

**Н.В.Яровая**

## **КИНЕТИКА ОТВЕРЖДЕНИЯ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОГО ФОТООТВЕРЖДАЕМОГО КОМПАУНДА**

Исследованы особенности формирования оптически прозрачной фотоотверждаемой композиции с высоким показателем преломления на основе эпоксидной смолы. Релаксационные переходы в исходном и отвержденных в различных условиях компаундах изучены методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Определены оптимальные соотношения компонентов, при которых происходит формирование трехмерных структур с высокими оптическими свойствами полимера.

**ВВЕДЕНИЕ.** Практика широкого применения полимеров в изделиях современной техники и электронного оборудования требует создания полимерных материалов многоцелевого назначения — эластичных оптически прозрачных защитных покрытий, а также селективных для определенной частоты облучения. Такие материалы упрощают технологический процесс изготовления сложных электронных приборов, обеспечивая их высокую эффективность и длительность эксплуатации.

Несмотря на все увеличивающееся количество разнообразных оптически прозрачных адгезивов, по-прежнему востребованными остаются оптические материалы на основе эпоксидных смол (ЭС), ввиду их большей экологичности и доступности [1]. Широко известны двухкомпонентные системы амин—эпоксид [2], однако их недостатками являются небольшая жизнеспособность и продолжительное время отверждения.

С целью улучшения технологичности процесса формирования полимерного материала в работах [3, 4] был предложен фотохимический способ отверждения, что позволяет создать одноупаковочный адгезив для оптики. Так, известны оптические клеи на основе фотополимеризуемых композиций, содержащих одновременно эпоксидные смолы и ненасыщенные соединения (акриловые, диеновые мономеры) [3, 5], образующие при УФ-облучении соединения с повышенной адгезией, термо- и влагостойкостью. Для отверждения этих композиций может применяться как УФ-излучение, так и нагревание.

В решении задач опто- и фотоэлектроники, лазерной оптики и техники достаточно актуальной проблемой является создание оптических

материалов с высоким показателем преломления. Для повышения этого показателя, как правило, проводят модификацию уже известных оптических материалов путем введения в их полимерные цепи как ионов металлов, атомов галогенов (за исключением фтора), серы [6–8], кремния [9], так и наноразмерных дисперсных частиц оксидов металлов  $TiO_2$  [10, 11] и  $TiO_2 \cdot ZrO_2 \cdot SiO_2$  [12].

Наличие в структуре исходных соединений бензольных колец также повышает этот показатель, что делает более перспективным использование эпоксидиановых смол по сравнению с алифатическими и циклоалифатическими эпоксидными смолами [13]. Изучение особенностей формирования полимеров на основе эпоксидной смолы методом фотоотверждения и их теплофизических характеристик для создания оптически прозрачного адгезива с высоким показателем преломления представляет отдельный интерес.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Объекты исследования — композиции на основе эпоксидной смолы Araldite GY 250 (ММ 700) фирмы Vantico GmbH и активного разбавителя — фенилглицидилового эфира (ФГЭ) фирмы Aldrich, массовая доля которого в композициях изменялась от 5 до 40 %. В качестве фотоинициатора использовали триарилсульфоний гексафторфосфат (50 %-й раствор в пропиленкарбонате) фирмы Aldrich.

Источником УФ-излучения служила ртутно-кварцевая лампа ДРТ-1000 с интенсивностью света  $4.0 \text{ мВт/см}^2$ . Кинетику фотополимеризации исследовали методом ИК-спектроскопии в тонких слоях на поверхности щелочно-галоидных монокристаллов КВг. ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре фирмы Bru-

кер (Германия) с Фурье-преобразованием. Показатель преломления определяли на рефрактометре ИРФ-454 БМ при температуре  $20 \pm 1.0$  °С. Плотность образцов при комнатной температуре измеряли методом гидростатического взвешивания в эталонном изооктане.

Теплофизические свойства изучали методом ДСК, используя дифференциальный сканирующий калориметр на диатермической оболочке в интервале температур 133—473 К, скорость нагрева составляла 2 град/мин. Погрешность измерений —  $\pm 2-3$  %.

Степень завершенности реакции сшивания ( $\alpha$ ) эпоксидных композиций оценивали по уравнению ди Бенедетто, применяемость которого для многих сетчатых полимерных систем, в том числе и эпоксидных, была подтверждена ранее [14]:

$$\alpha = \left[ \frac{\Delta C_p}{\Delta C_{p0}} \cdot \frac{T_{c\infty} - T_c}{T_c - T_{c0}} + 1 \right]^{-1},$$

где  $T_{c0}$ ,  $\Delta C_{p0}$  — температура стеклования и скачок теплоемкости при стекловании неотвержденной эпоксидной композиции;  $T_g$ ,  $\Delta C_p$  — соответствующие значения для исследуемого фотоотвержденного образца;  $T_{p\infty}$  — температура стеклования образца после доотверждения при 100 °С (60 мин).

Размеры областей кооперативных перегруппировок при стекловании рассчитывали по уравнению [15, 16]:

$$v_{\text{кооп}} = k T_c^2 \Delta C_p^{-1} / (\rho (\Delta T_c / 2)^2),$$

где  $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К — постоянная Больцмана;  $C_p$  — скачок теплоемкости при стекловании;  $\rho$  — плотность;  $\Delta T_c$  — ширина температурного интервала стеклования.

Характеристическую длину  $\zeta$  каждой структурной составляющей (СС) областей кооперативных перегруппировок определяли с помощью формулы [17]:

$$\zeta = (3v_{\text{кооп}}/4\pi)^{1/3}.$$

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Реакция фотополимеризации композиций на основе эпоксидных смол происходит по катионному механизму. В работах [6, 13] установлено, что кислоты Льюиса, образующиеся при фоторазложении солей диазония, могут инициировать катионную полимеризацию различных эпоксисоединений;

показано, что в процессе структурирования полимеров, олигомеров и инициирования полимеризации могут использоваться продукты фотораспада не только катионной части солей диазония — арильные радикалы, но и анионной части.

Механизм фотолиза тиозамещенных производных триарилсульфония (в том числе и применяемого нами фотоинициатора) в растворителях и циклогексеноксиде исследован в работе [6] с помощью метода ЯМР-спектроскопии и жидкостной хроматографии. Авторы установили, что под воздействием УФ-излучения происходит фотолиз молекул инициатора, что в присутствии водородсодержащих растворителя или эпоксидного мономера приводит к образованию сильной протонной кислоты НРФ<sub>6</sub>, которая в дальнейшем и вызывает катионную полимеризацию. Композицию на основе эпоксидной смолы и инициаторов такого типа отличает длительная жизнеспособность и достаточно высокая скорость отверждения под действием актиничного света, что делает их перспективными для применения.

Для определения условий формирования и оптимального состава исследуемых композиций была изучена кинетика их отверждения методом ИК-спектроскопии. По характеристическим полосам в ИК-спектрах исходной и отвержденной эпоксидных композиций оценивали глубину процесса отверждения.

Кинетику процесса отверждения изучали по изменению относительной интенсивности полос поглощения, связанных с валентными колебаниями гидроксильных групп в области 3400—3550 см<sup>-1</sup> и полос, связанных с колебаниями в эпоксидном цикле (864, 917 см<sup>-1</sup>).

На рис. 1 приведены изменения относительной интенсивности полос поглощения гидроксильной и эпоксидной функциональных групп в ходе реакции фотоотверждения. Как видно из рисунка, за время облучения 30 с происходят заметные изменения относительной интенсивности исследуемых полос: интенсивность полосы валентных колебаний ОН-групп при 3514 см<sup>-1</sup> возрастает и полоса смещается в низкочастотную область спектра от 3514 до 3467 см<sup>-1</sup>, что объясняется образованием гидроксильных групп при раскрытии эпоксидных циклов и участием этих групп в образовании водородных связей. При этом интенсивность полосы поглощения, связанной с колебаниями в эпоксидном цикле



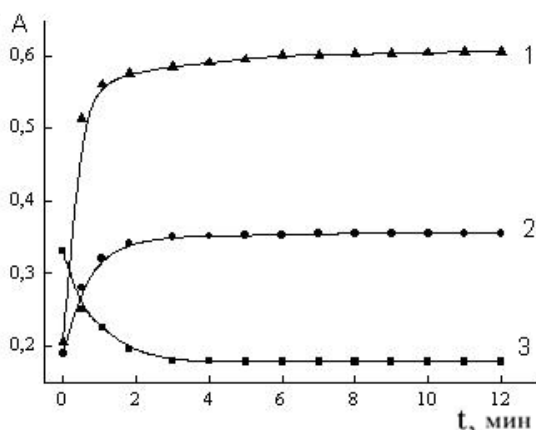


Рис. 2. Кинетика изменения интенсивности полос поглощения функциональных групп в эпоксидной композиции в процессе фотополимеризации для функциональных групп: 1 – C–O–C ( $1080 \text{ см}^{-1}$ ); 2 – гидроксильная ( $3514 \text{ см}^{-1}$ ); 3 – эпоксидная ( $917 \text{ см}^{-1}$ ).  $A$  – отношение оптических плотностей  $i$ -й полосы к внутреннему стандарту ( $D_i / D_{833}$ ).

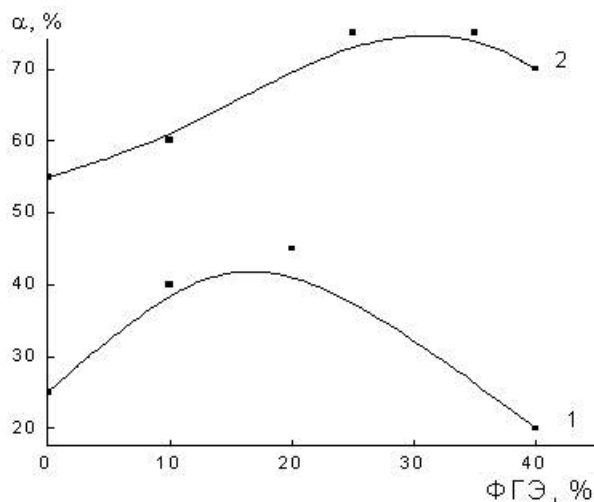


Рис. 3. Зависимость степени превращения эпокси-групп от концентрации инициатора: 1 — 1.5; 2 — 3 % мас. Время облучения 10 мин.

Известно [18], что для регулирования вязкостных свойств эпоксидных композиций применяют на практике фенил- и крезилглицидиловый эфиры (ФГЭ). Наличие в ФГЭ эпоксидных групп обуславливает в условиях данных экспериментов возможность их раскрытия и сополимеризацию ФГЭ с ЭС. Введение ФГЭ в смолу влияет на глубину и, вероятно, скорость превращения композиций.

Для определения влияния соотношений компонентов на скорость отверждения были исследованы композиции с разными массовыми долями ЭС, ФГЭ и инициатора. На рис. 3 приведены полученные методом ИК-спектроскопии результаты этого эксперимента, из которых видно, что введение в смолу ФГЭ способствует увеличению степени превращения эпоксидных групп и эта зависимость имеет экстремальный характер.

Экстремальный характер зависимости скорости полимеризации от количества введенного в композицию ФГЭ (рис. 3) может быть объяснен следующим образом. В процессе „темновой” постполимеризации по мере исчерпания доли протонной кислоты, образующейся в системе при облучении, и гибели активных центров начинается замедление процесса полимеризации. Кроме того, можно полагать, что в экстремальной точке состав исходной смеси соответствует составу образующегося сополимера, при избытке одного из сомономеров (соолигомеров) происходит их неполное превращение и наблюдается снижение скорости исчерпания эпоксидных групп.

При увеличении массовой доли ФГЭ в интервале 10–40 % содержание гель-фракции, определяемое при 24-часовом экстрагировании отвержденных композиций ацетоном, повышается от 47 до 93 %. Степень превращения исследуемой смолы также удается значительно повысить, увеличивая концентрацию инициатора. Как следует из рис. 3, при увеличении концентрации инициатора до 3 % мас. наблюдается рост степени превращения до 55, а в присутствии ФГЭ — до 75 %. Эти результаты сопоставимы с полученными ранее для фотополимеризующейся композиции на основе таких смол [10].

Таким образом, при фотоиницированной полимеризации эпоксидной композиции оптимальными концентрациями фотоинициатора и активного разбавителя с точки зрения более полного и быстрого ее отверждения являются 3 и 25–35 % соответственно.

Показатель преломления композиции составлял 1.62, спектральный коэффициент пропускания склеивающего слоя толщиной 10 мкм — не менее 98 %, светорассеяние — не более 2 %.

Исследование теплофизических свойств композиции оптимального состава показало, что изученная система характеризуется только одним температурным переходом (рис. 4). По-

сколькo теплофизические характеристики индивидуальных компонентов микрофазоворазделенной системы проявляются только при размерах микрообластей, превышающих 5—10 нм [18], проявление единственной температуры стеклования свидетельствует о совместности компонентов исследуемой системы на данном масштабном уровне. При фотоотверждении изменяются теплофизические параметры — растет температура стеклования  $T_c$  и падает инкремент теплоемкости  $\Delta C_p$  (рис. 4). Это связано с ограничением сегментальной подвижности цепей ком-

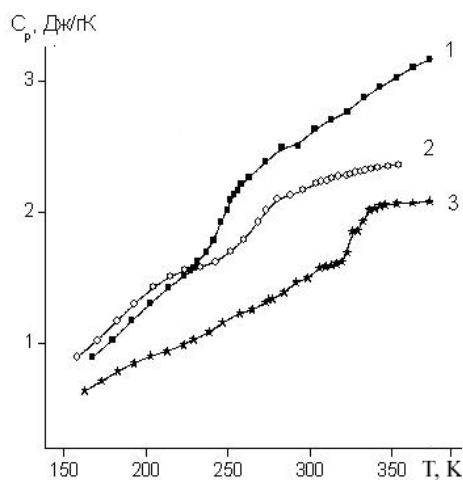


Рис. 4. Зависимости теплоемкости от температуры для исходной (1), фотоотвержденной (2) и доотвержденной термоотверждением (3) композиций.

понентов. При дальнейшем доотверждении, при температуре 100 °С в течение 1 ч,  $T_c$  растет, а  $\Delta C_p$  падает по сравнению с исходной и фотоотвержденной композицией, что указывает на низкое число степеней свободы макромолекул и высокую степень упорядоченности полимера. Увеличение характеристической длины кооперативных перегруппировок  $\zeta$  (таблица), которую по аналогии с сегментом Куна для линейных полимеров можно считать мерой жесткости макромолекулы [14—16], свидетельствует об уменьшении подвижности макромолекулярных сегментов в системе.

#### Теплофизические характеристики исходной и отвержденных композиций

Образец	$T_c$ , К	$\Delta T_c$ , К	$C_p$ , Дж/(г·К)	$\alpha$	$v_{\text{кооп}}$ , нм	$\zeta$ , нм
Исходный	247	30	0.74	—	—	—
Пленка фотоотвержденная	264	36	0.42	0.33	1.31	0.68
Пленка, доотвержденная термоотверждением	325	40	0.24	1.0	6.09	1.14

Таким образом, установлены особенности формирования оптически прозрачной полимерной композиции в зависимости от соотношения компонентов и концентрации инициатора и определены оптимальные условия ее отверждения. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучены особенности теплофизического поведения оптически прозрачного компаунда при разных условиях отверждения. Показано, что фотополимеризация (и в дальнейшем термоотверждение) приводит к увеличению температуры стеклования и уменьшению скачка теплоемкости исходной композиции. Установлено, что теплофизические параметры исследуемого компаунда связаны с молекулярной упаковкой молекул и степенью упорядоченности в полимерных композициях.

Проведенные исследования показали, что компаунд на основе ЭС, характеризующийся высоким показателем преломления, при оптимальном составе и выбранном способе отверждения является перспективным и может быть использован как экологически чистый адгезив или покрытие.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено особливості формування оптично прозорої композиції, яка затверджується під дією УФ-світла, з високим показником заломлення на основі епоксидної смоли. Релаксаційні переходи у вихідному і заполімеризованих у різних умовах компаундах вивчено методом диференційної скануючої калориметрії. Визначено оптимальні співвідношення компонентів, при яких відбувається формування тривимірних структур з високими оптичними властивостями полімера.

**SUMMARY.** Features of formation optically transparent photocured composition with a high rate of refraction on the basis of epoxy are investigated. Relaxa-

tion transitions in initial and polymerized compounds in various conditions are studied by a method of differential scanning calorimetry. Optimum ratios of components at which there is formation of three-dimensional structures with high optical properties of polymer are defined.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Guan Cheng, Lu Chang-Li, Liu Yi-Fei et al. // J. Appl. Polym. Sci. -2006. -**102**, № 2. -С. 1631—1636.
2. Чайко А.К., Рудько А.Р., Харченко В.И. и др. // Композ. полимер. материалы. -1988. -№ 39. -С. 1—4.
3. Левинок В.Е. // Клеи. Герметики. Технологии. -2004. -№ 3. -С. 11—12.
4. Пат. 7179528 США, МПК В 32В 7/10 (2006.01). -Опубл. 20.02.2007; Бюл. № 1.
5. Пат. 77337 UA, МПК (2006) C09J 175/04 C07C 31/00 C08K 13/00. -Опубл. 15.11.06; Бюл. № 1.
6. Пат. 247018 ГДР, МКИЗ C09 J 3/14, C 03 C 27/10. -Опубл. 24.06.87; Бюл. № 2.
7. Crivello J.V. // Adv. in Polym. Sci. -1984. -**62**. -P. 1—48.
8. Заявка 102004061982 Германия, МКП С 08 К5/00 (2006.01) С 08 J 3/24 (2006.01). -Опубл. 06.07.2006.
9. Tatsuhiro M., Yasuaki F., Masahiro Y. et al. // J. Appl. Polym. Sci. -2000. -**76**, № 1. -С. 50—54.
10. Tatsuhiro M., Yasuaki F., Masahiro Y. et al. // Ibid. -2000. -**76**, № 1. -С. 45—49.
11. Lee Long-Hua, Chen Wen-Chang // Chem. Mater. -2001. -**13**, № 3. -С. 1137—1142.
12. Chiu Wei-Ming, Yang Chang Fenq, Chao Yi-Han / J. Appl. Polym. Sci. -2007. -**103**, № 4. -С. 2271—2280.
13. Guan Cheng, Lu Chang-Li, Liu Yi-Fei et al. // Ibid. -2006. -**102**, № 2. -С. 1631—1636.
14. Montserrat S. // Polymer. -1995. -**36**, № 2. -P. 435—436.
15. Schroter K. // J. Non-Crystalline Solids. -2006. -**352**, № 3. -P. 3249—3254.
16. Korus J., Beiner M., Busse K. et al. // Thermochim. Acta. -1997. -**304-305**, № 3. -P. 99—10.
17. Donth E. // J. Non-Crystalline Solids. -1991. -**131-133**. -Pt 1. -№ 11. -P. 204—206.
18. Харченко В.И., Чайко А.К., Магдинец В.В. и др. // Укр. хим. журн. -1985. -**51**, № 10. -С. 1084—1087.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
НАН Украины, Киев

Поступила 28.09.2013