

Н. Р. Прокопчук, профессор, член-кор. НАН Беларуси;
И. К. Лещинская, соискатель

ФОТООТВЕРЖДЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННОЙ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ (НЕ СОДЕРЖАЩИХ СТИРОЛА)

Properties of coatings and films, derived from polyester resin by UV-curing and «thermo-cross-linking» are compared. The efficiency of replacement of styrene as a cross-linking agent by bifunctional acrylates and metacrylates are investigated.

Введение

Актуальность и перспективность фотохимического метода полимеризации определяют его существенными преимуществами перед обычными методами отверждения: стабильностью фотополимеризующихся композиций при длительном хранении, меньшей энергоемкостью, высокими скоростью и глубиной превращения, хорошими физико-механическими показателями и стойкостью к окислению получаемых покрытий, значительным снижением загрязненности окружающей среды вследствие исключения токсичных органических растворителей из фотоиницируемой системы [1, 2].

Среди фотоиницируемых смол, полимеризующихся по радикальному механизму, наиболее известны ненасыщенные полиэфирные, а также полифункциональные акриловые и метакриловые смолы благодаря их крайне высокой реакционной способности. Ненасыщенная полиэфирная смола представляет собой олигомерный полиэфирмалеинат или полиэфирфумарат, растворенный в мономере, причем большая часть промышленных марок содержит в качестве мономера (сшивающего агента) стирол. Это обусловлено его низкой стоимостью, хорошей совместимостью с полиэфирами, низкой вязкостью полученных растворов и высокими механическими и электрическими свойствами отвержденных покрытий. Трехмерная сетка образуется в результате взаимодействия двойной связи стирола с двойными связями малеинового или фумарового фрагмента полимерной цепочки.

Однако высокая токсичность и летучесть стирола обуславливает поиск и замену его более эффективными сшивающими агентами, оказывающими меньшее воздействие на организм человека.

Для обоснованного выбора сшивающего агента, а также для создания оптимальных рецептов фотоотверждаемых покрытий необходимо было исследовать структуру и механические характеристики получаемых покрытий (пленок) на основе производимой в РБ марки смолы.

Цель настоящей работы — исследовать эффективность фотоотверждения и возможность

замены стирола как сшивающего агента при отверждении ненасыщенной полиэфирной смолы бифункциональными акрилатами и метакрилатами различной структуры; сопоставить комплекс свойств полученных покрытий и пленок, отвержденных УФ-излучением и отвержденных классическим способом (термическая стирольная сшивка); установить взаимосвязь свойств и структуры покрытий с химическим строением сшивающих акрилатов.

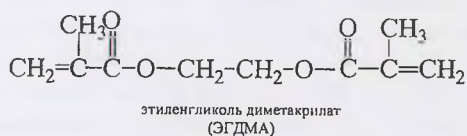
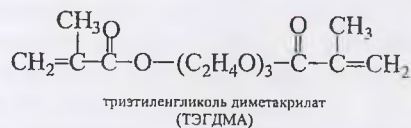
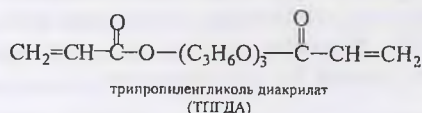
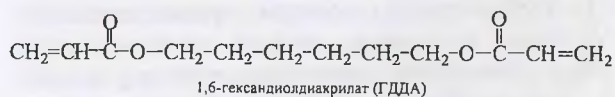
Методическая часть

Объекты исследований. В качестве объектов исследований выбраны:

– полиэфирная ненасыщенная смола марки ПЭ-246 (производства ОАО «Лакокраска», г. Лида), содержащая в качестве растворителя стирол (30–33%);

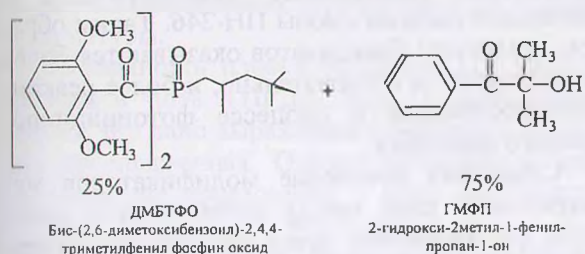
– полиэфирная ненасыщенная смола марки ПЭ-246 (производства ОАО «Лакокраска», г. Лида), не содержащая в качестве растворителя стирол.

В качестве сшивающих агентов использовали бифункциональные акрилаты и метакрилаты:



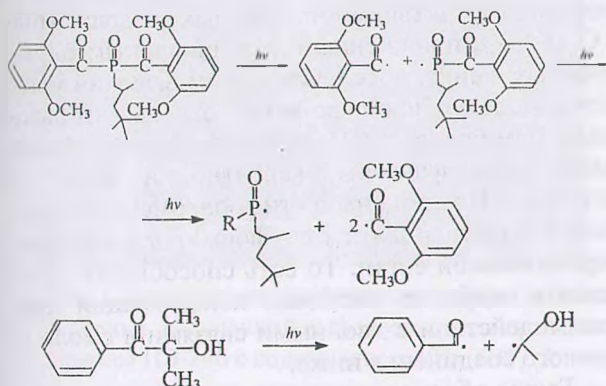
Смолы, содержащие данные акрилаты, в настоящее время широко распространены среди фотополимеризуемых систем благодаря их высокой реакционной способности и качеству получаемых покрытий. При выборе фотохимиче-

ского инициатора помимо его высокой активности мы руководствовались следующими требованиями: он должен иметь хорошую растворимость в композиции и обеспечивать стабильность ее свойств при хранении, не должен окрашиваться при облучении и изменять цвет материала. В качестве фотоинициатора отверждения композиций использовали новый инициатор радикального типа IRGACURE 1700, представляющий собой смесь двух инициаторов кетонного типа, следующего строения:



($M = 196,94$ г/моль; $\rho = 1,01$ г/мл; пики УФ-поглощения – 245, 280, 400 нм).

Под действием УФ-света он распадается по следующей схеме:



Как правило, инициатор полимеризации вводится в систему в количестве 1–5% (мас.), т. е. с повышением его концентрации реакция идет преимущественно на поверхности в ущерб более глубоким слоям. Кроме того, исследования влияния концентрации инициатора на величину внутренних напряжений, модуль упругости, твердость, прочность при разрыве и изгибе полимерных пленок показали, что максимумы этих величин достигаются при концентрации инициатора 3% [2]. Поэтому мы использовали оптимальную концентрацию инициатора – 3% мас. [3].

Методики исследований. Проведены сравнительные исследования свойств покрытий: твердости по Бухгольцу (сопротивления вдавливаю) по ISO 2815; твердости по маятнику (относительной) по ISO 1522-73; стойкости к удару по ISO 6272; адгезии методом отрыва по

ISO 4624 и методом решетчатого надреза по ISO 2409; прочности на изгиб по ISO 1519.

Надмолекулярная структура полученных неадгезированных (свободных) пленок изучена на электронном микроскопе Ieol ISM-5610LV, Япония. Дифференциальная сканирующая калориметрия пленок проведена на термоаналитической установке Mettler Toledo, Швейцария.

Результаты и их обсуждение

Стойкость к удару покрытий как на металлической, так и на деревянной подложках имеет максимальные значения при фотоотверждении смолы ПН-246 (без стирола) 30% мас. диакрилата ТПГДА. Она выше, чем у контрольного образца (классическое отверждение стиролом) в 2,5–4 раза (табл. 1) Этот один из важнейших эксплуатационных показателей существенно зависит от химического строения использованного биакрилата и сильно убывает в ряду

ТПГДА > ГДДА > ТЭГДМА > ЭГДМА > стирол.

Аналогичное влияние химическое строение сшивающего агента оказывает на адгезию покрытий к металлу и дереву. Адгезия, предопределяющая во многом защитные свойства покрытия, убывает в том же ряду:

ТПГДА > ГДДА > ТЭГДМА > ЭГДМА > стирол, изменяясь в 1,7–2,0 раза.

Еще большее влияние химическая природа отвердителя оказывает на прочность при изгибе покрытий на металлической подложке (табл. 2).

Эффект упрочнения при замене стирола на ТПГДА достигает 6,8 раза и убывает в том же ряду, что и прочность на удар и адгезионная прочность покрытий:

ТПГДА > ГДДА > ТЭГДМА > ЭГДМА > стирол.

Таблица 1

Прочностные характеристики фотоотвержденных покрытий на основе смолы ПН-246 (без стирола), модифицированной различными диакрилатами

Модификатор	Содержание, %	Стойкость к удару, кг·м		Адгезия	
		Металл	Дерево	Металл, см	Дерево (м-д отрыва), кг·см ²
Стирол (контроль)	–	0,07	< 0,02	6,0	10,0
ГДДА	30	0,16	0,06	9,0	16,8
ТПГДА	30	0,18	0,08	10,0	20,4
ТЭГДМА	30	0,12	0,04	7,0	15,5
ЭГДМА	30	0,08	0,03	6,0	15,3
ГДДА	20	0,15	0,03	7,0	–
ТПГДА	20	0,19	0,06	8,0	–

Таблица 2

Прочность на изгиб фотоотвержденных покрытий на основе смолы ПН-246 (без стирола), модифицированной различными диакрилатами (толщина покрытия – 200±20 мкм)

Модификатор	Радиус изгиба, мм
Стирол (контроль)	
термохимическое отверждение	9,0
фотохимическое отверждение	10,2
ГДДА	2,5
ТПГДА	1,5
ТЭГДМА	5,0
ЭГДМА	8,0

Установленное влияние химического строения сшивающего агента на важнейшие эксплуатационные свойства покрытий по металлу и дереву, несомненно, обусловлено формированием различной сетчатой структуры пленкообразователя, отличающейся густотой, длиной и строением поперечных сшивок и другими характеристиками. При этом важную роль играет скорость процесса фотоотверждения. Методом дифференциальной сканирующей фотокалориметрии [4] исследована кинетика отверждения ненасыщенной полиэфирной смолы ПН-1 бифункциональными акрилатами, и установлены более высокие значения энергии активации и меньшие значения скорости химической сшивки при использовании диметакрилатов по сравнению с диакрилатами: ЭГДМА – 23 кДж/моль, ТЭГДМА – 18 кДж/моль, ТПГДА – 14 кДж/моль, ГДДА – 12 кДж/моль. Исследования выполнены Д. А. Дроздовой в Университете Монпелье II (Франция) под руководством Марка Ж.-М. Абади. Эти данные можно объяснить рядом факторов, из которых основными являются эффект сопряжения и стерический эффект.

Как известно, образование радикала у третичного углеродного атома происходит легче и быстрее, чем у вторичного. Кроме того, наличие электронодонорной метильной группы приводит к тому, что двойная связь в молекулах метакриловых модификаторов оказывается более поляризованной, чем у диакриловых. Все это обеспечивает большую активность диметакрилатов как мономеров при их взаимодействии с радикалом, образовавшимся в результате распада инициатора IRGACURE 1700 под действием УФ-света. В результате первичного взаимодействия иницирующего радикала с мономером образуется радикал, неспаренный электрон которого оказывается делокализован в результате сопряжения с кислородом карбонильной группы. Однако эффект сопряжения неспаренного электрона радикала более существенный у диметакриловых компонентов за счет электронодонорного влияния $-\text{CH}_3$ -группы,

увеличивающей плотность электронного облака. Это ведет к стабилизации данного радикала, а значит он менее активен в реакции фотополимеризации.

Во-вторых, метильная группа в молекулярной структуре метакрилата несколько снижает доступ свободных радикалов, образовавшихся на стадии распада инициатора, к двойным связям в молекуле. Кроме того, она создает дополнительные стерические препятствия при взаимодействии бирадикалов диметакрилатов с двойными связями смолы ПН-246. Таким образом, молекулы биакрилатов оказываются более мобильными, а следовательно, и более реакционноспособными в процессе фотоиницированного сшивания.

Сравнивая поведение модификаторов метакрилового ряда между собой, можно отметить, что медленнее всего процесс фотоотверждения происходит при модификации смолы этиленгликольдиметакрилатом (ЭГДМА) для всех концентраций. Повышенные значения энергии активации для этого модификатора (по сравнению с ТПГДА) можно объяснить особенностью его химического строения: во-первых, отсутствием «шарнирных связей» типа $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ с пониженным потенциальным барьером вращения, обеспечивающим высокий уровень молекулярной подвижности; во-вторых, наличием боковых CH_3 -группировок у двойной связи. Эти факторы, вероятно, и ведут к ограничению подвижности олигомерных молекул диметакрилата при формировании пространственной сетки. То есть способность принимать наиболее выгодные конформации при взаимодействии с двойными связями в смоле у данного соединения ниже.

Таким образом, скорость процесса фотохимической сшивки молекул смолы ПН-246 убывает практически в том же ряду, что и прочностные характеристики покрытий. Можно предположить, что чем легче формируется пространственная сетка пленкообразователя в покрытии, тем она совершеннее и, следовательно, тем лучше свойства покрытия.

Кроме того, молекулы ТПГДА имеют самый длинный и гибкий фрагмент между акрилатными группировками. Связывая между собой молекулы смолы ПН-246, они формируют эластичную, прочную, ненапряженную пространственную сетку, обеспечивающую максимальную устойчивость покрытий к механическим воздействиям. Молекулы ТЭГДМА хотя и имеют также достаточно длинный фрагмент из мостиков $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_2-\text{O}-$ между метакрилатными группировками, однако метильные группы этих группировок затрудняют подвижность связывающего их фрагмента, а следовательно, и формирование эластичной, ненапряженной пространственной сетки. Поэтому

ТЭГДМА уступает по эффективности не только ТПГДА, но и ГДДА.

Самый короткий и жесткий фрагмент между метакрилатными звеньями – в макромолекулах ЭГДМА. Поэтому свойства покрытий, формируемых при его использовании, приближаются к свойствам покрытий, отверждаемых стиролом.

Полученные данные по механическим свойствам покрытий и их интерпретация хорошо коррелируют с результатами электронно-микроскопического исследования поверхностей свободно-адгезированных пленок того же состава и структуры.

Поверхность пленки из смолы ПЭ-246, содержащей 30% ТПГДА (рис. 1), однородная, ровная, без явно выраженного рельефа и поэтому ненапряженная. Однако встречаются кристаллические образования в виде сферолитов, которые могут быть результатом кристаллизации частично несшитых молекул смолы ПН-246.



Рис. 1. Поверхность свободно-адгезированной пленки, полученной из фотоотвержденной смолы ПЭ-246 с содержанием 30% ТПГДА

В качестве сшивающих агентов используют:

– ГДДА (30%) – поверхность полученной пленки однородная, ровная, без явно выраженного рельефа, чистая, без инородных включений;

– ТЭГДМА (30%) – поверхность менее однородная, неровная, волнистая;

– ЭГДМА (30%) – на поверхности пленки «рябь», довольно много дефектов и посторонних включений размером около 5–20 мкм.

Поверхность пленки, полученной из термоотвержденной смолы ПЭ-246, содержащей 30% стирола (рис. 2), матовая, более пористая, чем у всех других образцов. Встречаются многочисленные «лунки» размером до 40 мкм.



Рис. 2. Поверхность свободно-адгезированной пленки, полученной из термоотвержденной смолы ПЭ-246 с содержанием 30% стирола

Результаты испытаний покрытий на твердость представлены в табл. 3. Анализ этих данных показывает, что твердость изменяется в ряду, противоположном ранее рассмотренному:

стирол > ЭГДМА > ТЭГДМА > ГДДА > ТПГДА, что объективно связано с пространственной сеткой пленкообразователя в покрытии. Стирол формирует жесткую, плотную сетку. Твердость по Бухгольцу снижается в 1,5–2,1 раза, а твердость относительная по маятнику – в 1,9–2,3 раза при его замене на акрилаты. Однако она остается достаточной для практического применения покрытий как по дереву, так и по металлу. Кроме того, она может быть повышена при получении менее толстых покрытий (200±20 мкм), а также при увеличении времени фотохимической сшивки свыше 10 мин.

Таблица 3

Твердость фотоотвержденных покрытий на основе смолы ПН-246 (без стирола), модифицированной различными диакрилатами

Модификатор	Содержание, %	Твердость по Бухгольцу (сопротивление вдавлению)			Твердость по маятнику относительная, %		
		Дерево	Металл	Стекло	Дерево	Металл	Стекло
Стирол (контроль)	–	60,0	80,0	71,0	48,0	30,0	23,0
ГДДА	30	42,4	38,0	57,1	25,0	14,0	6,5
ТПГДА	30	35,3	37,2	52,1	22,7	13,0	6,0
ТЭГДМА	30	38,0	38,6	64,5	27,6	16,0	8,0
ЭГДМА	30	40,3	39,8	67,6	36,3	20,0	11,0
ГДДА	20	47,6	48,5	41,2	33,4	5,7	6,1
ТПГДА	20	35,3	44,8	34,8	18,7	4,7	1,5

Последнее обстоятельство подтверждается ДСК-кривыми свободно-адгезированных пленок. Если в контрольном образце, термосшитом стиролом, не обнаруживаются тепловые эффекты вплоть до начала термоокисления пленкообразователя (380°C), то в пленке из ПН-246, сшитой фотохимически ТПГДА, наблюдаются экзоэффекты в области температур 180–240°C и 260–340°C, которые можно отнести к процессу термического доотверждения пленки в ходе ее испытания. При использовании ГДДА, формирующего покрытия по свойствам более близкие к покрытиям, термоотверждаемым стиролом, эти экзоэффекты на ДСК-кривой проявляются в значительно меньшей мере, чем в случае ТПГДА.

Таким образом, проведенный сравнительный анализ структуры и механических характеристик покрытий (пленок) на основе смолы ПЭ-246 показал, что использование сшивающих агентов различного химического строения, а также изменение условий фотохимического отверждения позволяет получать покрытия

(пленки) с требуемыми эксплуатационными свойствами и свести к минимуму вредное воздействие на окружающую среду.

Литература

1. Маслюк А. Ф., Храновский В. А. Фотохимия полимеризационноспособных олигомеров. – Киев: Наук. думка, 1989. – 192 с.
2. Сухарева Л. А. Полиэфирные покрытия: структура и свойства – М: Химия, 1987. – 192 с.
3. Дроздова Д. А., Прокопчук Н. Р., Лещинская И. К., Марк Ж.-М. Абади. УФ-отверждение как способ получения декоративных покрытий на основе полиэфирных смол // Труды БГТУ. Сер. химии и технологии орган. в-в. – 2004. – Вып. XII. – С. 50–55.
4. Дроздова Д. А., Прокопчук Н. Р., Марк Ж.-М. Абади. Преимущества метода дифференциальной сканирующей фотокалориметрии в исследованиях фотохимических процессов // Материалы, технологии, инструменты. – 2003. – Т. 8. – № 2. – С. 88–92.