

УДК 667.6

РЕЦЕПТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОЗДАНИЯ LED-ОТВЕРЖДАЕМЫХ КОМПОЗИЦИЙ

проф., д.т.н. О.Э. Бабкин¹, к.т.н. Л.А. Бабкина¹, А.В. Арабей¹, И. Биркс²¹Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения²Kinetics Nail Systems Ltd., Latvia, Riga

Технология УФ-отверждения лакокрасочных материалов (ЛКМ) уже давно зарекомендовала себя как одна из самых быстрых, экологически чистых, экономичных и эффективных методов получения покрытий. При росте требований повышения производительности за счет высокой скорости отверждения необходимо учитывать целый ряд взаимосвязанных факторов: тип источника излучения, рецептуру композиции, тип подложки.

Высокое качество пленки достигается за счет компонентов, входящих в состав фотополимеризующейся композиции (ФПК): олигомеров, активных разбавителей, фотоинициаторов, добавок (реологических и поверхностных) и вспомогательных (в том числе матирующих). Расширить и сделать более эффективными ФПК позволило, в частности, привлечение новых видов олигомеров: алифатических уретанакрилатов, ненасыщенных полиэфиров, эпоксиакрилатов и т.д., — которые отвечают предъявляемым требованиям по комплексу эксплуатационных показателей. Расширить ассортимент композиций такого назначения можно при наличии большого количества новых мономеров — активных разбавителей. Известно, что монофункциональные мономеры в композиции (циклогексилметакрилат, гидроксипропилметакрилат, метилметакрилат) обладают достаточной активностью в реакциях фотополимеризации и в сочетании с трехфункциональными мономерами, например с пропоксилированным триметилпропантриакрилатом, позволяют получать полимерные пленки высо-

кой плотности и с высокими физико-механическими характеристиками [1].

Важным технологическим показателем процесса УФ-отверждения является скорость полимеризации, которая зависит от нескольких факторов [2]:

- от олигомер-мономерного состава композиции, поскольку каждый мономер (олигомер) отверждается с различной скоростью, что связано с его реакционной способностью;
- от толщины слоя получаемого покрытия: чем толще слой, тем больше время его экспозиции под UV-облучением;
- от количества световой энергии, приходящейся на единицу поверхности покрытия: до определенного момента скорость отверждения растет с увеличением количества энергии, приходящейся на единицу поверхности;
- от спектра источника излучения;
- от спектра поглощения фотоинициатора (сенсibilизатора) [3].

В ФПК ключевую роль играет фотоинициатор, так как одним из основных параметров УФ-отверждаемых композиций является область ее максимальной спектральной чувствительности, которая должна совпадать с наиболее интенсивными линиями УФ-спектра источника излучения. Фотоинициаторы, поглощая УФ-излучение, разлагаются на свободные радикалы, необходимые для запуска процесса полимеризации.

Таблица 1. Сравнение характеристик ртутных и светодиодных источников излучения

Свойство	Светодиодные лампы	Ртутные лампы
Спектральный диапазон	Узкий (395–410 нм)	Широкий (200–440 нм)
Эффективность	99%	30% UV-излучение 40% видимый свет 30% нагреваемость
Размеры	Компактные	Громоздкие
Срок службы, тыс. ч	20–50	1–2
Потребляемая энергия, Вт/ч	1 (на 1 светодиод)	50–400
Обслуживание	Не требует	Замена ламп
Экологичность	Нет ртути Не регенерирует озон	Ртуть Регенерирует озон
Нагреваемость рабочей поверхности	Незначительное	Значительное

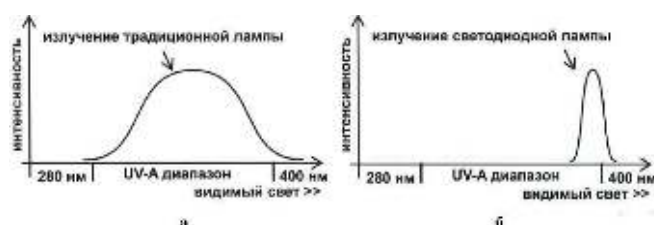


Рис. 1. Спектры излучения традиционной ртутной (а) и светодиодной (б) ламп

Проведенный анализ светотехнических характеристик распространенных УФ-источников излучения, в которых для отверждения используют ртутный излучатель высокого давления со спектром от 254 до 456 нм (рис. 1), выявил ряд его недостатков: низкий КПД, нагревание поверхности, экологическая небезопасность. УФ-диапазон света таких источников излучения делится на три области (рис. 2): UVA (315–280 нм), UVB (400–315 нм), UVC (280–100 нм — это опасная часть диапазона, она разрушает ДНК организма и при длительном воздействии на человека может привести к раку кожи) [4].

В последние годы в различных областях науки и промышленности ведутся активные исследования,

направленные на создание ресурсо- и энергосберегающих экологически безопасных технологий. В связи с этим все более популярным становится применение светодиодных (LED) УФ-излучателей. Большая длина волны излучения обеспечивает лучшее проникновение в слой покрытия и, следовательно, быстрое отверждение слоя по всему объему. Скорость отверждения покрытий (в том числе пигментированных) с помощью LED-излучателей в несколько раз выше, чем при использовании традиционных источников УФ-излучения.

Сравнительная характеристика люминесцентных и светодиодных источников излучения приведена в таблице 1.

Работа светодиодного источника основана на возникновении светового излучения при прохождении электрического тока через р-п-переход. Цвет свечения (длина волны максимума спектра излучения) определяется типом используемых полупроводниковых материалов, образующих р-п-переход.

К недостаткам LED-источников можно отнести нагревание мощных светодиодов в процессе работы, что приводит к перегреву светодиода, снижая интенсивность излучения света и, соответственно, скорость протекания реакции полимеризации. Поэтому для достижения высокой мощности излучателя необходима установка системы охлаждения, которая бы эффективно охлаждала кристалл при увеличении мощности, не допускала его деградации и, соответственно, снижения интенсивности излучения на светодиоде.

Рецептура LED-отверждаемых композиций отличается от рецептуры композиции УФ-отверждения. Эта особенность связана с узким диапазоном излучения LED-источников — 390–410 нм. Для того чтобы полимерные композиции отверждались в узком диапазоне с высокой скоростью, необходимо использовать фотоинициаторы с сенсibiliзацией энергии поглощения в узком участке спектра. Однако фотоинициаторы, имеющие поглощение в этом узком диапазоне, как правило, являются густыми и желтыми компонентами, используя которые невозможно получить прозрачные покрытия и покрытия пастельных оттенков [5].

В настоящее время одним из наиболее значимых приемов повышения эффективности иницирования радикальной полимеризации с помощью LED-источников излучения является использова-

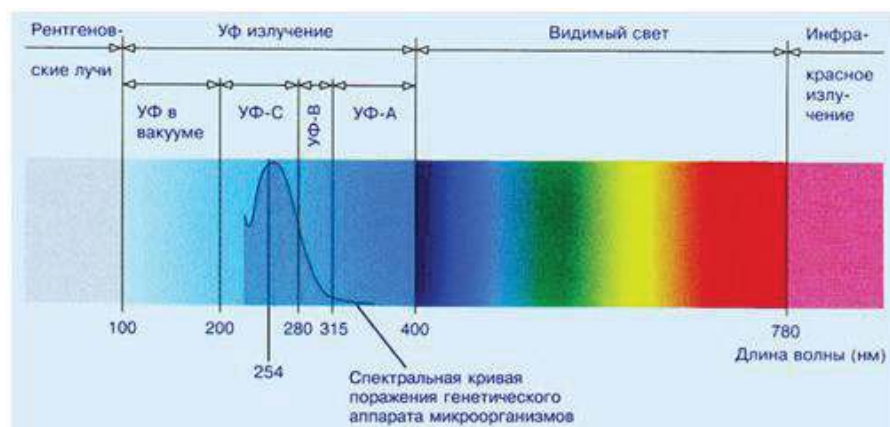


Рис. 2. Деление на три области UV-диапазона света

ние фотоиницирующих систем, содержащих два и более фотоинициатора. Такая фотоиницирующая система имеет высокую эффективность за счет проявления синергизма [6, 7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящее время в связи с появлением светодиодных (LED) UV-излучателей для нейл-индустрии возникла потребность в однофазных лаках (без использования грунтовочного, пигментированного или защитного покрытия). Во внимание были взяты требования, предъявляемые к однофазным лакам: износостойкость в течение не менее 14 дней, адгезионная прочность не менее 3,0 Н/мм², возможность снятия лака без превышения времени воздействия растворителей на покрытие и без его спиливания и отсутствие дисперсионного слоя. Последнее требование особенно важно.

В процессе УФ-отверждения лаков UV-маникюра проявляется ингибирующее действие кислорода воздуха. Кислородное ингибирование особенно сильно проявляется в слое до 10 мкм. В глубинных слоях (>10 мкм) ингибирующее действие кислорода незначительно. Остаточный липкий слой лака UV-маникюра является аллергеном, и хотя он легко удаляется растворителем (специальным средством), а покрытие становится глянцевым, но его контакт с кожным покровом не желателен.

В результате исследования рынка сырья и его доступности стало очевидно, что наиболее перспективными с точки зрения использования покрытий для UV-маникюра являются алифатические уретанаакрилаты. Известно, что они занимают первое место среди олигомеров, предлагающих высокую эффективность отверждения под воздействием УФ-излучения, характеризуются высокой прочностью, сопротивлением к истиранию и устойчивостью к растворителям. Высокая вязкость этих олигомеров не всегда позволяет создавать УФ-отверждаемые композиции, которые дают удовлетворительные реологические показатели при температуре, не превышающей 30 °С. Аминомодифицированные полиэфиракрилаты, обладая низкой вязкостью и высокой реакционной способностью, при формировании покрытия при повышенной скорости отверждения обеспечивают хороший розлив лака. Для уменьшения вязкости UV-отверждаемых композиций также применяются активные разбавители. В результате объектами исследования стали композиции на основе

Таблица 2. Некоторые характеристики объектов исследования

№	Химическое соединение	Функциональность	Вязкость, Па·с	ММ, г/моль
<i>Пленкообразователи</i>				
1	Алифатический уретанаакрилат	2	3,56	1500
		3	7,1	2000
		6	1,9	1000
2	Аминомодифицированный полиэфиракрилат	2,6	0,05–0,09	480
<i>Реакционноспособные разбавители</i>				
1	Полипропиленгликоль моноакрилат	1	90	420
2	Пропоксилированный диакрилат неопентилгликоля	2	15	330
3	Пропоксилированный триметилпропантриакрилат	3	95	475
<i>Фотоинициаторы</i>				
№	Химическое название	Пики поглощения в UV- и видимой областях спектра в метаноле, нм		
1	2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид	273, 390		
2	α-Гидроксикетоны	244, 280, 330		
3	Гидроксикетонбензофенон	251, 333		
4	Дисложный эфир карбоксиметоксиоксатон	258, 382, 395		

алифатических уретанаакрилатов и аминомодифицированного полиэфиракрилата с активными разбавителями разной функциональности и фотоинициаторами различной природы. Характеристики объектов исследования приведены в таблице 2.

В скоростном диссольтере создавали композиции на основе следующих компонентов (см. табл. 2):

- пленкообразователи — ди-, три- и шестифункциональные алифатические уретанаакрилаты, аминомодифицированный полиэфиракрилат;
- реактивные разбавители — полипропиленгликоль моноакрилат, пропоксилированный диакрилат неопентилгликоля, пропоксилированный триметилпропантриакрилат;
- фотоинициаторы — 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид, α-гидроксикетоны и гидроксикетонбензофенон, дисложный эфир карбоксиметоксиоксатон и политетраметиленгликоль.

С помощью аппликатора образцы наносили на фотографические стеклянные пластинки толщиной 300 мкм. Полученный слой отверждали LED-лампой в течение 30 сек. Интенсивность ультрафиолетового излучения (H) в областях UV-A, UV-B, UV-C, UV-V регистрировали с помощью УФ-радиометра «UV Power Puck II». Интенсивность УФ-излучения лампы LED-48 составила $H_A = 41,8 \text{ мВт/см}^2$, $H_B = 0 \text{ мВт/см}^2$, $H_C = 0 \text{ мВт/см}^2$.

Для анализа полученных покрытий использовали следующие методы исследования:

- число твердости определяли с помощью микротвердометра PMT-3, предназначенного для измерения микротвердости металлов, стекла, абразивов, керамики и других материалов;

Таблица 3. Результаты исследований олигомер-мономерного состава композиции

Испытания	Композиция алифатических уретанакрилатов: 1 часть 6-функционального; 2 части 2-функционального; 3 части 3-функционального			Композиция алифатических уретанакрилатов и аминомодифицированного полиэфиракрилата: 1 часть 6-функционального; 2 части аминомодифицированного полиэфира- крилата с функциональностью 2,6; 3 части 3-функционального		
	мономер с $f=1$	мономер с $f=2$	мономер с $f=3$	мономер с $f=1$	мономер с $f=2$	мономер с $f=3$
Адгезионная прочность, Н/мм ²	1,8	3,0	2,0	1,2	1,6	1,8
H, число твердости, кгс/мм ²	0,70	1,18	1,25	–	–	–
Поверхностная энергия, мДж/м ²	32,0	48,0	34,0	–	–	–
Возможности снятия покрытия при воздействии на него ацетоном в течение 15 мин	Покрытие не снимается	Покрытие не снимается	Покрытие не снимается	–	–	–

Таблица 4. Результаты исследований фотоиницирующих систем

Испытания	Промышленный образец лака	2,4,6-триметилбензоил дифенил фосфиноксид, дисложный эфир карбоксиметокс оксатон и по- литетраметилен гликоль	2,4,6-триметилбензоил дифенилфосфиноксид, α -гидроксикетоны и гидрок- сикетонбензофенон
№	1	2	3
Цвет пленки	Желтая	Прозрачно-желтая	Прозрачная
Дисперсионный (липкий) слой	Нет	Есть	Нет
Возможности снятия покрытия при воздей- ствии на него ацетоном в течение 15 мин	Покрытие стало мяг- ким и снимается	Покрытие не снимается	Покрытие стало мягким и снимается
Адгезионная прочность, Н/мм ²	2,8	23	4
Прочность на разрыв, Н/мм ²	12,2	13,7	6,9
Относительное удлинение, %	6	18	12,5

• адгезионную прочность определяли с помощью электронного прибора «Neurtek KN-10» (ISO 4624). В настоящее время точно не установлено, какую подложку можно использовать как аналог ногтевой пластины для определения величины адгезионной прочности. Анализ проведенных исследований показал, что стеклянные пластины наиболее предпочтительны с точки зрения минимального разброса данных и возможности сравнения результатов испытаний прочности сцепления покрытий с ногтевой пластиной;

• предел прочности при растяжении и относительное удлинение определяли по ГОСТ 18299-72;

• степень конверсии полимера определяли с помощью прибора «Kistock KTT 310». Прибор использовали для измерения температуры при физико-химических процессах, происходящих во время радикальной полимеризации, инициируемой LED-излучением. Погрешность прибора — $\pm 0,1$ °C. В качестве датчиков температуры используется термоэлектрический преобразователь (термопара), который представляет собой спай двух проводников (термоэлектродов). При нагревании «горячего» спаи на концах «холодного» спаи образует термоэлектродвижущая сила (термоЭДС) постоянного тока. Погрешность термопары — 0,4–1,1% от показаний. Реакционную смесь помещают в теплоизолированную форму. В центре формы размещена термопара, с помощью которой измеряют температуру центра образца в начальный момент и через определенные промежутки времени. Отверждение покрытия проводили в течение 60 сек с помощью LED-источника излучения. Обработка собранных данных позволила получить

зависимость $T=f(t)$, где T — температура центра образца, t — время, сек. С увеличением степени конверсии растет температура процесса полимеризации, а следовательно, растет его скорость;

• поверхностную энергию определяли по краевому углу смачивания. В качестве полярной и неполярной жидкостей использовали воду и глицерин. Значение поверхностной энергии рассчитывали по уравнению Оуэнса–Вендта–Кабли:

$$\cos\theta + 1 = 2[(\sigma_{\text{тр}}^d)^{1/2} \times (\sigma_{\text{жг}}^d)^{1/2} + (\sigma_{\text{тр}}^p)^{1/2} \times (\sigma_{\text{жг}}^p)^{1/2}]/\sigma_{\text{жг}};$$

• степень растворения покрытия. Через 14 дней покрытие должно быть снято, так как в процессе эксплуатации ногтевая пластина отрастает, на лаковом покрытии появляются сколы и трещины. Покрытие должно легко сниматься через 15 мин после воздействия ацетона. Степень растворения покрытия определяли следующим образом: покрытие наносили на стеклянную пластину, отверждали под LED-лампой в течение 30 с. Далее на пластину пинцетом помещали ватный диск, смоченный в ацетоне, а на него устанавливали гирю массой 200 г; гирю накрывали стаканом. Через каждые 5 мин проверяли состояние покрытия. Результат принимали в том случае, если покрытие полностью отошло от стеклянной пластины или разрушилось;

• отсутствие или наличие дисперсионного (липкого) слоя отвержденного покрытия определяли методом отлипа. Метод заключается в следующем: композицию наносят на стекло толщиной 300 мкм и после воздействия LED-источника излучения (время экспо-

зиции соответствует стандартному времени работы LED-лампы для UV-маникюра — 30 с) устанавливают липкость, легко касаясь пальцами поверхности пленки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эффективность композиций оценивали по адгезионной прочности, твердости и поверхностной энергии получаемых покрытий.

Из данных, приведенных в таблице 3 следует, что композиции, содержащие алифатические уретанакрилаты с различной функциональностью, показывают лучшие результаты по адгезионной прочности. В испытаниях по твердости и поверхностной энергии образец с аминомодифицированным полиэфиракрилатом не рассматривался, так как он имеет низкие показатели по адгезионной прочности. Олигомер-мономерный состав композиции UV-маникюра выбран по оптимальным результатам всех испытаний.

Одним из основных параметров УФ-отверждаемых композиций для UV-маникюра является область ее максимальной спектральной чувствительности, которая должна совпадать с наиболее интенсивными линиями УФ-излучения LED-лампы. В настоящее время одним из наиболее значимых приемов повышения эффективности инициирования фотополимеризации является использование многокомпонентных фотоиницирующих систем. Результаты испытаний фотоиницирующих систем приведены в таблице 4.

Эффективность действия фотоинициаторов оценивали по наличию или отсутствию дисперсионного слоя, адгезионной прочности, прочности на разрыв, относительному удлинению, степени конверсии на основе выбранной олигомер-мономерной системы.

Явление синергизма фотоинициаторов обусловлено одновременной реализацией двух механизмов получения радикалов. Высокие скорости инициирования для смесей ароматических кетонов, бензофенона и фосфиноксидов, вероятно, связаны с изменением эффективности вторичных процессов. Это позволяет сделать предположение о том, что синергизм в рассматриваемой системе (образец №3) обусловлен увеличением выхода радикалов в объем при индуцированной радикалами первичной радикальной паре. Под действием УФ-излучения (395–410 нм) фотоинициатор 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид с максимумом поглощения UV-излучения 395 нм начинает генерировать свободные радикалы. В свою очередь, неспаренные электроны запускают механизм образования радикалов бензофенона (максимум поглощения — 333 нм) и α -гидроксикетона (максимум поглощения — 331 нм), что позволяет значительно ускорить процесс полимеризации. Этот

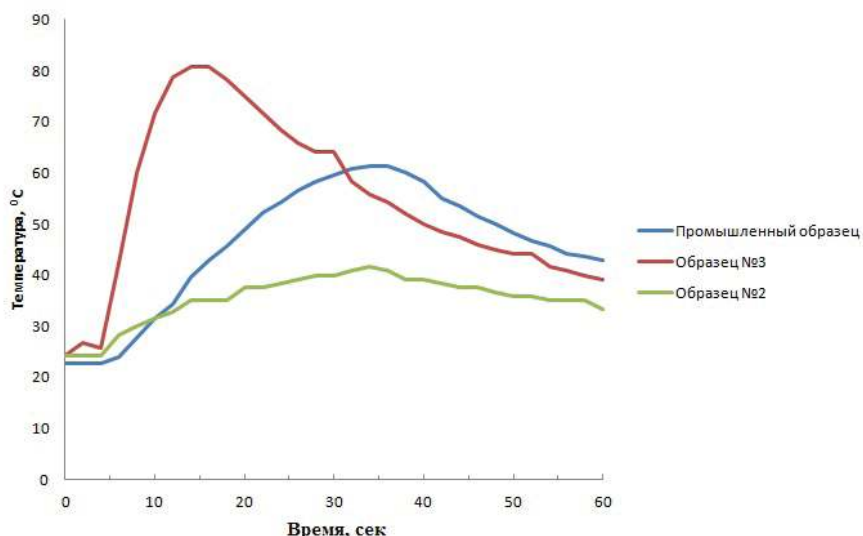


Рис. 3. Результаты (термограммы) определения температуры в ходе радикальной полимеризации

процесс протекает, по-видимому, с образованием небольших по размеру радикалов, имеющих относительно большие коэффициенты диффузии даже в стеклообразных полимерах.

Композиция № 3 позволила получить покрытие без дисперсионного слоя, которое хорошо снимается и обладает удовлетворительными показателями адгезии и прочности на разрыв.

В образце №2 использовали смесь фотоинициаторов: 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид и дисложного эфира карбоксиметокситиоксатона и политетраметиленгликоля. Фотоинициаторы в этой композиции имеют максимумы поглощения 390 и 395 нм, которые начинают генерировать свободные радикалы, запускающие процесс радикальной полимеризации, но процесс идет медленно, и радикалы в формируемом покрытии не достаточно эффективны из-за нарастания вязкости. Повышение вязкости снижает эффективность фотоинициаторов. В результате было получено покрытие желтого цвета с дисперсионным слоем, которое не снималось после 15-минутного воздействия ацетона. Фотоинициаторы в этих областях максимума поглощения, как правило, являются темно-коричневыми жидкостями высокой вязкости, что и обуславливает желтый цвет покрытия.

Количественный и качественный состав фотоинициаторов очень сильно влияет не только на физико-механические характеристики покрытий, но и на скорость и на температуру радикальной полимеризации, что также необходимо учитывать, так как время экспозиции в LED-лампе составляет 30 с, а максимальная температура процесса не должна превышать 60 °C. Процесс полимеризации за счет превращения п-связей в σ -связи является экзотермическим тепловым эффектом. УФ-иницируемая радикальная полимеризация сопровождается разрывом двойной углерод-углеродной связи в мономере и образованием двух ординарных связей C–C в полимере. Чем

быстрее протекает реакция, тем больше выделяется тепла. При больших скоростях конверсии возможно повышение температуры выше 70 °С, а это не приемлемо, так как возникает чувство сильного жжения ногтевой пластины. С ростом температуры быстрее пойдут реакции обрыва цепи, в результате молекулярная масса полимера будет снижаться. Повышение температуры ускоряет все реакции передачи цепи, поэтому интенсивнее пойдут все побочные процессы. В конечном итоге получаются полимеры не только небольшой молекулярной массы, но и с высокой полидисперсностью и разветвленностью макромолекул, что негативно сказывается на структуре покрытия.

На рис. 3 представлены термограммы, где показаны изменения температуры в процессе радикальной полимеризации в зависимости от состава фотоинициаторов, входящих в композицию.

Для снятия этих термограмм с помощью прибора «Kistock KTT 310» использовали прозрачные образцы №2, №3 и промышленный образец №1, которые заливали в пластиковые кюветы толщиной 300 мкм. Чем больше толщина покрытия, тем выше тепловой эффект экзотермической реакции, тем выше температура и скорость протекания радикальной полимеризации.

Термограмма №1 соответствует лаковой композиции промышленного выпуска, эксплуатационные характеристики которой соответствуют всем необходимым требованиям (табл. 4).

Термограмма №3 наглядно показывает, как успешно подобранная синергетическая система фотоинициаторов позволяет увеличить скорость радикальной полимеризации. За 30 с процесс практически завершается. Недостатком этой композиции является

высокая температура процесса — выше 80 °С.

Термограмма №2 показывает, что при небольшой степени конверсии образуется полимерное покрытие с дисперсионным слоем. Покрытие не снимается через 15 мин после воздействия ацетона.

Исследование синергетических систем фотоинициаторов представляет значительный интерес не только с практической, но и с научной точки зрения, поскольку установление механизма их действия ведет к более глубокому пониманию химических и физических явлений, лежащих в основе фотохимического синтеза и превращения высокомолекулярных соединений. Развитие новых светодиодных (LED) излучателей для отверждения покрытий привело к необходимости совершенствовать рецептуры композиций за счет ряда особенностей новых излучателей. Результаты проведенных исследований наглядно показывают, что в настоящее время одним из наиболее значимых приемов направленного регулирования свойств покрытия, получаемого LED-отверждением, является подбор олигомер-мономерного состава и создание фотоиницирующих систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабкин О.Э., Бабкина Л.А., Ильина В.В. УФ-отверждаемые покрытия // Промышленные покрытия. — 2014. — № 11–12. — С. 70–75.
2. Айкашева О.С., Бабкин О.Э., Силкина А.Ю. УФ-отверждаемые ЛКМ: основные характеристики и преимущества применения // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2011. — № 11. — С. 14–20.
3. Максимова М.А., Бабкин О.Э., Бабкина Л.А. Рецептурные особенности эмалей УФ-отверждения // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2012. — № 6. — С. 52–55.
4. Потапенко А.Я. Ультрафиолетовое излучение Солнца и здоровье человека // Соровский образовательный журнал. — 2004. — Т. 8, № 3. — С. 1–9.
5. Green W.A. Industrial photoinitiators: a technical guide. — CRC Press, 2010 302 p.
6. Новые материалы / Под ред. Ю.С. Карабасова. — М: МИСиС, 2002. — 736 с.
7. Сусоров И.А., Бабкин О.Э. Анализ закономерностей синтеза олигомерных и высокомолекулярных соединений методом цепной полимеризации: монография. — СПб.: СПбГИКиТ, 2015. — 238 с.