

УДК 541.147:667.6:684.59

## НОВЫЕ ФОТООТВЕРЖДАЕМЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ

Д. А. ДРОЗДОВА<sup>1</sup>, Н. Р. ПРОКОПЧУК<sup>1+</sup>, МАРК Ж. М. АБАДИ<sup>2</sup><sup>1</sup> Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13а, 220630 г. Минск, Беларусь.<sup>2</sup> Университет Монпелье II, лаборатория LEMP/MAO, 34095 Montpellier Cedex 5, France.

*Проведен сравнительный анализ комплекса эксплуатационных свойств фотоотверждаемых покрытий на основе ненасыщенных полиэфирных смол, модифицированных бифункциональными (мет)акриловыми олигомерами. Оценено влияние метода отверждения и природы сшивающего агента на скорость отверждения и свойства получаемых покрытий. Выработаны рекомендации по составлению рецептур УФ-отверждаемых покрытий с учетом условий эксплуатации и требований, предъявляемых к их конечным свойствам.*

### Введение

Среди требований, предъявляемых в настоящее время к лакокрасочным материалам (ЛКМ), особое место занимает требование по скорости их отверждения, являющимся узким местом в технологии нанесения покрытий. Длительность отверждения, значительно превышающая продолжительность нанесения лакового слоя, существенно снижает производительность и эффективность производственных процессов. В связи с этим исследования, направленные на разработку и создание быстроотверждаемых ЛКМ, относятся к ряду приоритетных в технологии получения полимерных покрытий. Определенные перспективы на этом направлении могут быть связаны с использованием фотохимических способов отверждения покрытий, получивших в настоящее время широкое распространение [1–4].

Говоря о преимуществах ЛКМ УФ-отверждения перед другими типами ЛКМ, помимо быстрой скорости отверждения и формирования защитно-декоративных свойств покрытия [5], следует дополнительно отметить отсутствие выделения растворителей в процессе сушки (что важно с точки зрения экологичности процесса), а также возможность использования термочувствительных подложек (пластмассы, дерево). К сожалению, УФ-лаки и краски отечественными производителями не выпускаются. Материалы зарубежных фирм имеют довольно высокую, а иногда явно завышенную стоимость, что ограничивает их применение. В этой связи актуальным является производство отечественных аналогов [6, 7].

### Цель работы

Разработать и исследовать фотополимеризующиеся композиции (ФПК) на основе ненасыщенных полиэфирных смол отечественного производства, в которых высокотоксичный и летучий растворитель – стирол, являющийся одновременно и сшивающим агентом, заменен на более безвредные, но не менее эффективные бифункциональные (мет)акрилаты различной молекулярной структуры. Для достижения поставленной задачи предстояло исследовать комплекс эксплуатационных свойств формируемых новых лакокрасочных покрытий (ЛКП) на основе ненасыщенных смол, модифицированных рядом акриловых моно- и олигомеров, а также оценить влияние метода отверждения и природы сшивающего агента на скорость отверждения и свойства получаемых покрытий.

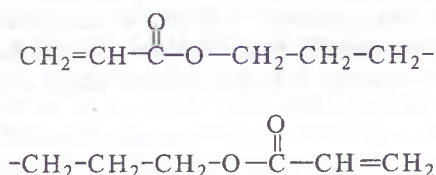
### Объекты исследования

В качестве объекта исследования нами был выбран полиэфирный лак ПЭ-246 (ТУ 6-10-791–79) производства ОАО Лакокраска (г. Лида), применяемый для получения высокоглянцевых покрытий при отделке деталей мебели, облицованных натуральным шпоном или материалами на основе пропитанных бумаг. В его состав в качестве мономера, играющего роль сшивающего агента и разбавителя, входит стирол (33%). Использование стирола в большинстве марок промышленных смол обусловлено его низкой стоимостью, хорошей совместимостью с полиэфирными, низкой вяз-

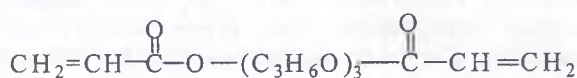
+ Автор, с которым следует вести переписку.

костью полученных растворов и высокими механическими и электрическими свойствами отвержденных продуктов. Однако высокая токсичность и летучесть стирола обуславливает поиск и замену его более эффективными сшивающими агентами, оказывающими меньшее воздействие на организм человека. Поэтому светочувствительные модифицирующие компоненты были подобраны с учетом их меньшей токсичности. Для сравнительного анализа свойств покрытий использовали как готовый продукт (т. е. в состав лака в качестве растворителя входил стирол), так и его полуфабрикат (основа смолы без стирола).

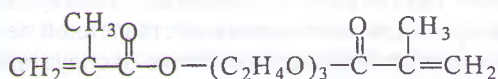
В качестве компонентов, заменяющих стирол и обеспечивающих высокую реакционную способность смол под действием УФ-света, были выбраны бифункциональные акрилаты и метакрилаты следующего строения:



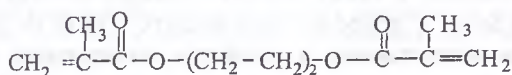
1,6-гександиолдиакрилат (ГДДА);



трипропиленгликольдиакрилат (ТПГДА);



триэтиленгликольдиметакрилат (ТЕГДМА);



диэтиленгликольдиметакрилат (ДЭГДМА).

Данные продукты вводились в смолу в количестве 20% и 30% (мас.). Введение меньшего количества акрилата было нецелесообразным, т. к. система обладала повышенной вязкостью и содержала включения нерастворенной смолы.

При выборе фотоинициатора (ФИ) руководствовались рядом критериев: активность, термостойкость, малая чувствительность к загрязнениям, способность не изменять цвет материалов и не окрашиваться при облучении, хорошая растворимость в данной системе и ее стабильность в процессе хранения в темноте [8]. В качестве инициатора УФ-отверждения композиций был взят новый инициатор радикального типа IRGACURE 1700 фирмы Ciba, представляющий собой смесь

двух инициаторов кетонного типа и наиболее отвечающий вышеизложенным требованиям. Инициатор вводили в систему в количестве 3 мас. %.

### Методики исследований

ФПК на основе лака ПЭ-246, модифицированного бифункциональными акрилатами, готовили простым смешением компонентов при температуре 45–50 °С. После добавления требуемого количества ФИ и выдержки композиций в течение 15 мин в стандартных условиях, из них отливались пленки толщиной 150–200 мкм. Облучение производили лампой ДРТ-230 на расстоянии 25 см.

Был подобран ряд методик, позволяющих комплексно изучать свойства покрытий, получаемых на основе модифицированного лака ПЭ-246. Для разработанных ФПК основные физико-механические и декоративные свойства исследовали по стандартным методикам согласно ГОСТ 4765–73 – определение прочности лакокрасочных покрытий при ударе, ГОСТ 6806–73 – определение эластичности полимерных покрытий при изгибе, ГОСТ 15140–78 – методы определения адгезии; ISO 2815 – определение твердости лакокрасочных покрытий (сопротивления вдавлению по Бухгольцу), ISO 1522–73 – определение относительной твердости лакокрасочных покрытий с помощью прибора маятникового 2124 ТМЛ. Для проверки сходимости результатов, а также в соответствии с требованиями ГОСТ, исследования проводились на подложках различной природы (металл, стекло, дерево).

Для определения водостойкости покрытий на древесине и металле использовалась методика [9], суть которой заключается в выдержке ЛКП в воде в течение заданного времени (в нашем случае – 240 ч) с последующим определением изменения внешнего вида и противокоррозионных свойств покрытия.

### Результаты и их обсуждение

*Сравнение скоростей отверждения.* Вначале был подобран оптимальный режим облучения предлагаемых ФПК, а затем проведено сравнение скоростей отверждения немодифицированного лака с различными типами иницирующей системы. Для этого готовили композиции с двумя типами отверждающих систем: «классической», т. е. с использованием пероксида метилэтилкетона (ПМЭК), активатора разложения нафтената кобальта (НК) и 3%-го раствора парафина в стироле (всплывающая добавка), и «фотохимической» с использованием 3 мас. % IRGACURE 1700. В качестве критерия завершения процесса использовался «метод отлипа» [9]. Сравнительные результаты по скоростям отверждения приведены в табл. 1.

При отверждении «классическим» способом, покрытия становились пригодным к использованию только через 24 ч, хотя визуально станови-

Таблица 1. Сравнение скоростей отверждения композиций на основе лака ПЭ-246

Иницирующая система	Способ и тип отверждения	Время высыхания, мин
Стирол + ПМЭК (2ч) + НК (1ч) + парафин (0,7ч)	Химический ( $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , воздух)	180
Стирол + ПМЭК (2ч) + НК (1ч) + парафин (0,7ч)	Термохимический ( $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ , воздух)	45
Стирол + ФИ (3ч) + парафин	Фотохимический (УФ-свет, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , воздух)	10

Таблица 2. Прочностные характеристики покрытий на основе лака ПЭ-246 (со стиролом), полученные различными способами отверждения

Тип иницирования	Твердость по Бухгольцу	Относительная твердость, отн. ед.	Стойкость к удару, кг·см	Адгезия к металлу, Н·см
Термохимическое	111	0,36	3	25
Фотохимическое	111	0,30	2	50

Таблица 3. Прочностные характеристики фотоотвержденных покрытий на основе лака ПЭ-246, модифицированного бифункциональными (мет)акрилатами (30 мас.%)

Модификатор	Твердость по Бухгольцу (сопротивление вдавлению)	Относительная твердость	Стойкость к удару, кг·см
ГДДА	57,1	0,10	12
ТПГДА	52,1	0,06	18
ДЭГДМА	67,6	0,08	8
ТЭГДМА	64,5	0,07	17

лись сухими уже через 3 ч. При помещении покрытия в термошкаф ( $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) время высыхания сокращалось до 45 мин. При использовании 3% ФИ окончательное фотохимическое отверждение покрытий той же толщины проходило за 10 мин. Данные результаты наглядно демонстрируют существенное сокращение времени сушки покрытий при переходе от термо- к фотоиницирующей технологии.

*Влияние способа отверждения на прочностные свойства ЛКП.* Представляло интерес сравнить, насколько метод отверждения и природа иницирующей системы влияют на показатели основных прочностных свойств формуемых покрытий, таких как адгезия, твердость и стойкость к удару на подложках различной природы (металл, дерево). Для исследований использовали полученные ранее композиции на основе лака ПЭ-246. Результаты сведены в табл. 2.

Из представленных данных видно, что покрытия обладают высокой твердостью и весьма низкой адгезией, однако существенных отличий в значениях для обоих типов покрытий не наблюдается. В обоих случаях следует отметить очень низкую ударную стойкость покрытий (разрушение происходит с высоты падения груза в 2–3 см) и их пониженную эластичность, что можно объяснить образованием жесткоцепной пространственной структуры в результате полимеризации стирола.

*Влияние природы сшивающего агента на свойства ЛКП.* В табл. 3 приведены данные по исследованию важнейших технологических и физико-механических свойств ЛКП на основе лака ПЭ-246, в которых стирол заменен на бифункциональные (мет)акрилаты, и отвержденных под действием УФ-света.

При сравнении данных табл. 2 и 3 видно, что при переходе от стирола к диакрилатам поверхно-

стная твердость покрытий снижается в среднем на 40–50%. Отметим при этом, что показатель твердости выше для тех композиций, в которых модифицирующий бифункциональный агент имеет более короткий алкильный фрагмент между двойными связями. Так, у ГДДА твердость выше на 9%, чем у ТПГДА, а у ДЭГДМА выше, чем у ТЭГДМА на 5%, т. е. чем менее подвижна молекула сшивающего мономера, тем более жесткая сетка образуется в ходе полимеризации, тем выше твердость полимерного покрытия. При наличии стирола жесткость трехмерной сетки максимальна, т. к. составное звено макромолекулы имеет наименьший размер, оно прочно сопряжено с соседними звеньями, и, следовательно, в полистирольных молекулах, поперечно соединяющих макромолекулы смолы, возможности для обеспечения гибкости нет. Это и объясняет повышенную твердость покрытий при наличии стирола.

Тем не менее, несмотря на то, что показатели твердости у модифицированных бифункциональными акрилатами покрытий невелики, отверждение в них прошло полностью. Они имеют повышенную ударную стойкость и адгезию, что видно из табл. 4 и 5.

Анализ данных табл. 4 показывает, что при УФ-отверждении покрытия имеют адгезию, в два и более раз превышающую адгезию термоотвержденных образцов к обоим типам субстратов. Бифункциональные сшивающие агенты повышают адгезионную прочность в 1,5–2,5 раза по сравнению со стирольными аналогами, причем такая тенденция наблюдается как для металлических, так и для деревянных подложек. Это, по нашему мнению, объясняется тем, что возникающие в ходе фотосополимеризации свободные полярные карбонильные и карбоксильные группы в макромолекулах, а также незначительная доля остаточ-

Таблица 4. Адгезионная прочность фотоотвержденных покрытий на основе лака ПЭ-246

Сшивающий агент и тип инициирования	Адгезия к металлу*, см (не более)	Адгезия к древесине, Н·см
Стирол + ПМЭК + НК + парафин (термохимическое)	2,5	100
Стирол + 3% IRGACURE 1700 + парафин (фотохимическое)	5,1	205
ГДДА + 3% IRGACURE 1700	8,5	158
ТПГДА + 3% IRGACURE 1700	5,5	204
ТЭГДМА + 3% IRGACURE 1700	9,0	153
ДЭГДМА + 3% IRGACURE 1700	6,0	153

Примечание: \* – адгезию к этому типу подложки определяли по методу решетчатых надрезов с обратным ударом согласно методике ГОСТ 15140–78.

Таблица 5. Эластичность фотоотвержденных покрытий на основе лака ПЭ-246

Сшивающий агент и тип инициирования	Радиус изгиба, мм (не более)
Стирол + ПМЭК + НК + парафин (термохимическое)	9,0
Стирол + 3% IRGACURE 1700 + парафин (фотохимическое)	10,2
ГДДА + 3% IRGACURE 1700	5,0
ТПГДА + 3% IRGACURE 1700	1,5
ТЭГДМА + 3% IRGACURE 1700	2,0
ДЭГДМА + 3% IRGACURE 1700	8,0

ных двойных связей выступают в качестве активных центров, взаимодействующих с ионами и молекулами на поверхности подложек, что приводит к образованию дополнительных связей между полимерным покрытием и материалом подложки.

Из табл. 5 видно, что покрытия, полученные с использованием в качестве сшивающих агентов ди(мет)акрилатов, имеют более высокую эластичность, что объясняется особенностями строения используемых модификаторов: увеличение алкильного фрагмента между двойными связями ведет к увеличению подвижности сегментов и гибкости молекулы в целом, а, следовательно, покрытия менее жесткие и более эластичные, чем в случае со стиролом. Следует отметить, что наибольшая эластичность ( $R_{\text{изгиба}} = 1,5$  и  $2$  мм) присуща покрытиям, в которых модифицирующий диакрилат имеет наиболее длинный алкильный фрагмент, и содержит кроме этого «шарнирные связи» типа  $-C-O-C-$ , характеризующиеся пониженным потенциальным барьером вращения, что и обеспечивает высокий уровень молекулярной подвижности.

Анализируя полученные результаты и формулируя на их основе рекомендации по составлению рецептур фотоотверждаемых ЛКП на основе НПЭФ-смол отечественного производства, следует учитывать, прежде всего, назначение покрытий и требования, предъявляемые к их конечным эксплуатационным свойствам. Так, при получении декоративных покрытий с повышенной эластичностью лучше использовать «длинноцепные» ди(мет)акрилаты – ТПГДА и ТЭГДМА. Если покрытия должны сочетать высокую ударостойкость и адгезию, но при этом допускается их понижен-

ная твердость, в этом случае наиболее оптимальным модификатором является трипропиленгликольдиакрилат. Если к покрытиям предъявляются высокие требования по поверхностной твердости при невысокой эластичности, в этом случае лучше использовать смесь мономеров стирол:диакрилат в соотношении от 1:2 до 1:5.

## Выводы

Проведенный сравнительный анализ эксплуатационных свойств покрытий на основе ненасыщенного полиэфирного лака ПЭ-246 показал, что использование в качестве модифицирующих добавок диакрилатов и диметакрилатов делает возможным отверждение смолы УФ-светом в присутствии фотоинициаторов радикального типа. При этом эксплуатационные свойства получаемых покрытий не только не ухудшаются, а в ряде случаев превосходят свойства покрытий, полученных с использованием классического термического отверждения. Так, полиэфирные покрытия, модифицированные бифункциональными (мет)акрилатами и отвержденные УФ-светом, характеризуются высокой адгезией к дереву и металлу, а также высокой эластичностью, в 5–10 раз превосходящей термоотвержденные стирольные композиции. Учитывая высокую скорость процесса УФ-отверждения покрытий, в десятки раз превышающую скорость промышленно используемых методов, можно говорить о явных преимуществах данного метода и его перспективности.

## Литература

- Белик А. К. Отверждение полиэфирных покрытий фотохимическим способом // Обз. инф. М.: ВНИИПИЭОУПИИ (1970)
- Гербер В. Д. Перспективы развития лакокрасочных материалов и технологий для отделки древесины // Обз. инф. М.: 000 «Лигнахим» (2002)
- Harris Sid. Расширение применения окрасочных систем УФ-отверждения снижает интерес к обычным краскам // Polym. Paint. Color. J., 190 (2000), № 4433, 48–52
- VOC-Richtlinie begünstigt UV-Harse // Galvanotechnik, 92 (2001), № 11, 3056
- Маслюк А. Ф., Храновский В. А. Фотохимия полимеризационноспособных олигомеров. Киев: Наукова думка (1989)

6. Токманцев Д. Некоторые аспекты УФ-отверждения лаков и красок // Флексо Плюс, 6 (1998), № 4
7. Новоселова И. В. Современные ЛКМ для отделки древесины и изделий из древесных материалов // Снабженец (2003), № 40, 168–173
8. Pappas S. P. UV-curing: Science and technology // Technology Marketing Corp., Norwalk, 1 (1985), 29–35
9. Карякина М. И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия (1977)

---

Drozdova D. A., Prokopchuk N. P., and Mark J. M. Abady  
**New photocured coatings based on unsaturated polyester resins.**

A comparative analysis has been performed for a set of service characteristics of photocured coatings based on unsaturated polyester resins modified by bifunctional methacrylate oligomers. The effect of the method of curing and nature of the cross-linking agent upon the curing rate and properties of the coatings obtained has been evaluated. Recommendations on compositions of UV-cured coatings are given with account of operating conditions and requirements on the ready product.

*Поступила в редакцию 15.01.2004.*

© Д. А. Дроздова, Н. Р. Прокопчук, Марк Ж. М. Абади, 2004.