

УДК 667

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ПОЛЯРНЫХ И НЕПОЛЯРНЫХ ГРУПП В МОНОМЕРАХ НА СВОЙСТВА УФ-ОТВЕРЖДАЕМОГО ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ

д.т.н., проф. О. Э. Бабкин¹, А. В. Жданова^{1,2}¹ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения»²ООО «ХолоГрэйт»

ВВЕДЕНИЕ

В современных промышленных процессах для нанесения покрытий все большее распространение получают радиационно-отверждаемые полимерные системы, в частности иницируемые УФ-излучением.

Фотополимеризующиеся композиции (ФПК), как правило, представляют собой многокомпонентную смесь из олигомеров, реактивных мономеров, фотоинициаторов (ФИ) и функциональных добавок (пеногасители, агенты розлива, наполнители и т.д.). В зависимости от выбора природы составляющих и их соотношений в рецептуре можно направленно регулировать свойства композиций и получаемых покрытий для конкретных технических задач.

Важную роль в формировании покрытия играют такие свойства, как гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ), когезия и адгезия, межфазная энергия границы «твердое тело–жидкость», смачивание, растекание.

Понятие ГЛБ чаще всего используется для характеристики поверхностно-активных веществ и области их применения. Используется ГЛБ и для количественной характеристики соотношений гидрофильных и липофильных свойств молекул. Существует множество методов расчета величин ГЛБ. Наиболее распространены методы Гриффина (1949 г.) и Дэвиса (1963 г.). Но до сих пор не существует полноценной теории, позволяющей определить значение ГЛБ, исходя из строения молекулы или физико-химических свойств вещества.

Цель данной работы — изучить влияние природы реактивного мономера на свойства ФПК и готового

Таблица 1. Рецептура модельных композиций № 1

Олигомер	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
	Эпоксикакрилат ($f = 2$, $MM = 550$ г/моль)				
Соотношение мономеров (ГЭМА/ЦГМА)	100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
Фотоинициаторы	2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид (1,5 масс. %); 1-гидроксициклогексил-фенил-кетон (6 масс. %)				

Таблица 2. Характеристики мономеров для рецептуры № 1

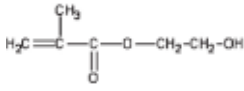
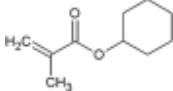
Характеристика	Мономер	
	ГЭМА	ЦГМА
Химическое название	Гидроксиэтилметакрилат	Циклогексилметакрилат
Структурная формула		
Функциональность, $-C=C-$	1	1
ММ, г/моль	130,1	168,2
$T_{\text{стекл}}$, °C (мономер)	55–57	92–110

Таблица 3. Характеристики фотоинициаторов

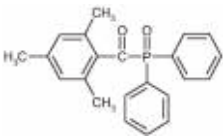
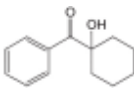
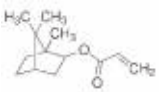
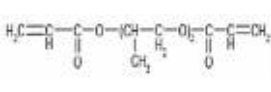
Химическое название	2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид	1-гидроксициклогексил-фенил-кетон
Структурная формула		
Пики поглощения в УФ и видимой областях спектра в метаноле, нм	262, 302, 393	246, 280, 333

Таблица 4. Рецептура модельных композиций № 2

	№ 1	№ 2	№ 3
Соотношение мономеров (ИБОА/ДПГДА)	1:2	1:1	2:1
Фотоинициаторы	2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид (1,5 масс. %); 1-гидроксициклогексил-фенил-кетон (6 масс. %)		

Таблица 5. Характеристики мономеров для рецептуры № 2

Характеристика	Мономер	
	ИБОА	ЦГМА
Химическое название	Изоборнилакрилат	Дипропиленгликольдиакрилат
Структурная формула		
Функциональность, $-C=C-$	1	2
ММ, г/моль	208	250
$T_{\text{стекл}}$, °C (мономер)	88–94	102–104

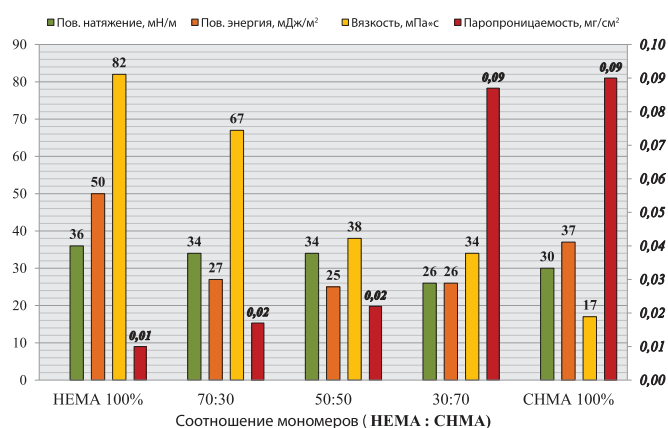


Рис. 1. Результаты испытаний фотополимерной композиции рецептуры № 1

покрытия на ее основе, а именно влияние таких параметров мономера, как функциональность, температура стеклования его гомополимера, полярность/неполярность (гидрофильность/гидрофобность), а также влияние количественного мономерного состава и соотношения различных мономеров между собой на свойства ФПК и готового покрытия.

ОПИСАНИЕ ИССЛЕДУЕМЫХ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ

Для того чтобы правильно подобрать компоненты в ФПК, нужно ясно представлять функции, выполняемые покрытиями, и владеть информацией о свойствах и характеристиках субстратов (химическая природа, эластичность, жесткость, область применения и т.д.). Важно не только подобрать олигомер, обеспечивающий требуемые физико-механические свойства пленки [1], но и правильно подобрать мономеры, ФИ и т.д. В зависимости от того, в каком соотношении они будут взаимодействовать между собой, будут меняться свойства ФПК, а следовательно, и свойства готового материала.

Для проведения экспериментов были приготовлены модельные композиции, отличающиеся только соотношением мономеров. Рецепт композиции № 1 представлена в таблице 1.

В качестве олигомера использовали эпоксиакрилат как наиболее распространенный олигомер, использующийся в технологии создания защитных покрытий. Олигомер и мономеры вводили в соотношении по молям 1:1.

В таблицах 2 и 3 приведены характеристики мономеров, используемых в рецептуре: гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА) и циклогексилметакрилат (ЦГМА). Главное их отличие друг от друга, которое и стало решающим при выборе мономеров, заключается в наличии функциональных групп у остатка спирта: ОН-группа у ГЭМА и циклогексил у ЦГМА.

Температуры стеклования у продуктов полимеризации ЦГМА и ГЭМА тоже различаются в силу их строения, поэтому они отличаются по физико-механическим свойствам.

В рецептуру были введены два фотоинициатора: 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид и 1-гидроксициклогексилфенилкетон. Оба ФИ относятся к

типу I, т.е. радикалы образуются при гомолитическом расщеплении связей. За счет образования высокоактивного фосфорцентрированного радикала 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид поглощает УФ в более длинноволновом диапазоне, поэтому он более эффективно работает в толщине слоя, а 1-гидроксициклогексилфенилкетон поглощает УФ в коротковолновом диапазоне и в большей степени работает на поверхности. Такой подбор ФИ подходит для формирования покрытий в различном диапазоне толщин [2, 3].

Помимо приведенной выше рецептуры с монофункциональными мономерами ЦГМА и ГЭМА были изготовлены и изучены составы с мономерами разной функциональности: с изоборнилакрилатом (ИБОА) и дипропиленгликольдиакрилатом (ДПГДА). Состав композиций этого модельного ряда (рецептура № 2) представлен в таблице 4, а в таблице 5 приведены характеристики данных мономеров. ФИ в систему вводили те же, что и в первом случае. В составе этих рецептур олигомер не использовали, так как можно было получить свободные пленки на основе мономеров.

ИБОА монофункциональный реактивный мономер — 4,7,7-триметил-3-бицикло [2.2.1] гептан-ил) проп-2-еновой кислоты (экзо-1,7,7-триметилбицикло[2,2,1] гептан-2-ил акрилат. Его жесткая бициклическая мостиковая структура приводит к увеличению температуры стеклования образуемых полимеров, а углеводородный радикал в структуре этого мономера — бицикло[2,2,1] гептан — придает ему гидрофобные свойства.

ДПГДА — дифункциональный мономер с линейной структурой, сложный эфир акриловой кислоты. Он обладает слабо выраженными гидрофобными свойствами и хорошей реакционной способностью, а также он увеличивает адгезию покрытия к подложке [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Испытания ФПК и полученных на их основе пленок с различным гидрофильно-гидрофобным балансом были проведены следующими методами:

- измерение динамической вязкости на ротационном вискозиметре «Реотест-2» по ГОСТ 1929–87;
- определение поверхностного натяжения жидкой ФПК методом отрыва кольца на тензиометре дю Нуи по ГОСТ 20216–74;
- определение поверхностной энергии отвержденного материала по краевому углу смачивания. В методике использовались две жидкости различной полярности: вода и глицерин (для расчета дисперсионной и полярной составляющей поверхностной энергии твердого полимера). Значения поверхностной энергии рассчитывали по уравнению Оуэнса–Вендта–Кабли [5];
- определение паропроницаемости [6].

На рис. 1 представлены результаты испытаний композиций с различным содержанием гидрофильной и гидрофобной компонент, приготовленных по рецептуре № 1.

По результатам измерения поверхностного натяжения жидкой ФПК рецептуры № 1 можно сказать, что с

увеличением количества ЦГМА оно снижается. Это связано с ориентацией к поверхности раздела неполярных участков молекул (циклогексила) в жидкой ФПК. Наименьшее значение поверхностного натяжения наблюдается у образца с преобладанием гидрофобного компонента в смеси (30:70), а не с его 100%-ным содержанием.

После облучения ФПК ртутной лампой в процессе радикальной полимеризации образуется сшитый полимер. В зависимости от того, какие компоненты и в каком соотношении изначально входили в состав ФПК, изменяется поверхностная энергия отвержденного материала. По полученным значениям поверхностной энергии отвержденных ФПК видно, что даже при небольшом добавлении гидрофобного компонента в систему она уменьшается. Причем пленки, полученные путем сополимеризации двух мономеров (ЦГМА и ГЭМА), значительно более гидрофобные, нежели пленки с 100%-ным гидрофобным мономером. Вероятно, это связано со строением сшитого сополимера. Его структура более упорядочена по сравнению с полимером, полученным на основе 100%-ного гидрофобного мономера из-за наличия водородных связей между гидроксильными группами полярного мономера, которые находятся в объеме полимера, а гидрофобные хвосты — у поверхности. Иными словами, в такой ситуации гидрофобные группы (циклогексил) вынуждены ориентироваться к поверхности, поскольку полярные ОН-группы образуют водородные связи, снижая энергию системы у поверхности. В 100%-ном ЦГМА циклогексил в полимере распределен равномерно и в объеме, и у поверхности, поскольку между молекулами не происходит никаких взаимодействий, и водородные связи в объеме полимера не образуются.

Значения динамической вязкости с уменьшением в составе ГЭМА резко снижаются, несмотря на то что молекулярная масса и температура стеклования преобладающего мономера (ЦГМА) больше. Скорее всего, это связано с тем, что снижается количество полярных групп в системе. А вот количество неполярных групп, представленных крупными углеводородными радикалами циклической структуры, увеличивается, что способствует повышению вязкости системы.

Значения паропрооницаемости увеличиваются в данном ряду. Это можно объяснить особенностью строения ЦГМА, в структуре которого присутствует большой циклический углеводородный радикал, что делает структуру сшитого полимера более рыхлой, увеличивая способность материала пропускать влагу.

На рис. 2 приведены результаты исследований ФПК, приготовленных по рецептуре № 2, с мономерами различной функциональности (ИБОА и ДПГДА).

На представленной гистограмме видно, что с увеличением массовой доли ДПГДА в составе динамическая вязкость незначительно возрастает. Это, скорее всего, связано с увеличением молекулярной массы преобладающего мономера, поскольку оба мономера являются неполярными и водородных связей не образуют. Также одним из параметров, влияющих на это изменение, может быть температура стеклования, которая теоретически увеличивается с добавлением ДПГДА (см. характери-

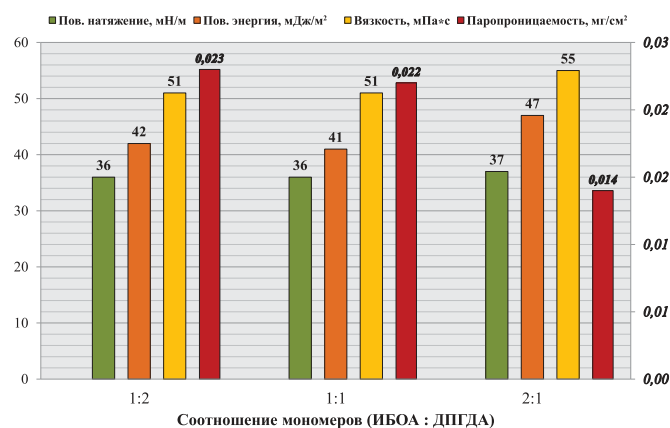


Рис. 2. Результаты испытаний фотополимерной композиции рецептуры № 2

ки мономеров в табл. 5).

Поверхностное натяжение жидкой ФПК также изменяется незначительно: немного увеличивается с добавлением в систему ДПГДА. Учитывая невысокую точность метода измерения можно считать полученные значения одинаковыми.

Поверхностная энергия сшитого полимера увеличивается с преобладанием в системе ДПГДА, что, скорее всего, связано с концентрацией кислородных группировок у поверхности. Поэтому покрытие с высоким содержанием ДПГДА в большей степени обладает гидрофильными свойствами и, соответственно, будет лучше смачиваться.

Значения паропрооницаемости в данном ряду снижаются, поскольку в сшитом полимере уменьшается количество бициклических мостиковых структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

От выбора реактивного мономера зависят многие характеристики ФПК и покрытий на их основе: эластичность, твердость, реакционная способность, поверхностное натяжение, вязкость, растекаемость. Ключевую роль играет строение мономера и его функциональность, т.е. количество полимеризационноспособных групп на молекулу вещества и наличие заместителей с различной полярностью.

Гидрофильно-гидрофобный баланс в композиции определяет значения поверхностного натяжения, которое в свою очередь влияет на такие свойства, как растекаемость, смачиваемость и адгезионная прочность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wicks Z.W.Jr., Jones F.N., Pappas S.P., consultant Wicks D.A. Organic coatings: science and technology. — 2007. — 722 p.
- Сусоров И.А., Бабкин О.Э. Анализ закономерностей синтеза олигомерных и высокомолекулярных соединений методом цепной полимеризации: монография. — СПб: СПбГИК, 2015. — 238 с.
- Бабкин О.Э., Бабакина Л.А., Ильина В.В. Идущие на смену. УФ-отверждаемые покрытия // Промышленные покрытия. — 2014. — № 11–12. — С. 70–75.
- Glöckner P., Jung T., Struck S., Studer K. Radiation Curing: Coatings and Printing Inks; Technical Basics, Applications and Trouble Shooting. — Hannover: Vincentz Network GmbH & Co KG, 2008. — 172 с.
- Пугачевич П.П., Бегларов Э.М., Лавыгин И.А. Поверхностные явления в полимерах. — М.: Химия, 1982. — 200 с.
- Карякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. — М.: Химия, 1988. — 272 с.