. Liu, G. Lu // Materials Research Express. - 2018. - Volume 5, № 5. - p. 1-10.
5. Synthesis and properties of a low-viscosity UV-curable oligomer for three-dimensional printing/ J. Li et al. // Polymer Bulletin. - 2016. - Volume 73, Issue 2. - p. 571-585.
6. *Sorokin, V. P.* Epoksidnye smoly na osnove rezorcina i ego proizvodnyh / V. P. Sorokin, V. A. Bobylev, A. D. Eseev // Klei. Germetiki. Tekhnologii. - 2007. - № 2. - S. 2-5.

7. Issledovanie osobennostej termookislitel'noj destrukcii fotopolimerov na osnove epoksiakrilovyh oligomerov / I. M. Gres', M. A. Vaniev, N. V. Sidorenko, S. M. Makarov // Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. – 2019. – № 5(228). – S. 94-98.

8. Green, W. Industrial Photoinitiators. A Technical Guide./ W. Arthur Green- Boca Raton: CRC Press,- 2010, 302 p.

I. M. Gres, M. A. Vaniev, N. A. Ogienko, D. A. Retunskij

**EPOXYACRYLATE-BASED PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITIONS
FOR THERMOOXIDATIVE RESISTANT MATERIALS**

Volgograd State Technical University

The characteristics of thermooxidative degradation of the samples of cured epoxy acrylates based on epoxy resins ED-20 and UP-637, as well as their compositions with oligoether acrylate TGM-3, were investigated by the method of simultaneous thermal analysis. It has been found that the photopolymers have a sufficiently high resistance to thermal oxidation, the start temperature of active thermal destruction exceeds 325 ° C. Differences in the chemical structure of the aromatic fragment determine the features of thermal resistance. The addition of an active diluent to the composition is capable to reduce the internal stresses of the polymer structure and to promote a shift in the onset of thermal oxidation to higher temperatures.

Keywords: epoxyacrylate oligomers, photopolymers, thermal-oxidative degradation.