

УДК 66.08

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
АКРИЛАТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ****Мампория Юлия Омариевна,**

студент направления подготовки «Химическая технология»

Муромский институт (филиал) Владимирского государственного университета

julia.mamporiya@gmail.com

Аннотация

В настоящей работе рассматриваются физико-химические основы фотополимеризации акрилатных композиций, применяемых в реставрационной стоматологии и материалах для моделирования ногтевой пластины, таких как гель-лаки, базы, топы и акригели. Проведен сравнительный анализ компонентного состава, типов иницирующих систем и кинетики отверждения. Особое внимание уделено эволюции составов: от классических пломбировочных материалов до высокотехнологичных гибридных систем в бьюти-индустрии. В статье представлены расчеты кинетических параметров фотополимеризации, включая скорость реакции и степень конверсии двойных связей. Рассмотрен механизм формирования трехмерной полимерной сетки и влияние различных факторов на процесс отверждения. Полученные результаты позволяют оптимизировать составы акрилатных композиций для повышения их эксплуатационных характеристик.

Ключевые слова: фотополимеризация, акрилаты, полимеризация, кинетика, фотополимер, трехмерная полимерная сетка

**STUDY OF THE PHOTOPOLYMERIZATION KINETICS OF ACRYLATE
COMPOSITIONS****Mamporiya Julia Omarievna,**

student of the field of study "Chemical Technology"

Murom Institute (branch) Vladimir State University

julia.mamporiya@gmail.com

ABSTRACT

This paper examines the physicochemical principles of photopolymerization of acrylate compounds used in restorative dentistry and nail plate modeling materials, such as gel polishes, base coats, top coats, and acrylic gels. A comparative analysis of component composition, types of initiating systems, and curing kinetics is provided. Particular attention is paid to the evolution of formulations: from classic filling materials to high-tech hybrid systems in the beauty industry. The article presents calculations of the kinetic parameters of photopolymerization, including the

reaction rate and the degree of conversion of double bonds. The mechanism of three-dimensional polymer network formation and the influence of various factors on the curing process are considered. The obtained results make it possible to optimize the compositions of acrylate compounds to improve their performance characteristics.

Keywords: photopolymerization, acrylates, polymerization, kinetics, photopolymer, three-dimensional polymer network

Введение

В последние годы фотополимеризующиеся акрилатные материалы получили широкое распространение в различных областях науки и техники. Особенно активно они используются в восстановительной стоматологии и в индустрии декоративного моделирования ногтей. Несмотря на различие областей применения, принцип действия и состав таких материалов во многом схожи, поскольку в обоих случаях требуется быстрое и контролируемое отверждение композиции под воздействием светового излучения.

Основой подобных систем являются акрилатные мономеры и олигомеры, способные вступать в реакцию радикальной полимеризации при облучении ультрафиолетовым или видимым светом. Благодаря наличию специальных фотоинициаторов процесс полимеризации может происходить за короткое время, что обеспечивает удобство применения материалов в практических условиях. В результате реакции образуется пространственная полимерная структура, обладающая необходимыми механическими, адгезионными и эстетическими характеристиками.

Использование фотополимерных композиций предъявляет высокие требования к их составу и свойствам [3, С. 7-22]. Материалы должны обладать достаточной прочностью, устойчивостью к внешним воздействиям, а также хорошей адгезией к поверхности основы. Кроме того, важную роль играет кинетика процесса фотополимеризации, так как именно она определяет скорость отверждения и степень превращения реакционноспособных групп.

В связи с этим изучение кинетических закономерностей фотополимеризации акрилатных композиций представляет значительный научный и практический интерес. Анализ механизма реакции и факторов, влияющих на скорость образования полимерной сетки, позволяет оптимизировать состав материалов и повысить эффективность их применения в стоматологии, косметической индустрии и других технологических областях.

Общая характеристика компонентов акрилатных фотополимеров

Независимо от конечного применения, композиции строятся по единому принципу и включают несколько обязательных компонентов. Основу составляют олигомеры, формирующие пространственную сетку и определяющие базовые механические свойства. В стоматологии наиболее распространен бисфенол А глицидил метакрилат (Bis-GMA), который обладает высокой вязкостью, низкой усадкой и токсичностью. Уретандиметакрилат (UDMA) обеспечивает повышенную эластичность и прочность, поэтому он широко используется как в стоматологии, так и в материалах для ногтей для придания покрытию гибкости и устойчивости к сколам [2, С. 9]. Триэтиленгликоль диметакрилат (TEGDMA) представляет собой низковязкий разбавитель, который вводится для снижения вязкости Bis-GMA, хотя он увеличивает водопоглощение и усадку. Помимо олигомеров, в состав входят реакционноспособные разбавители, такие как HDDA и TPGDA, которые представляют собой моно- и дифункциональные мономеры, снижающие вязкость композиции и участвующие в формировании полимерной сетки [4, С. 2640–2655].

Ключевым компонентом, определяющим чувствительность к источнику света, является фотоиницирующая система. Классическая система для видимого света, широко используемая в стоматологии, представляет собой комбинацию камфорохинона и третичного амина, такого как ДМАЕМА. Камфорохинон поглощает свет в синей области спектра с длиной волны около 468 нм, переходит в возбужденное состояние и взаимодействует с амином, образуя свободные радикалы. Для маникюрных UV-LED ламп чаще используются фосфиноксиды, такие как ТРО и ВАРО, которые обладают более высоким квантовым выходом и не требуют амина-синергиста, обеспечивая быстрое отверждение [1, С. 12].

Для улучшения механических свойств и регулирования реологии вводятся неорганические наполнители. В стоматологии это микродисперсный кварц, кремний и силикаты с размером частиц от 0,04 до 10 мкм, причем доля наполнителя может достигать 70-80% массы в пакуемых композитах. В маникюрных гелях основным загустителем для создания тиксотропных свойств, чтобы материал не стекал, служит аэросил, или высокодисперсный диоксид кремния. Доля наполнителя здесь значительно ниже, чем в стоматологии, что обеспечивает прозрачность и способность к самовыравниванию. Дополнительно в состав входят ингибиторы полимеризации для увеличения срока хранения, УФ-стабилизаторы, пигменты и адгезивы [6, С. 139-156].

Расчет кинетики реакции фотополимеризации

Фотополимеризация представляет собой цепной радикальный процесс, инициируемый световым излучением. Понимание кинетики этой реакции необходимо для прогнозирования скорости отверждения материала и конечных свойств полимерного покрытия. Кинетика фотополимеризации описывает, как быстро происходит превращение жидкого олигомера в твердую трехмерную сетку (Рис 1), и какие факторы на это влияют.



Рис. 1. Превращение жидкого олигомера в твердую трехмерную сетку

Источник: разработано авторами

Жидкий неполимеризованный фотополимер под действием ультрафиолетового излучения превращается в твердый полимеризованный материал. Исходный состав включает три ключевых компонента: мономер, олигомер и фотосенсибилизатор. При облучении ультрафиолетом фотосенсибилизатор активируется и инициирует химическую

реакцию, в результате которой мономеры и олигомеры сшиваются между собой с образованием прочных химических связей. Это приводит к формированию трехмерной полимерной сетки, что и отражено на схеме переходом от хаотичного расположения молекул слева к упорядоченной структуре справа. Таким образом, под воздействием УФ-излучения материал за секунды отверждается, переходя из жидкого состояния в твердое.

Самые базовые расчеты описывают скорость фотополимеризации. Экспериментально ее можно определить с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), используя формулу (1) [7, С. 605-665]:

$$R_p = \frac{Q}{m\Delta H_0^P}, \text{ где} \quad (1)$$

R_p - скорость полимеризации;

Q - тепловой поток (15 мВт);

m - масса образца (5 мг);

ΔH_0^P - теоретическая энтальпия реакции для 100% конверсии (800 Дж/г)

Результаты по формуле (1):

$$R_p = \frac{15 \times 10^{-3} \text{ Дж/с}}{(5 \times 10^{-3} \text{ г}) \cdot (800 \text{ Дж/г})} = 0.008 \text{ с}^{-1}$$

Значение 0.008 с^{-1} означает, что за одну секунду в реакцию вступает 0.8% от общего числа двойных связей (которые могли бы прореагировать при 100% конверсии). Это характерная величина для стадии активного роста цепи в начале реакции.

Также можно определить степень конверсии, которая рассчитывается по формуле (2):

$$\text{Конверсия} = \frac{\Delta H_p}{\Delta H_0^P} \quad (2)$$

Результаты расчета по формуле (2):

$$\text{Конверсия} = \frac{750}{800} = 0.9375 (93.75\%)$$

Это означает, что в процессе полимеризации прореагировало почти 94% всех доступных двойных связей, что является отличным показателем для фотополимеризации (обычно конверсия останавливается на 80-95% из-за стеклования системы) [6, С. 139-156]. Если бы значение конверсии было меньше 60%, то это свидетельствует о том, что материал остался «липким», сырым и не набрал прочности.

Механизм формирования трехмерной полимерной сетки при фотополимеризации

Процесс превращения жидких акрилатных олигомеров в твердый полимерный материал основан на механизме радикальной фотополимеризации. Под действием ультрафиолетового или видимого излучения фотоинициаторы поглощают энергию света и переходят в возбужденное состояние, в результате чего образуются активные свободные радикалы. Эти частицы запускают цепную реакцию присоединения, в ходе которой двойные связи мономеров и олигомеров раскрываются и начинают формироваться растущие полимерные цепи [5, С. 1082-1089].

На начальной стадии образуются отдельные линейные макромолекулы, которые постепенно увеличиваются в длину. По мере развития реакции между различными цепями

возникают поперечные химические связи. Именно эти связи приводят к формированию пространственной трехмерной структуры – полимерной сетки. Особенностью акрилатных систем является высокая скорость протекания реакции, что позволяет получать твердый материал в течение нескольких секунд или минут после начала облучения. При этом структура образующегося полимера зависит от состава композиции, типа олигомеров, концентрации мономеров-разбавителей и эффективности фотоиницирующей системы. Формирование сетчатой структуры сопровождается изменением физико-химических свойств материала: увеличивается его жесткость, прочность и химическая устойчивость, а также снижается подвижность молекулярных фрагментов. Благодаря этому фотополимеризующиеся акрилатные композиции находят широкое применение в стоматологии, микроэлектронике, аддитивных технологиях и индустрии декоративных покрытий [8, С. 13-22].

Заключение

Проведенный анализ физико-химических основ фотополимеризации акрилатных композиций показывает, что эффективность процесса отверждения определяется совокупностью факторов, включающих состав олигомерной матрицы, тип фотоиницирующей системы, концентрацию реакционноспособных компонентов и условия облучения.

Кинетические параметры фотополимеризации позволяют оценить скорость протекания реакции и степень превращения двойных связей, что напрямую связано с формированием пространственной полимерной сетки и конечными свойствами материала. Высокая степень конверсии обеспечивает получение прочных и стабильных покрытий, обладающих необходимой механической прочностью и устойчивостью к внешним воздействиям.

Развитие технологий фотополимеризации способствует созданию новых акрилатных систем с улучшенными характеристиками, что расширяет область их применения в медицине, косметологии и различных отраслях промышленности. Таким образом, дальнейшее исследование кинетики и механизмов фотополимеризации является важным направлением для разработки современных функциональных полимерных материалов.

Список литературы:

1. Патент № 2709201 Российская Федерация, МПК C08F 2/50, A61K 6/083. Инициатор фотополимеризации и фотоотверждаемая композиция / заявитель и патентообладатель ДСМ АйПи АССЕТС Б.В. – № 2018135186; заявл. 05.10.2018; опубл. 17.12.2019. – 12с. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2709201C1/ru>.
2. The Chemistry Behind UV-Curable Nail Polishes // *Polymers*. – 2025. – Vol. 17, No. 9. – P. 1166. URL: <https://www.mdpi.com/2073-4360/17/9/1166>.
3. Lalatovich, A. M. Photopolymerized compositions and light sources for dental practice (review) / A. M. Lalatovich, M. A. Vaniev, N. V. Sidorenko [et al.] // *Izvestia Volgograd State Technical University*. – 2021. – No. 12 (259). – P. 7–22. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=47472704>.
4. Barszczewska-Rybarek, I. M. Novel Urethane-Dimethacrylate Monomers and Compositions for Use as Matrices in Dental Restorative Materials / I. M. Barszczewska-Rybarek, M. W. Chrószcz, G. Chladek // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2020. – Vol. 21, No. 7. – P. 2640–2655. URL: <https://www.mdpi.com/1422-0067/21/7/2644>.

5. Barszczewska-Rybarek, I. M. Structure-property relationships in dimethacrylate networks based on Bis-GMA, UDMA and TEGDMA / I. M. Barszczewska-Rybarek // *Dental Materials*. – 2009. – Vol. 25, No. 9. – P. 1082–1089. DOI: 10.1016/j.dental.2009.01.106
6. Leprince, J. G. Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency / J. G. Leprince, W. M. Palin, M. A. Hadis [et al.] // *Dental Materials*. – 2013. – Vol. 29, No. 2. – P. 139–156. URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23279865/>.
7. Andrzejewska, E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers / E. Andrzejewska // *Progress in Polymer Science*. – 2001. – Vol. 26, No. 4. – P. 605–665. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670001000041>.
8. Stansbury, J. W. Dimethacrylate network formation and polymer property evolution as determined by the selection of monomers and curing conditions / J. W. Stansbury // *Dental Materials*. – 2012. – Vol. 28, No. 1. – P. 13–22. URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22192248/>.

References:

1. Patent No. 2709201 Russian Federation, IPC C08F 2/50, A61K 6/083. Photopolymerization initiator and photocurable composition / applicant and patent holder DSM IP ASSETS B.V. – No. 2018135186; declared 05.10.2018; published 17.12.2019. – 12 p. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2709201C1/ru>.
2. The Chemistry Behind UV-Curable Nail Polishes // *Polymers*. – 2025. – Vol. 17, No. 9. – P. 1166. URL: <https://www.mdpi.com/2073-4360/17/9/1166>.
3. Lalatovich, A. M. Photopolymerized compositions and light sources for dental practice (review) / A. M. Lalatovich, M. A. Vaniev, N. V. Sidorenko [et al.] // *Izvestia Volgograd State Technical University*. – 2021. – No. 12 (259). – P. 7–22. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=47472704>.
4. Barszczewska-Rybarek, I. M. Novel Urethane-Dimethacrylate Monomers and Compositions for Use as Matrices in Dental Restorative Materials / I. M. Barszczewska-Rybarek, M. W. Chrószcz, G. Chladek // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2020. – Vol. 21, No. 7. – P. 2640–2655. URL: <https://www.mdpi.com/1422-0067/21/7/2644>.
5. Barszczewska-Rybarek, I. M. Structure-property relationships in dimethacrylate networks based on Bis-GMA, UDMA and TEGDMA / I. M. Barszczewska-Rybarek // *Dental Materials*. – 2009. – Vol. 25, No. 9. – P. 1082–1089. DOI: 10.1016/j.dental.2009.01.106
6. Leprince, J. G. Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency / J. G. Leprince, W. M. Palin, M. A. Hadis [et al.] // *Dental Materials*. – 2013. – Vol. 29, No. 2. – P. 139–156. URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23279865/>.
7. Andrzejewska, E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers / E. Andrzejewska // *Progress in Polymer Science*. – 2001. – Vol. 26, No. 4. – P. 605–665. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670001000041>.
8. Stansbury, J. W. Dimethacrylate network formation and polymer property evolution as determined by the selection of monomers and curing conditions / J. W. Stansbury // *Dental Materials*. – 2012. – Vol. 28, No. 1. – P. 13–22. URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22192248/>.