

Д.А. Дроздова, ассистент; Н.Р. Прокопчук, профессор;
И.К. Лещинская, инженер; Марк Ж.-М. Абади, профессор

УФ-ОТВЕРЖДЕНИЕ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕКОРАТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ

The comparative analysis of technologic properties of UV-cured decorative coating formed by the unsaturated polyesters resins modified by the bifunctional (meth)acrylic oligomers was accomplished. The influence of cure method and cross-linking agent's nature on the process's rate and properties of coating was estimated. Consideration the service conditions of new UV-cured coating and the desires presenting to her final properties we make a recommendations for the compounding's formation.

Среди требований, предъявляемых в настоящее время к лакокрасочным материалам (ЛКМ), особое место уделяется требованию интенсификации стадии их отверждения, являющейся узким местом в технологии нанесения покрытий: ее продолжительность, значительно превышающая продолжительность нанесения лакового слоя, сильно тормозит комплексную механизацию производственных процессов. Поэтому исследования, направленные на разработку и создание быстроотверждаемых ЛКМ, относятся к разряду приоритетных в технологии получения полимерных покрытий. В этой связи нарастающая тенденция использования фотохимического способа отверждения покрытий, наблюдающаяся в настоящее время на мировом рынке производства ЛКМ, вполне объяснима [1–3].

Основная особенность фотохимических реакций, определяющая интенсификацию процесса формирования покрытий, – ее селективность, обуславливающая специфику структурообразования и являющаяся основной причиной, препятствующей агрегации структурных элементов и способствующей формированию покрытий с однородной упорядоченной структурой.

Говоря о преимуществах ЛКМ УФ-отверждения перед другими типами ЛКМ, имеют в виду, прежде всего, быструю скорость отверждения и формирования защитно-декоративных свойств покрытия, меньшую энергоемкость процесса и его высокий КПД, что положительно сказывается на экономических показателях. Следует также отметить отсутствие выделения растворителей в процессе сушки (что важно с точки зрения экологичности процесса), а также возможность использования термочувствительных подложек (пластмасы, дерево). Кроме того, установки УФ-сушки компактны в сравнении с системой термосушки. Применяя различные излучатели ультрафиолетового света, можно достичь отверждения покрытий за 0,5–5 мин, причем сразу же после отверждения лаковое покрытие можно подвергнуть облагораживанию.

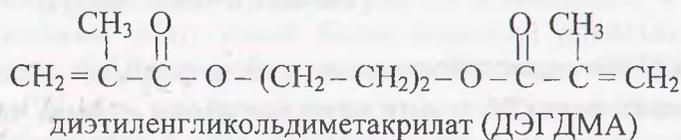
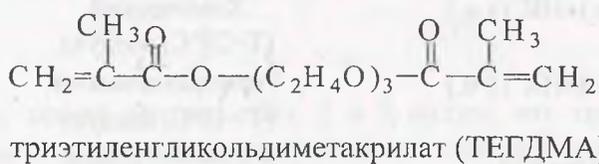
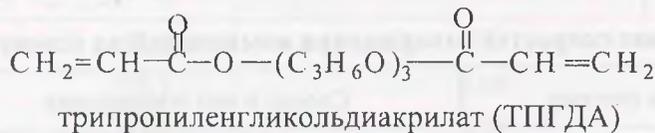
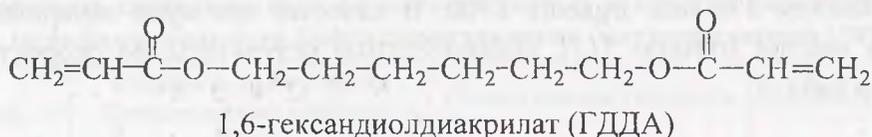
К сожалению, УФ-лаки и краски отечественными производителями не выпускаются. Материалы зарубежных фирм имеют довольно высокую, а иногда явно завышенную стоимость, что ограничивает их применение. В этой связи актуальным является производство отечественных аналогов [4, 5].

Настоящие исследования являются продолжением цикла работ по созданию фотоотверждаемых лакокрасочных покрытий (ЛКП) на основе ненасыщенных полиэфирных смол отечественного производства, используемых в деревообработке, в которых токсичный и сильнолетучий растворитель стирол, являющийся одновременно и сшивающим агентом, заменен на более безвредные, но не менее эффективные бифункциональные акрилаты и метакрилаты различной молекулярной структуры [6]. Цель настоящей работы – разработать и исследовать фотополимеризующиеся композиции (ФПК), сравнить, насколько метод отверждения и природа сшивающего агента влияют на свойства получаемых покрытий и на скорость отверждения. Для достижения поставленной задачи предстояло исследовать комплекс эксплуатацион-

ных свойств формуемых новых 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.

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 полиэфирами, низкой вязкостью полученных растворов и высокими механическими и электрическими свойствами отвержденных продуктов. Однако высокие токсичность и летучесть стирола обуславливают поиск и замену его более эффективными сшивающими агентами, оказывающими меньшее воздействие на организм человека. Поэтому светочувствительные модифицирующие компоненты мы старались подбирать с учетом их меньшей летучести и токсичности. В настоящих исследованиях для сравнительного анализа свойств покрытий мы 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, мы выбрали бифункциональные акрилаты и метакрилаты следующего строения:



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 фтоинициатора (ФИ) мы 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 [7]. В настоящих исследованиях в качестве инициатора УФ-отверждения композиций мы использовали новый инициатор радикального типа IRGACURE 1700 фирмы Ciba, представляющий собой смесь двух ини-

циаторов кетонного типа и наиболее отвечающий вышеизложенным требованиям [8]. Инициатор вводили в систему в количестве 3% мас. Введение большего количества его в систему представлялось нецелесообразным, т. к. с повышением концентрации ФИ реакция идет преимущественно на поверхности в ущерб более глубоким слоям.

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

Для разработанных ФПК нами был подобран ряд методик, позволяющих комплексно изучать их основные физико-механические и декоративные свойства, такие, как адгезия, твердость, стойкость к удару на подложках, эластичность, водостойкость, яркость [9–14]. Для проверки сходимости результатов, а также в соответствии с требованиями ГОСТ, исследования проводились на подложках различной природы (металл, стекло, дерево).

Сравнение скоростей отверждения. вначале мы выбрали наиболее оптимальный режим облучения предлагаемых фпк, а затем провели сравнение скоростей отверждения немодифицированного лака с различным типом 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 завершенности процесса применялся «метод отлипа» [15]. сравнительные результаты по скоростям отверждения приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнение скоростей отверждения композиций на основе лака ПЭ-246

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

При отверждении «классическим» способом покрытия становились пригодными к использованию только через 24 ч, хотя визуально были сухими через 3 ч. При ускорении процесса путем помещения покрытия в термошкаф при температуре 45°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 системе.

Влияние способа отверждения на прочностные свойства ЛКП. Далее представляло интерес сравнить, насколько метод отверждения и природа иницирующей системы влияют на такие технологические свойства формируемых покрытий, 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 приведены 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.

Таблица 2

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

Тип инициирования	Твердость по Бухгольцу	Относительная твердость, отн. ед.	Стойкость к удару, кг·м	Адгезия к металлу, кг·см
Термохимическое	111	0,36	0,03	2,5
Фотохимическое	111	0,30	0,02	5,0

Влияние природы сшивающего агента на свойства ЛКП. В табл. 3 представлены 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.

Таблица 3

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

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

Сравнивая между собой данные табл. 2 и 3, видим, что при переходе от стирола к диакрилатам поверхностная 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. В случае со стиролом 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, предпосылок для развития гибкости нет. Этот факт и объясняет повышенную твердость покрытий со стиролом.

Тем не менее, несмотря на то, что показатели твердости у модифицированных бифункциональными акрилатами покрытий невелики, отверждение в них прошло полностью, и на ощупь покрытия ничем не отличались от прототипов. Более того, они имеют повышенную ударную стойкость, адгезию и эластичность, что видно из табл. 4 и 5.

Анализ данных табл. 4 показывает, что при УФ-отверждении покрытия имеют адгезию, в два раза превышающую адгезию термоотвержденных образцов к обоим типам суб-

стратов. 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 остаточных 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.

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, кг·см ²
Стирол + ПМЭК + НК + парафин (термохимическое)	2,5	10,0
Стирол + 3% IRGACURE 1700 + парафин (фотохимическое)	5,1	20,5
ГДДА + 3% IRGACURE 1700	8,5	15,8
ТПГДА + 3% IRGACURE 1700	5,5	20,4
ТЭГДМА + 3% IRGACURE 1700	9,0	15,3
ДЭГДМА + 3% IRGACURE 1700	6,0	15,3

Повышенная эластичность покрытий (табл. 5), полученных с использованием в качестве сшивающих агентов ди(мет)акрилатов, 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. Необходимо 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 того, «шарнирные связи» типа $-C-O-C-$, характеризующиеся пониженным потенциальным барьером вращения, что и обеспечивает высокий уровень молекулярной подвижности.

Таблица 5

Эластичность фотоотвержденных покрытий на основе лака ПЭ-246

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

Таким образом, 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 таковые для 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 в промышленности лакокрасочных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гербер В.Д. Перспективы развития лакокрасочных материалов и технологий для отделки древесины // Обзор. инф. – М.: ООО «Лигнахим», 2002. – 58 с.
2. Harris Sid. Расширение применения окрасочных систем УФ-отверждения снижает интерес к обычным краскам // Polym. Paint. Color. J. – 2000. – V. 190. – № 4433. – P. 48–52.
3. VOC-Richtlinie begünstigt UV-Harse // Galvanotechnik. – 2001. – V. 92. – № 11. – P. 3056–3060.
4. Токманцев Д. Некоторые аспекты УФ-отверждения лаков и красок // Флексо Плюс. – 1998. – № 4. – С. 16.
5. Новоселова И.В. Современные ЛКМ для отделки древесины и изделий из древесных материалов // Снабженец. – 2003. – № 40. – С. 168–173.
6. Дроздова Д.А., Прокопчук Н.Р. Исследование фотоотверждаемых композиций на основе ненасыщенных полиэфирных смол // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: Материалы МНТК / БГТУ. – Минск, 2003.
7. Pappas S.P. UV-curing: Science and technology // Technology Marketing Corp. Norwalk. – 1985. – 1. – P. 29–35.
8. Дроздова Д.А., Прокопчук Н.Р., Марк Ж.-М. Абади. Применение бифункциональных акрилатов в фотоотверждаемых композициях // Весці НАНБ. Сер. хим. наук. В печати (принята в 2003 г.).
9. ГОСТ 896-69. Определение яркости лакокрасочных покрытий.
10. ГОСТ 4765-73. Определение прочности лакокрасочных покрытий при ударе.
11. ГОСТ 6806-73. Определение эластичности полимерных покрытий при изгибе.
12. ГОСТ 15140-78. Методы определения адгезии.
13. ISO 2815. Определение твердости лакокрасочных покрытий (сопротивления вдавливанию по Бухгольцу).
14. ISO 4624. Определение адгезии лакокрасочных покрытий методом отрыва.
15. Карякина М. И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. – М.: Химия, 1977. – 239 с.