

УДК 541

Лебедєв В.В., к.техн.н., доцент, Червоніченко Ю.О., магістр

ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ ПОЛІМЕРНОЇ КОМПОЗИЦІЇ ФОТОХІМІЧНОГО ТВЕРДЕННЯ ДЛЯ ПОКРИТТІВ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Ключові слова: фотоініціатор, твердження, UV/LED лампа, поглинання UV- спектру, лак, акрилати.

Вступ. Метод твердження рідких полімерних композицій з використанням ультрафіолетового (УФ) опромінення, який набув промислового масштабу ще з кінця 60-х років ХХ століття, і досі залишається одним із найбільш ефективних, економічно вигідних та екологічно безпечних [1, 2]. До основних його технологічних переваг належать висока швидкість процесу, ефективність ініціювання та селективність реакцій, можливість проведення реакції за кімнатних температур, яка дає змогу використовувати субстрати, чутливі до високих температур, нескладне апаратне оформлення і можливість часового та просторового (твердження тільки на тих ділянках зразка, які піддаються УФ-опроміненню) контролю процесу полімеризації. У порівнянні з термopolімеризацією фотохімічна полімеризація характеризується економічністю, зумовленою низькими енергетичними затратами, мінімумом необхідних робочої площі та людських ресурсів. Головна екологічна перевага процесу УФ твердження – відсутність розчинника. Це дає можливість уникнути проблем, пов'язаних із вивільненням токсичних органічних випарів і необхідністю подальшої регенерації розчинника [1–14]. Фотополімеризація забезпечує утворення високоякісних матеріалів будь-якого розміру з широким діапазоном експлуатаційних властивостей [1, 2, 8, 15, 16].

Такі переваги особливо важливі для промислового використання методу фотополімеризації, зокрема при виготовленні плівок, лаків швидкого висихання, друкарських фарб, клеїв, композитів для стоматологічних потреб і, найчастіше, захисних покриттів [3, 5, 9, 11, 14, 17]. УФ тверднені покриття характеризуються високою міцністю, прозорістю, хімічною, зносо- та стійкістю до дії розчинників [18–20]. Можливості практичного застосування УФ полімеризації постійно розширюються, відкриваючи перспективи для її використання у мікроелектроніці, мікролітографії, при інкапсулюванні, створенні фоторезистів, адгезивів для оптичних компонентів, оптичних волокон, а також для скла, металів, пластиків та ін. [14, 18, 19].

Особливого значення процесу фотохімічного твердження надають у галузі оптики, оскільки за відсутності вивільнення розчинника під час зшивання формуються системи з низьким рівнем усадки – основним фактором мінімізації навантаження на склеєні або захищені покриття ділянки приладів та їхніх елементів [4]. Ця високоефективна технологія може покращити зовнішній вигляд матеріалів, знизити вартість і підвищити продуктивність багатьох промислових процесів [17].

Мета статті – оптимізація складу полімерної фотохімічної композиції для покриттів з метою інтенсивності процесу твердження.

Огляд результатів. Акрилові нігті – це тип штучного нарощування нігтів, створений з суміші як рідких, так і порошкоподібних акрилатів. Гелі – це лак для нігтів на основі акрилу. Вони складаються з суміші акрилатних мономерів, для твердження яких потрібне УФ світло. Будь-який типовий сучасний лак містить чотири основних типи інгредієнтів: полімери, розчинники, пластифікатори, пігменти.

Основою будь-якого лакового покриття є полімери. Саме вони і утворюють міцну блискучу плівку, яка називається лаковим покриттям. Полімер, розчиняючись в суміші розчинників, створює яскраву, блискучу тверду плівку, але без додаткових добавок буде крихкою і не дасть потрібного зчеплення з поверхнею нігтя [5].

Лакові покриття тверднуть не за допомогою полімеризації, але завдяки випаровуванню розчинників, які входять в їх склад. Саме вони виконують роль носіїв всіх інгредієнтів лаку. Також їх зміст визначає здатність лаку якісно бути нанесеним на нігті. Комбінація декількох видів розчинників дає оптимальний час висихання лаку на нігтях. Розчинниками у лаках є етери, які поширені в кондитерській промисловості для виробництва фруктових есенцій і цукерок – етилацетат і бутилацетат. Саме їх характерний «аромат» чується при відкритті флакона з лаком. Бутилацетат дає можливість розподілити лак по поверхні нігтя. Етилацетат відповідає за швидкість висихання і формування плівки.

Пластифікатори додають лаковій плівці необхідну еластичність і міцність. Часто використовують: дибутилфталат і камфору. Дибутилфталат – надійний і гарантований пластифікатор в лаках, однак виявився під забороною в країнах Європейського союзу через передбачуваного, але не доведеного негативного впливу на організм. Американські виробники, услід за цим, перестали використати цей інгредієнт в лаках, замінивши його трифенілфосфатом або пентанілдіізобутиратом. Камфора – пластифікатор натурального походження з камфорного дерева і інших рослин. У зв'язку з неоднозначною реакцією організму людини на інгредієнт [7], деякі виробники лакових покриттів, відмовляються від використання його в складі своїх лаків.

Як пігменти у лакз. Застосовуються натуральні і синтетичні: слюда, силікати, діоксид титану, оксихлорид вісмуту, лимонна кислота та ін. Слюда – природний інгредієнт, який додає лакам ефект мерехтіння. Силікати здатні контролювати консистенцію лаку і одночасно попереджати пігменти від осадження. Діоксид титану - самий поширений пігмент, що додає лаку білий колір. Лимонна кислота ефективна як стабілізуючий агент.

В цілому гель-лак манікюру є різновидом манікюру, при створенні якого шари гелю наносять на нігті, а для їх полімеризації використовують УФ-лампу, LED-лампу або спеціальний каталізатор. Шелак – це технологія, винайдена Creative Nail Design (CND). Гель-лак – це гібрид гелю і лаку, він легкий в нанесенні як звичайний лак для нігтів, але для його твердження необхідно УФ-випромінювання. Шелак більш рідкий, ніж гель і за його допомогою не збільшують довжину і не змінюють форму нігтя. Гель-лак же успішно використовують при нарощуванні нігтів. Шелак гіпоалергенний, а гель-лак не може претендувати на це звання. В таблиці 1 представлений порівняльний аналіз гель-лаку та шелаку для нігтів.

Таблиця 1 – Порівняльний аналіз гель-лаку та шелаку для нігтів

| Гель-лак | Шелак |
|---|--|
| Полімеризується під дією Led або UV лампи | Полімеризується лише під дією UV лампи |
| Процес нанесення кожного шару займає 30 секунд під дією Led лампи | Процес нанесення кожного шару займає 2 хвилини під дією UV -ламп |
| Процес видалення покриття займає 10 хвилин | Процес видалення покриття займає 10 хвилин |
| Тримається до 4 тижнів | Тримається до 2 тижнів |

Сучасні гель-лак манікюрні системи являють собою варіант акрилового покриття для нігтів і містять традиційний лак для нігтів та базове покриття. Основа містить фотоініціатори і УФ-твердненні олігомери акрилатів. Під час процесу тверднення розчинники випаровуються, а невеликі шари утворюють шар лаку для нігтів. За останні п'ять років гелі набули значної популярності через їх блиск і стійкості до подряпин і вм'ятин.

У роботі для оптимізації складу гель-лаку був використаний ініціатор бензоїн (2-гідрокси-1,2-дифенілетан-1-он), який являє собою білясті кристали з легким запахом камфори, молекулярна маса $M = 212.25$ г / моль, густина = 1.31 г / см³, $T_{\text{топ}} = 132-137$ °С. Як гель-лаки були використані наступні полімерні основи – табл. 2.

Таблиця 2 – Полімерні основи гель-лаку

| Базове покриття (Komilfo) | Колір (Komilfo) | Фінішне покриття (Топ) (Komilfo) |
|---|--|--|
| Етил ацетат | | |
| Алкоголь денатурований (SD-спирт 40-В) | Нема | Нема |
| Ді-Нема Триметілгексилдікарбамаат | Гідроксіпропілметакрилат | Гідроксіпропілметакрилат |
| Бутилацетат Гептан Нітроцелюлоза Тозіламід / епоксидної смоли Нема Гідроксіпропілметакрилат Ізоборнілметакрилат Ізопропіловий спирт Полівінілбутірат | Триметілбензоїлдіфенілфосфіноксид Гідроксіціклогексилфенілкетон полісілікона-13 | Триметілбензоїлдіфенілфосфіноксид Гідроксіціклогексилфенілкетон полісілікона-13 СІ 60725 (Фіолетовий 2) |

Були досліджені спектри поглинання вихідної композиції та композиції з додаванням бензоїну. При дослідженні спектрів поглинання чистого лаку і його окремих

компонентів можна звернути увагу, що спектр поглинання чистого лаку простягається до 300 нм, тому пряме збудження можливо навіть на більш довгохвильовій частини UV/LED лампи. При дослідженні спектрів поглинання композицій з концентрацією 0,1 мас.% бензоїну встановлено, що не спостерігається істотного збільшення абсорбційних властивостей і, отже, ефективності фотополімеризації. При більш високих концентраціях (≥ 0.5 мас.%) Очікується значний ефект як при опроміненні високоенергетичної частиною при $\lambda \sim 250$ нм, так і при світлі $\lambda > 270$ нм. Очікувана відповідь на $\lambda > 270$ нм дозволив би затвердити навіть товсті шари.

З аналізу наведених кінетичних залежностей вмісту гель-фракції від концентрації фото ініціатора бензоїну було видно, що його використання підвищує швидкість фото тверднення – табл. 3.

Таблиця 3 – Ефективні константи швидкості реакції фотолізу (кеф)

| Фотоініціатор | $k_{\text{ef}}, \text{c}^{-1}$ |
|---------------|--------------------------------|
| Без бензоїну | $0,25 \pm 0,03$ |
| З бензоїном | $0,35 \pm 0,01$ |

Важливим є те, що використання бензоїну дозволяє не тільки пришвидшити процес, але й підвищити поверхневу твердість фотополімерної композиції (рис. 1).

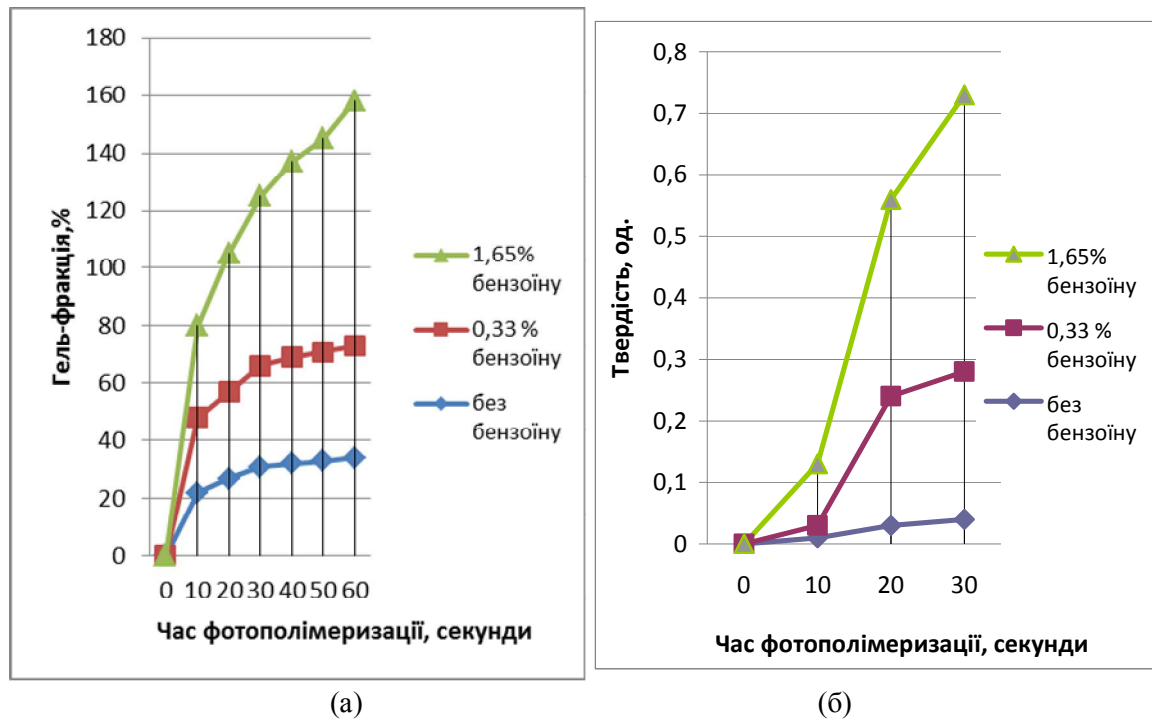


Рисунок 1 – Залежності вмісту гель-фракції (а) та твердості плівок (б) фотополімерних композицій від часу фотополімеризації при різному вмісті бензоїну у композиціях % мас

Спостерігається суттєве зростання величин досліджуваних параметрів при зростанні вмісту бензоїну у складі композиції з 0,33 % до 1,65 % мас. При зростанні концентрації бензоїну бімолекулярний матеріальний обрив в системі відбувається переважно не внаслідок взаємодії двох зростаючих макрорадикалів, а при взаємодії макрорадикалів з первинними радикалами, що утворюються при фотолізі фотоініціатору. Це, відповідно, призводить до зменшення як вмісту гель-фракції (ступеня тверднення), так і поверхневої твердості плівок. Також варто відмітити, що в базовому покритті як агент фототверднення виступає 1-гідроксциклогексил феніл кетон, речовина яка фактично є фотосенсибілізатором та забезпечує надання активності молекулам мономера. В той же час, фотоініціатор бензоїн, який був досліджений в роботі забезпечує активність процесів фототверднення за механізмом радикального розпаду та взаємодії молекул мономера з радикалами, що також забезпечує біль високу ефективність процесів фото тверднення.

Висновки. Показано, що фотохімічне ініціювання – це один із найбільш ефективних методів ініціювання реакції полімеризації за допомогою енергії світлового випромінювання. При фотополімеризації відбувається УФ тверднення – процес ініційованого УФ світлом перетворення рідких мономерів у тверді полімери. Цей метод – популярна швидка й безпечна альтернатива звичайному термічному твердненню.

Проведені дослідження з оптимізації складу полімерної композиції фотохімічного тверднення для покриттів. Підібрано оптимальні умови простого та ефективного способу використання фотоініціатору - бензоїну. Досліджено тверднення фотополімерних композицій у присутності бензоїну. Показано, що фотоініціатор бензоїн, який був досліджений в роботі, забезпечує активність процесів фототверднення за механізмом радикального розпаду та взаємодії молекул мономера з радикалами, що також забезпечує біль високу ефективність процесів фото тверднення.

Література

1. Cai Y., Jessop J.L.P. // *Polymer*. – 2006. – 47. – P. 6560–6566.
2. Decker C. // *Polym. Int.* – 2002. – 51. – P. 1141–1150.
3. Bongiovanni R., Mazza D., Ronchetti S., Turcato E.A. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2006. – 296. – P. 515–519.
4. Shichang L.W., Zhou W., Li S., Shi W. // *Eur. Polym. J.* – 2008. – 44. – P. 1613–1619.
5. Decker C. // 3rd Afera Technical Seminar and Exhibition, Brussels. – 2006. – 47 p.
6. Sangermano M., Carbonaro W., Malucelli G., Priola A. // *Macromol. Mater. Eng.* – 2008. – P. 515–520.
7. Benfarhi S., Decker C., Keller L., Zahouily K. // *Eur. Polym. J.* – 2004. – 40. – P. 493–501.
8. Sangermano M., Falling S.N., Crivello J.V. // *J. Mac. Sci., Pure and Appl. Chem.* – 2002. – 39, 11. – P. 1279–1294.

9. Sangermano M., Bongiovanni R., Maluceli G., Priola A. // Surface Coatings Int., Part B: Coatings Transactions. – 2005. – 88, B2. – P. 83–156.
10. Sharma A., Agarwal D., Singh J. // E-J. of Chemistry. – 2008. – 5, 1 4. – P. 904–913. – <http://www.e-journals.net>.
11. Xuan H.L., Decker C. // J. Polymer Sci.: Part A: Polym. Chem. – 1993. – 31. – P. 769–780.
12. Decker C., Xuan H.L., Nguyen T. // J. Polymer Sci.: Part A: Polym. Chem. – 1995. – 33. – P. 2759–2772.
13. He D., Susanto H., Ulbricht M. // Prog. Polym. Sci. – 2009. – 34. – P. 62–98.
14. Uhl F.M., Webster D.C., Davuluri S.P., Wong S.-C. // Eur. Polym. J. – 2006. – 42. – P. 2596–2605.
15. Wang Q., Shi W. // Eur. Polym. J. – 2006. – 42. – P. 2261–2269.
16. Voytekunas V.Yu., Ng F.L., Abadie M.J.M. // Eur. Polym. J. – 2008. – 44. – P. 3640–3649.
17. Cho J.-D., Hong J.-W. // Eur. Polym. J. – 2005. – 41. – P. 367–374.
18. Liu H., Chen M., Huang Z., Xu K., Zhang X. // Eur. Polym. J. – 2004. – 40. – P. 609–613.
19. Decker C., Decker D., Viet T.N.T., Xuan H.L. // Macromol. Symp. – 1996. – 102. – P. 63–71.

УДК 541

Лебедев В.В., Чередніченко Ю.О.

ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ ПОЛІМЕРНОЇ КОМПОЗИЦІЇ ФОТОХІМІЧНОГО ТВЕРДЕННЯ ДЛЯ ПОКРИТТІВ

Національний технічний університет «харківський політехнічний інститут»

В статті проведені дослідження з оптимізації складу полімерної композиції фотохімічного твердження для покриттів. Підібрано оптимальні умови простого та ефективного способу використання фотоініціатору – бензоїну. Досліджено твердження фотополімерних композицій у присутності бензоїну. Встановлено, що використання фотоініціатору бензоїну приводить до підвищення ефективності фотоініціювання і дозволяє суттєво підвищити поверхневу твердість плівок тверднених композицій.

Ключові слова: фотоініціатор, твердження, УФ/LED лампа, поглинання УФ-спектру, лак, акрилати.

Лебедев В.В., Чередниченко Ю.А.

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ ДЛЯ ПОКРЫТИЙ

В статье проведены исследования по оптимизации состава полимерной композиции фотохимического отверждения для покрытий. Подобраны оптимальные условия простого и эффективного способа использования фотоинициатора – бензоина. Исследовано отверждение фотопolyмерных композиций в присутствии бензоина. Установлено, что использование фотоинициатора бензоина приводит к повышению эффективности фотоиницирования и позволяет существенно повысить поверхностную твердость пленок отвержденных композиций.

Ключевые слова: фотоинициатор, отверждение, UV/LED лампа, поглощение УФ- спектра, лак, акрилаты.

Lebedev V.V., Cherednichenko Yu.O.

OPTIMIZATION OF COMPOSITION OF POLYMERIC COMPOSITION OF PHOTOCHEMISTRY CURING FOR COATINGS

The article studies the optimization of the composition of the polymer composition of photochemical curing for coatings. The optimal conditions for a simple and effective way to use a photoinitiator - benzoin were selected. The curing of photopolymer compositions in the presence of benzoin was studied. It was found that the use of a photoinitiator of benzoin leads to an increase in the efficiency of photoinitiation and can significantly increase the surface hardness of the films of cured compositions.

Keywords: photoinitiator, curing, UV / LED lamp, UV absorption, varnish, acrylates.