
ВЗАЄМОСЕНСИБІЛІЗАЦІЯ В ЕПОКСИ-АКРИЛАТНИХ ВЗАЄМОПРОНИКНИХ ПОЛІМЕРНИХ СІТКАХ

О.О. Бровко, Н.В. Ярова, Т.Ф. Самойленко, Л.М. Яценко

<https://doi.org/10.15407/akademperiodyka.444.149>

Як відомо, епоксидні полімери мають численні переваги завдяки своїм властивостям, зокрема високій хімічній стійкості, зносо- і термостійкості, стійкості до впливу розчинників, а також високим діелектричним і механічним характеристикам та хороши́й адгезії до поверхонь різної природи. Епоксиди застосовують у промисловості як матриці для композиційних матеріалів, покриття, адгезиви, друкарські фарби, матеріали для ізоляції, електронних компонентів, мікроелектронних фоторезистів, стереолітографії тощо [1—6].

Відомо також, що процес фотохімічно ініційованої полімеризації характеризується ефективністю та економічністю, що зумовлено меншими енергетичними витратами порівняно з термічно ініційованою полімеризацією, яка потребує довготривалого підтримання високих температур, а також відсутністю органічних розчинників і, як наслідок, їх токсичних випарів та необхідності регенерації. Використовуючи при фотополімеризації (переважно в УФ-діапазоні) відповідні фотоініціатори, можна проводити одночасну полімеризацію суміші багатофункціональних мономерів як за вільнорадикальним, так і за катіонним механізмом з утворенням взаємопроникних полімерних сіток (ВПС), зокрема епоксиакрилатних [7—19].

Проте такі чинники, як неповна конверсія епоксидних груп і невисока швидкість перетворення інколи звужують межі практичного застосування катіонної фотополімеризації епоксидів. Щоб уникнути цих недоліків, деякі дослідники використовують пластифікатори та активні розчинники, зокрема фенілгліцидиловий етер, які зменшують в'язкість реакційної системи, що особливо важливо для діанових епоксидів, і різноманітні фотосенсибілізатори, які розширюють робочий діапазон онієвих фотоініціаторів катіонної полімеризації [20]. Одним з типів таких сенсибілізаторів є фотоініціатори вільнорадикальної полімеризації, зокрема ацилфосфіноксиди та бісацілфосфіноксиди [21]. Вільні радикали, утворені при їх

фотолізі, окиснюються онієвими солями до катіонів, які також ініціюють полімеризацію [22, 23].

Введення до епоксидної фотополімеризаційної системи акрилатної складової, наприклад при формуванні одночасних епокси-акрилатних ВПС, також здатне підвищити ступінь і швидкість розкриття оксиранових циклів у складі епоксидованого поліізопрену [24], аліфатичних [25] і циклоаліфатичних епоксидів [26]. Досі в науковій літературі цей вплив пояснювали лише сольобілізуювальною та пластифікуювальною дією другого мономера (акрилатного) на полімеризацію першого (епоксидного), яка полягає у зменшенні початкової в'язкості реакційного середовища та підвищенні рухливості реагентів [24]. Втім, причиною може бути також і сенсibilізувальний вплив іншого компонента системи [7].

Отже, метою роботи є встановлення сенсibilізувального впливу акрилатного мономера на перебіг катіонної полімеризації, а саме вільних радикалів акрилатної складової, які утворюються внаслідок ланцюгової реакції їх полімеризації, що дає змогу назвати акрилатні сполуки сенсibilізаторами полімеризації епоксидів.

Експериментальна частина

Для синтезу епокси-акрилатних ВПС як епоксидну складову використовували епоксиди різної природи: аліфатичний діепоксид 1-(2',3'-епоксипропоксиметил)-1-(2'',3''-епоксипропоксиметил)-циклогекс-3-ен (УП-650Д) мол. маса = 254, $\rho = 1,064 \text{ г/см}^3$, $\eta_{25^\circ\text{C}} = 0,05 \text{ Па} \cdot \text{с}$, світло-жовта рідина, подібний до нього за хімічною структурою аліфатично-аліциклічний триепоксид 1-(2',3'-епоксипропоксиметил)-1-(2'',3''-епоксипропоксиметил)-3,4-епоксициклогексан (УП-650Т) з двома типами епоксигруп (аліфатичною — АЕГ і циклоаліфатичною — ЦАЕГ) мол. маса = 270, $T_{\text{кип}} = 180\text{—}183 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 1,123 \text{ г/см}^3$, $\eta_{25^\circ\text{C}} = 0,4 \text{ Па} \cdot \text{с}$, світло-жовта рідина, а також діанові епоксиди ЕД-20 ($\eta_{25^\circ\text{C}} = 13\text{—}20 \text{ Па} \cdot \text{с}$) та Епікот 828 (Dow Chemical, США, мол. маса = 340, $\rho = 1,16 \text{ г/см}^3$, $\eta_{25^\circ\text{C}} = 8 \text{ Па} \cdot \text{с}$) — прозорі смоли середньої в'язкості. Як метакрилатну складову вибрали триетиленглікольдиметакрилат (ТЕГДМ) (95 %, Sigma Aldrich, мол. маса = 286, $T_{\text{кип}} = 170\text{—}172 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 1,092 \text{ г/см}^3$, $\eta_{20^\circ\text{C}} = 0,008 \text{ Па} \cdot \text{с}$), полімеризація якого відбувається з розкриттям подвійних зв'язків (ПЗ). Як ініціатор катіонної та вільнорадикальної полімеризації використали суміш трифенілсульфонієвих гексафлуорофосфатних солей (50%-й розчин у пропіленкарбонаті) (ТСГФФС) (Sigma Aldrich, $\rho = 1,318 \text{ г/см}^3$). Особливістю трифенілсульфонієвих солей є те, що їх рекомендують використовувати для полімеризації аліциклічних епоксидних смол [26].

Джерелом УФ-випромінювання була ртутно-кварцова лампа ДРТ-1000 з інтенсивністю випромінювання у площині розміщення зразка 4 мВт/см^2 .

Кінетику полімеризації досліджували методом ІЧ-спектроскопії. Спектри опромінених зразків, нанесених тонким шаром між двома пластинками NaCl, реєстрували через певні проміжки часу на ІЧ-спектрометрі Tenzor 37, Brucker (Німеччина) у діапазоні частот від 4000 до 600 cm^{-1} .

Кінетику полімеризації як вихідних сполук, так і сполук у складі ВПС вивчали, контролюючи зміну відносної інтенсивності характеристичних смуг поглинання: 803 і 910 cm^{-1} — для епоксидних груп УП-650Т і 1637 cm^{-1} — для подвійних зв'язків у ТЕГДМ.

Метод термогравіметричного аналізу (ТГА) належить до неізотермічних методів, які безперервно фіксують деструктивні процеси зразка при нагріванні в широкому інтервалі температур у середовищі певної атмосфери. Такі дослідження дозволяють визначати температурні показники та межі термостабільності матеріалів [27]. Зміну маси зразків ВПС вимірювали на термогравіметричному аналізаторі TGA Q 50 (TA Instruments, США), нагріваючи їх в атмосфері повітря зі швидкістю 20 $^{\circ}\text{C}/\text{хв}$. Метод ТГА реєструє як інтегральну, так і диференційну зміни маси, тобто швидкості втрати маси, дозволяючи виділяти стадії максимальної швидкості втрати маси.

Оскільки на основі цих ВПС можна формувати покриття, які часто підлягають механічним впливам, то за способом Гарднера (Gardner test method) згідно з ДСТом 4765-73 було визначено міцність покриттів при ударі [28]. Для цього використовували прилад У-2 з масою вантажу 1000 г, кулька якого діаметром 15 мм може падати на поверхню покриття з висоти до 50 см. Міцність покриття визначається максимальною висотою падіння кульки, за якої ще не руйнується його поверхня. Покриття наносили на сталеві пластини.

Результати дослідження та їх обговорення

Залежності ступеня перетворення функціональних груп від часу у вихідних сполуках і ВПС наведено на рис. 1. Ці результати свідчать про суттєві відмінності в реакційній здатності функціональних груп різної природи. Найшвидше вичерпуються подвійні зв'язки акрилатної складової. Епоксидні групи обох типів реагують дещо повільніше, ніж подвійні зв'язки. Найнижчим ступенем перетворення характеризуються аліфатичні епоксигрупи. Це пов'язано з відмінностями у хімічній природі епоксигруп різних типів — конденсована з циклогексановим кільцем група має більше внутрішнє напруження і, як наслідок, вищу реакційну здатність [2]. Виявлено, що в разі появи у структурі молекули епоксиду УП-650Т циклоаліфатичної епоксигрупи (порівняно з УП-650Д) ступінь перетворення аліфатичних епоксигруп знижується. Це пояснюється швидким утворенням великої кількості вузлів зшивання при розкритті циклоаліфатичної епоксигрупи,

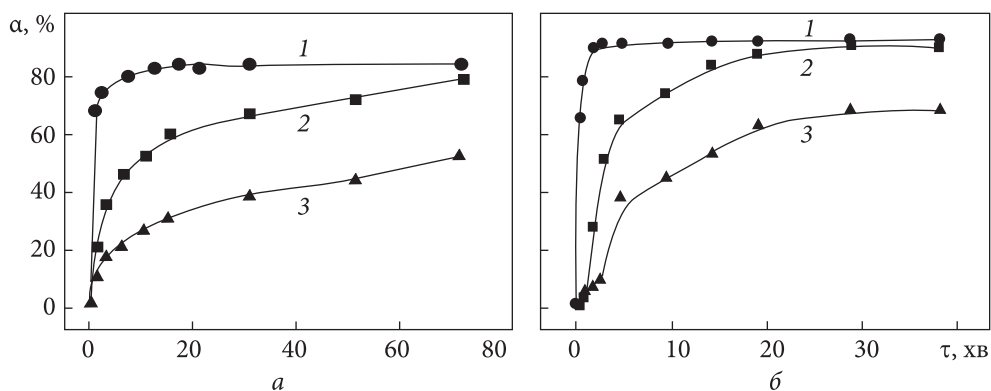


Рис. 1. Кінетичні криві перетворення подвійних зв'язків (1), циклоаліфатичних (2) та аліфатичних (3) епоксигруп при полімеризації: а — вихідних УП-650Т і ТЕГДМ; б — ВПС (УП-650Т/ТЕГДМ = 50/50)

які обмежують рухливість гліцидилових фрагментів. Слід зважати також на зростання в'язкості реакційної суміші.

Як видно з рис. 1б, функціональні групи всіх типів у складі епоксиакрилатних ВПС реагують інтенсивніше, ніж у разі фотополімеризації окремих мономерів. Так, навіть через 70 хв УФ-опромінення вихідних мономерів не вдається досягти такого ступеня перетворення груп, який виявляють функціональні групи компонентів, опромінених у суміші протягом 40 хв. Це пов'язано з сенсibiliзуючим впливом вільних радикалів на перебіг катіонної полімеризації, а також солюбілізуючою та пластифікуючою дією другого мономера на полімеризацію першого, яка полягає у зниженні початкової в'язкості реакційного середовища та підвищенні рухливості реагентів [26, 29].

Процес катіонної фотополімеризації аліфатичних епоксидів з гліцидиловими епоксигрупами є ускладненим і характеризується тривалим індукційним періодом та низьким ступенем перетворення. Це спричинено тим, що сусідній до епоксигруп атом кисню, який входить до складу етерної групи, завдяки високій рухливості аліфатичного фрагмента молекули стабілізує вторинну оксонієву групу. Внаслідок виникнення водневих зв'язків між приєднаним протоном і атомами кисню як епоксидної, так і етерної функціональних груп, утворюється стабільне псевдо-п'ятичленне кільце, наявність якого підвищує енергію активації розкриття епоксидних груп [30]. Механізм стабілізації оксиранових кілець наведено на рис. 2 на прикладі таутомерних структур УП-650Д за участю однієї епоксигрупи (рис. 2а) та комплексу за участю двох епоксигруп (рис. 2б). Утворення таких структур перешкоджає полімеризації, внаслідок якої аліфатичний діепоксид УП-650Д формує сітчастий полімер.

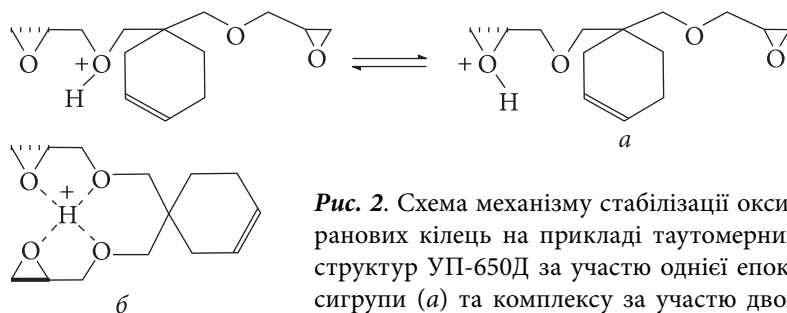


Рис. 2. Схема механізму стабілізації окисранових кілець на прикладі таутомерних структур УП-650Д за участю однієї епоксигрупи (а) та комплексу за участю двох епоксигруп (б)

Виявлено (рис. 3), що ступінь перетворення гліцидилових епоксигруп в УП-650Д збільшується при полімеризації сумісно з акрилатною складовою. Введення до фототвердної епоксидної композиції 25 % і особливо 50 % ТЕГДМ істотно підвищує ступінь перетворення епоксидних груп — з 27,7 до 40,5 і 91,1 % відповідно. Водночас ступінь перетворення подвійних зв'язків залишається високим в обох випадках (перевищує 90 %).

Зростання ступеня перетворення епоксигруп зі збільшенням вмісту акрилатної складової пояснюється сенсibiliзуючим впливом вільних радикалів на процес катіонної полімеризації. Фотоініційована ланцюгова реакція за вільнорадикальним механізмом зумовлює розпад ініціатора, квантовий вихід при довжині хвилі 365 нм якого досить низький, і, як наслідок, утворення більшої кількості ініціювальних частинок катіонної природи (макрокатіонів). Отже, ТЕГДМ відіграє роль не лише активного компонента системи, а й сенсibiliзатора полімеризації аліфатичної епоксидної смоли.

Для діанових епоксидних смол спостерігали протилежну закономірність перетворення епоксидних груп у складі епокси-акрилатних ВПС (рис. 4).

Результати дослідження свідчать, що у складі ВПС акрилатна складова полімеризується дещо краще, тоді як для епоксидних груп обох діанових епоксидних смол спостерігається протилежна закономірність: порівняно з вихідними полімерними сітками ступінь перетворення епоксидних груп у ВПС істотно знижується (з 74,5 до 43,2 % та з 54,8 до 42,8 % через 40 хв опромінення для ЕД-20 та Епікот 828 відповідно). Це не узгоджується з попередніми результатами дослідження кінетики формування ВПС на основі циклоаліфатичної (УП-650Т) та, особливо, аліфатичної (УП-650Д)

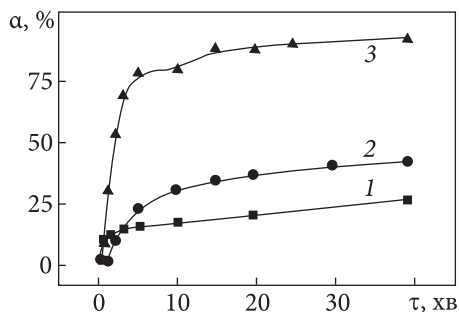


Рис. 3. Кінетичні криві перетворення епоксигруп у вихідному УП-650Д (1); ВПС (УП-650Д/ТЕГДМ = 25/75) (2); ВПС (УП-650Д/ТЕГДМ = 50/50) (3)

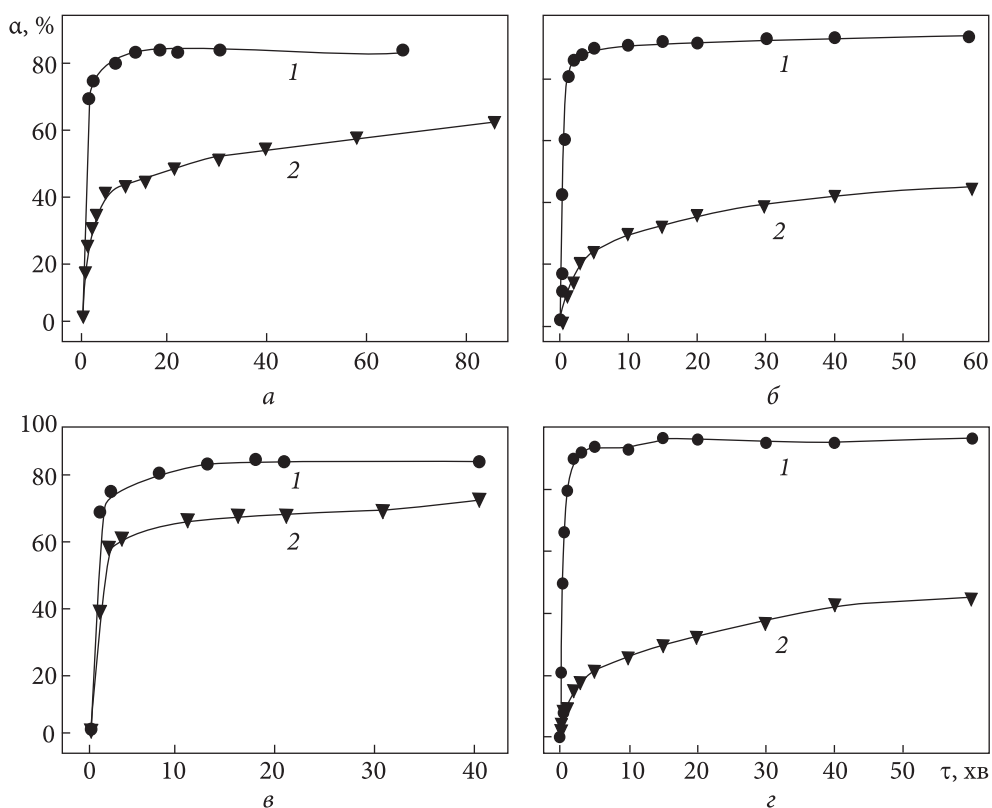


Рис. 4. Кінетичні криві перетворення подвійних зв'язків (1) та епоксигруп (2) при полімеризації: вихідних Епікот 828 і ТЕГДМ (а); ВПС (Епікот 828/ТЕГДМ = 50/50) (б); вихідних ЕД-20 і ТЕГДМ (в); ВПС (ЕД-20/ТЕГДМ = 50/50) (г)

епоксидних смол, полімеризація яких у суміші характеризується більшою повнотою. Сенсibiliзувальний вплив акрилатної складової в попередніх випадках пояснювали тим, що одночасна полімеризація акрилату за вільнорадикальним механізмом сприяє розпаду фотоініціатора й утворенню більшої кількості реакційноздатних частинок катіонної природи [31]. Можна припустити, що у випадку аліфатичних і циклоаліфатичних епоксидів з низькою в'язкістю це дійсно відіграє вирішальну роль, тоді як у випадку більш в'язких діанових епоксидних смол переважає просторове обмеження, яке накладає швидко сформована густозшта акрилатна сітка [32].

УФ-опромінені ВПС на основі діанових епоксидних смол ще 30 хв доотверднювали в термошафі за температури 80 °С, що істотно підвищило ступінь перетворення епоксидних груп обох мономерів: для ЕД-20 з 45,0 % він зріс до 80,9 %, а для Епікот 828 — з 45,1 до 88,4 % відповідно. Сприятливий вплив температури полягає у зниженні в'язкості та підвищенні молекулярної рухливості епоксидних смол.

Порівнюючи кінетичні особливості формування ВПС на основі різних епоксидних смол, цікаво було дослідити також вплив хімічної будови епоксидної складової на полімеризацію акрилатної. Передусім слід зазначити, що цей вплив не особливо помітний — у всіх випадках вільнорадикальна полімеризація акрилату перебігає з дуже високою швидкістю, а ступінь перетворення залишається високим незалежно від типу використаного епоксидного мономера. Проте, порівнюючи час, протягом якого ступінь перетворення акрилату у складі різних ВПС з однаковим масовим співвідношенням компонентів досягає 60 % (табл. 1), все ж таки вдається встановити деякі відмінності.

З таблиці видно, що найбільшим часом досягнення 60 % перетворення характеризується вихідний ТЕГДМ. Полімеризація акрилату у складі всіх досліджених епокси-акрилатних ВПС зумовлює скорочення її тривалості, можливо, внаслідок прояву пластифікуючої та солубілізуючої дії епоксидного мономера, описаного в багатьох джерелах [7, 24, 33]. Час 60 % перетворення акрилату у складі ВПС практично збігається для всіх ВПС, крім синтезованої на основі аліфатичного епоксиду. Якщо не нехтувати малою кількісною різницею в часі (0,55 і 0,71 хв), то такі результати є непередбачуваними з огляду на найнижчу в'язкість УП-650Д серед усіх епоксидів і найбільш можливу пластифікуючу дію.

Т а б л и ц я 1

Вплив хімічної природи епоксиду на перетворення ТЕГДМ у ВПС (епоксид/акрилат 50/50)

Епоксидна складова	τ^* , хв
—	0,99
УП-650Д	0,71
УП-650Т	0,55
ЕД-20	0,55
Епікот 828	0,54

* Час фіксували при 60%-му перетворенні ТЕГДМ.

Т а б л и ц я 2

Показники ударостійкості та стійкості ВПС до термоокиснювальної деструкції

Склад ВПС	Ударостійкість		Стійкість до термоокислювальної деструкції ($T_{5\%}$, °C)
	пряма	зворотна	
ТЕГДМ	—	—	233
УП-650 Т	1,5	0,5	251
УП-650Т/ТЕГДМ = 50/50	15	7,5	256
УП-650 Д	>50	>50	252
УП-650Д/ТЕГДМ = 50/50	>50	>50	260
Епікот 828	2	1,5	274
Епікот 828/ТЕГДМ = 50/50	20	5	233

Для можливості використання ВПС як покриттів зовнішнього призначення, важливо було дослідити їхні властивості. В табл. 2 наведено значення прямої та зворотної ударостійкості, а також стійкості до термоокиснювальної деструкції одержаних зразків.

Як видно з табл. 2, як пряма та зворотна ударостійкість, так і стійкість до термоокиснювальної деструкції зразків на основі ВПС майже в усіх випадках є вищими, ніж для вихідних полімерних сіток.

Отже, в роботі з використанням методу ІЧ-спектроскопії досліджено кінетичні особливості перебігу фотоініційованих катіонної та вільнорадикальної полімеризації в епокси-акрилатних взаємопроникних полімерних сітках. Визначено ступінь і швидкість перетворення епоксидних груп в епоксидний складовий (аліфатичний діепоксид УП-650Д, аліфатично-аліциклічний триепоксид УП-650Т та діанові епоксиди ЕД-20 і Епікот 828) і розкриття подвійних зв'язків в акрилатній (триетиленглікольдиметакрилат). Виявлено сенсibiliзуювальний вплив акрилатної складової на ступінь перетворення епоксидних груп у ВПС з аліфатичним діепоксидом або аліфатично-аліциклічним триепоксидом у співвідношенні епоксид/акрилат 50/50 мас.%. Це дає змогу назвати акрилатні сполуки, а точніше акрилатні вільні радикали, сенсibiliзаторами полімеризації епоксидних смол за аналогією з сенсibiliзуювальним впливом фотоініціаторів вільнорадикальної полімеризації.

Для діанових епоксидів спостерігали протилежну закономірність перетворення епоксидних груп у складі епоксиакрилатних ВПС: порівняно з вихідними полімерними сітками ступінь перетворення епоксидних груп істотно знижувався. Це пояснюється тим, що одночасна полімеризація акрилату за вільнорадикальним механізмом сприяє розпаду фотоініціатора та утворенню більшої кількості макрокатионів. У випадку аліфатичних і циклоаліфатичних епоксидів з низькою в'язкістю це відіграє вирішальну роль, тоді як у випадку більш в'язких діанових епоксидних смол переважає просторове обмеження, яке накладає швидко сформована акрилатна сітка, конверсія епоксидних груп знижується і цей ефект нівелюється.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Sangermano M., Falling S.N., Crivello J.V. Photoinitiated cationic polymerization of epoxy monomers in the presence of poly(3,4-epoxy-1-butene). *Journal of Macromolecular Science A*. 2002. Vol. 39, No. 11. P. 1279—1294.
2. Sangermano M., Bongiovanni R., Maluceli G., Priola A. Effect of hydroxyl-containing compounds in cationic photopolymerization of epoxy systems. *Surface Coatings International B*. 2005. Vol 88. P. 83—156.
3. Delmarsh A.L., Estes R.H. Selecting epoxies for optical and fiber optic applications. *Epoxy Technology*. Technical Paper GB-56. <http://www.epotek.com/ssc-white-papers.asp>
4. Matsuyama T. Weak-UV-curing epoxy resin composition. *Three Bond Technical News*. 1990. <https://www.threebond.co.jp/en/technical/technicalnews/pdf/tech30.pdf>

5. Sangermano M., Tonin M., Yagci Y. Degradable epoxy coatings by photoinitiated cationic copolymerization of bisepoxide with ϵ -caprolactone. *European Polymer Journal*. 2010. Vol. 46, No. 2. P. 254—259.
6. Olmos D., Gonza'lez-Benito J. Visualization of the morphology at the interphase of glass fibre reinforced epoxy-thermoplastic polymer composites. *European Polymer Journal*. 2007. Vol. 43, No. 4. P. 1487—1500.
7. Sangermano M., Carbonaro W., Malucelli G., Priola A. UV-cured interpenetrating acrylic-epoxy polymer networks: preparation and characterization. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2008. Vol. 293, No. 6. P. 515—520.
8. Бабкин О.Э. *Полимерные покрытия УФ-отверждения*. СПб.: СПбГУКИТ, 2012. 47 с.
9. Cai Y., Jessop J.L.P. Decreased oxygen inhibition in photopolymerized acrylate/epoxide hybrid polymer coatings as demonstrated by Raman spectroscopy. *Polymer*. 2006. Vol. 47, No. 19. P. 6560—6566.
10. Decker C. Light-induced crosslinking polymerization. *Polymer International*. 2002. Vol. 51, No. 11. P. 1141—1150.
11. Bongiovanni R., Mazza D., Ronchetti S., Turcato E.A. The influence of water on the intercalation of epoxy monomers in Na-montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006. Vol. 296, No. 2. P. 515—519.
12. Shichang L.W., Zhou W., Li S., Shi W. A novel method for preparation of exfoliated UV-curable polymer/clay nanocomposites. *European Polymer Journal*. 2008. Vol. 44, No. 6. P. 1613—1619.
13. Decker C. UV-curable adhesives. 3rd Afera Technical Seminar and Exhibition, Brussels, 2006. 47 p.
14. Тодосийчук Т.Т., Яровая Н.В., Менжерес Г.Я., Косянчук Л.Ф. Особенности формирования оптически-прозрачного фотоотверждаемого клея-компаунда с высоким показателем преломления. *Клеи, герметики и технологии*. 2009. № 10. С. 2—9.
15. Xuan H.L., Decker C. Photocrosslinking of acrylated natural rubber. *Journal of Polymer Science, A*. 1993. Vol. 31, No. 3. P. 769—780.
16. Decker C., Xuan H.L., Nguyen T. Photocrosslinking of Functionalized Rubber. II. Photoinitiated cationic polymerization of epoxidized liquid natural rubber. *Journal of Polymer Science, A*. 1995. Vol. 33, No. 16. P. 2759—2772.
17. Harbourne D. The evolution of UV photopolymerization in global industrial manufacturing markets and the promising outlook for the future of the technology. *Radtech report*. 2010. No. 11-12. P. 15—18.
18. Ciftci M., Tasdelen M.A., Yagci Y. Sunlight induced atom transfer radical polymerization by using dimanganese decarbonyl. *Polymer Chemistry*. 2014. Vol. 5, No. 2. P. 600—606.
19. Benfarhi S., Decker C., Keller L., Zahouily K. Synthesis of clay nanocomposite materials by light-induced crosslinking polymerization. *European Polymer Journal*. 2004. Vol. 40, No. 3. P. 493—501.
20. Патент 133035 Україна, МПК (2019.01) C09J 163/00. Ярова Н.В., Самойленко Т.Ф., Бровко О.О. Оптический клей. Опубл. 25.03.2019. Бюл. № 6.
21. Aydogan B., Gacal B., Yildirim A. Wavelength tunability in photoinitiated cationic polymerization. In: Fouassier J.P. (ed) *Photochemistry and UV Curing: New Trends*. Kerala, India: Research Signpost, 2006. P. 187—202.
22. Tehfe M.-A., Lalevée J., Gimes D. et al. Green chemistry: sunlight-induced cationic polymerization of renewable epoxy monomers under air. *Macromolecules*. 2010. Vol. 43, No. 3. P. 1364—1370.

23. Hua Y., Crivello J.V. Synergistic interaction of epoxides and N-vinylcarbazole during photoinitiated cationic polymerization. *Journal of Polymer Science*, A. 2000. Vol. 38, No. 19. P. 3697—3709.
24. Decker C., Decker D., Viet T.N.T., Xuan H.L. Photoinitiated cationic polymerization of multifunctional systems. *Macromolecular Symposia*. 1996. Vol. 102, No. 1. P. 63—71.
25. Samoilenko T., Iarova N., Menzheres H., Brovko O. The sensitization of aliphatic epoxy photopolymerization in epoxy-acrylate interpenetrating polymer networks. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*. 2014. Vol. 2, No. 1. P. 5—9.
26. Hara O. Curing agents for epoxy resin. Three Bond Technical News. 1990. P. 1—10. <https://www.threebond.co.jp/en/technical/technicalnews/pdf/tech32.pdf>
27. *Успехи химии и физики полимеров*. Научн. ред. Г.М. Медников. Москва: Химия, 1970. 448 с.
28. ГОСТ 4765-73. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе. Москва: Изд-во стандартов. 7 с.
29. De Brito M., Allonas X., Croutxe-Barghorna C., Palmieria M., Dietlin C., Agarwal S., Lellinger D., Alig I. Kinetic study of photoinduced quasi-simultaneous interpenetrating polymer networks. *Progress in Organic Coatings*. 2012. Vol. 73, No. 2-3. P. 186—193.
30. Bulut U., Crivello J.V. Investigation of the reactivity of epoxide monomers in photoinitiated cationic polymerization. *Macromolecules*. 2005. Vol. 38, No. 9. P. 3584—3595.
31. Tehfe M.-A., Lalevée J., Gimes D. et al. Green chemistry: sunlight-induced cationic polymerization of renewable epoxy monomers under air. *Macromolecules*. 2010. Vol. 43, No. 3. P. 1364—1370.
32. Decker C. Kinetic study and new applications of UV radiation curing. *Macromol. Rapid Commun*. 2002. Vol. 23, No. 18. P. 1067—1093.
33. Crivello J.V., Falk B., Zonca M.R. Study of cationic ring-opening photopolymerizations using optical pyrometry. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004. Vol. 92, No. 5. P. 3303—3319.