

УДК 621.039.55+678.744.5

**ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ
УСКОРЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Д. И. Григорчук, Ю. С. Липатов, Н. Н. Круглицкий, А. С. Макаров

Одним из наиболее перспективных способов интенсификации процесса отверждения полимерных покрытий является радиационно-химический [1, 2]. Особенно большое практическое применение данный способ находит при получении защитно-декоративных покрытий на древесине [3].

Цель настоящей работы — изучить зависимость физико-химических свойств полиэфирных покрытий от параметров пучка ускоренных электронов для определения рациональных режимов отверждения, при которых покрытия характеризуются наилучшим комплексом эксплуатационных показателей. В качестве объектов исследования приняты полиэфирный лак ПЭ-2121Б ТУ-10-1060-30-78 и грунтовочный состав ПЭГ-Р2 ТУ-13 УССР-13-780П [4, 5]. Отверждение покрытий проводили на ускорителе электронов УЭ-0,4 при энергии 325 кэВ и токе пучка 1—5 мА.

Для изучения влияния плотности тока и дозы поглощенной энергии выбран двухфакторный симплекс-суммируемый ротatableльный план второго порядка. Плотность тока изменялась от $U_{1\text{мин}} = 8$ мкА/см² до $U_{1\text{макс}} = 40$ мкА/см², а доза поглощенной энергии от $U_{2\text{мин}} = 34$ кГр до $U_{2\text{макс}} = 206$ кГр. Оценочными показателями выхода служили твердость покрытия \bar{H} ; выход гель-фракции \bar{G} ; предел прочности покрытий при растяжении $\bar{\sigma}_p$ и величина внутренних напряжений $\bar{\sigma}_{\text{вн}}$. Матрица планирования, условия эксперимента и результаты измерений представлены в таблице. Количество наблюдений в каждом опыте устанавливали в соответствии с требованиями стандартов и нормативно-технической документации. Очередность проведения опытов определяли по таблице случайных чисел.

Была изучена кинетика роста внутренних напряжений на различных подложках, а также с помощью термомеханического метода и дифференциально-термического анализа установлены границы деформируе-

Матрица планирования, условия эксперимента и результаты измерений

План в кодированных переменных		План в натуральных переменных		Измерение выхода			
X_1	X_2	U_1 , мкА/см ²	U_2 , кГр	\bar{H} , МПа	\bar{G} , %	$\bar{\sigma}_p$, МПа	$\bar{\sigma}_{\text{вн}}$, МПа
—1	0	8	120	187,04	95,15	42,30	0,87
+1	0	40	120	145,60	85,85	20,39	1,32
0,5	0,87	32	160	169,14	91,26	35,40	1,88
0,5	—0,87	32	80	136,66	83,09	25,39	0,98
—0,5	0,87	16	160	182,98	96,36	39,31	1,73
—0,5	—0,87	16	80	158,31	84,49	21,74	0,59
0	0	24	120	178,77	91,98	30,83	1,15
0	0	24	120	178,64	92,30	31,38	1,19
0	0	24	120	177,80	92,16	30,86	1,08
0	0	24	120	178,63	91,96	30,89	1,02

мости и деструкции покрытий под влиянием высоких температур в зависимости от дозы поглощенной энергии при постоянной плотности тока.

Твердость покрытий измеряли прибором ПМТ-3 по ГОСТу 16838-71, выход гель-фракции — экстрагированием покрытий ацетоном в аппарате Сокслета. Предел прочности при растяжении определяли по ГОСТу 18299-72, а внутренние напряжения — по ГОСТу 13036-67 на подложках из стали толщиной 0,25 мм и пластинах березового шпона толщиной 0,95 мм. Термомеханические кривые снимали по методу Каргина — Соголовой на видоизмененном приборе типа Каргина — Журкова [6]. Предварительно было выбрано давление на пуансон 6,76 МПа, которое обеспечивало снятие деформаций термомеханических кривых во всех температурных областях. Скорость нагревания образцов принята 2,0 град/мин, а время нагружения и промежутки между ними составляли 13 с. Дифференциально-термический анализ покрытий проводили на дериватографе системы «Паулик—Паулик—Эрден» при скорости нагрева 2,5 град/мин в интервале температур 20—500°.

В соответствии с матрицей планирования был проведен эксперимент и получены исходные данные для составления уравнений регрессии. Расчет коэффициентов уравнений регрессии, статистический анализ опытных данных и уравнений проводили на ЭВМ «ЕС-1022». В результате получены уравнения регрессии, устанавливающие связь между переменными и выходными факторами, которые в условных переменных имеют следующий вид:

для твердости

$$Y_1 = 178,46 - 19,73 U_1 + 16,42 U_2 - 12,14 U_1^2 - 18,03 U_2^2, \quad (1)$$

для гель-фракции

$$Y_2 = 92,1 - 4,18 U_1 + 5,76 U_2 - 1,59 U_1^2 - 2,13 U_1 U_2 - 3,84 U_2^2, \quad (2)$$

для предела прочности при растяжении

$$Y_3 = 30,85 - 7,35 U_1 + 7,92 U_2; \quad (3)$$

для внутренних напряжений

$$Y_4 = 1,1 + 0,24 U_1 + 0,59 U_2 + 0,25 U_2^2. \quad (4)$$

Анализ уравнений показывает, что с увеличением плотности тока снижается твердость, выход гель-фракции и предел прочности при растяжении. Так, при повышении плотности тока с 8 до 40 мкА/см² и постоянной дозе 120 кГр твердость снижается на 32 %, выход гель-фракции — на 10, предел прочности — на 39 %. Внутренние напряжения в покрытиях увеличиваются с ростом плотности тока, а также дозы поглощенной энергии.

Из уравнения (1) следует, что плотность тока оказывает большее влияние на уменьшение твердости покрытия, чем доза на ее увеличение, поскольку коэффициент при U_1 больше, чем при U_2 , причем влияние этих факторов имеет нелинейный характер, о чем свидетельствуют сравнительно высокие значения коэффициентов у членов U_1^2 и U_2^2 . Зависимость выхода гель-фракции от плотности тока и дозы (уравнение (2)) также носит нелинейный характер, при этом отрицательное значение имеет и взаимодействие факторов U_1 и U_2 , что означает усиление негативного влияния плотности тока при переходе дозы поглощенной энергии с нижнего уровня на верхний. Для предела прочности при растяжении (уравнение (3)) отрицательное влияние плотности тока равно положительному влиянию дозы, поскольку коэффициенты при U_1 и U_2 примерно одинаковы по величине. На внутренние напряжения (уравнение (4)) значительное влияние оказывает доза поглощенной энергии.

Таким образом, наиболее рациональным в исследуемом диапазоне переменных факторов является отверждение покрытий ускоренными электронами с низкой плотностью тока 8 мкА/см², что позволяет получить высокие показатели твердости, выхода гель-фракции, предела проч-

ности при растяжении и незначительные внутренние напряжения при минимальной дозе поглощенной энергии 100—120 кГр.

На рис. 1 представлены кинетические кривые влияния дозы поглощенной энергии на внутренние напряжения в покрытиях на основе грунтовочного состава ПЭГ-Р2, сформированных на подложках из березового шпона. При малой степени структурирования в покрытиях возникают напряжения сжатия, которые с ростом степени превращения уменьшаются по абсолютному значению и в зависимости от толщины покрытия могут переходить в напряжения растяжения.

Напряжение сжатия возникает также в лаковых покрытиях (рис. 2, кривые 1—4), в то же время они отсутствуют в покрытиях, сформиро-

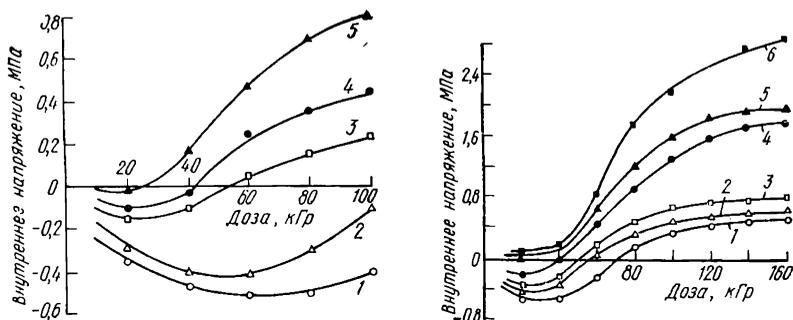


Рис. 1. Зависимость внутреннего напряжения для грунтовочного состава ПЭГ-Р2 от дозы облучения и толщины покрытия, мкм: 1—80; 2—100; 3—200; 4—250; 5—300.

Рис. 2. Зависимость внутреннего напряжения для лака ПЭ-2121 от дозы облучения, вида подложки и толщины покрытия, мкм: 1—4—100, 150, 200, 300 (подложка—древесина); 5—350 (подложка—древесина с грунтовочным покрытием); 6—200 (подложка—сталь).

ванных на стальной и на предварительно загрунтованной и отвержденной древесной подложках (рис. 5, кривые 5, 6). Внутренние напряжения в грунтовочных покрытиях несколько ниже, чем в лаковых, что объясняется меньшей усадкой грунтовочного покрытия, поскольку в его составе имеется значительное количество (до 13 %) наполнителя.

Наличие напряжений сжатия в покрытиях, сформированных на древесной подложке, можно объяснить превращениями, происходящими в древесном веществе при облучении ускоренными электронами, поскольку значительная часть энергии, особенно при малой толщине покрытия, поглощается древесной подложкой. Об этом свидетельствует также тот факт, что отклонение в отрицательную сторону консольно закрепленной древесной пластины при облучении ускоренными электронами наблюдается без покрытия и при наложении сверху свободной пленки, имитирующей покрытие.

Действие ускоренных электронов на древесину, приводящее к отклонению свободного конца консольно закрепленной пластины вниз, по-видимому, связано с пьезоэлектрическими свойствами, поскольку химических, морфологических и других превращений в ней при указанных дозах не наблюдается [7]. В то же время установлено, что древесина обладает и обратным пьезоэлектрическим эффектом, то есть в ней могут возникать механические напряжения и деформации под воздействием приложенного электрического напряжения [8].

При отверждении покрытий ускоренными электронами в подложке возникает наведенная электропроводность, которая, вероятно, и приводит к механическим деформациям в ней. С увеличением толщины покрытия количества энергии, поглощаемой подложкой, уменьшается, что приводит к меньшему проявлению обратного пьезоэлектрического эффекта на древесине, и напряжения растяжения, возникающие при усадке покрытия, преобладают над механическими напряжениями в подложке.

Внутренние напряжения в полиэфирных покрытиях, отвержденных ускоренными электронами на древесине, достигают 1,9 МПа, что значительно ниже, чем в аналогичных покрытиях, сформированных на стальной подложке — 2,8 МПа.

Исследование свойств покрытий методами дифференциально-термического и термомеханического анализа проводили для лаков ПЭ-2121 и ПЭ-246, последний отверждали при $t=20^{\circ}$ на протяжении 24 ч. Для обоих лаков кривые снимали через 3 ч после отверждения (рис. 3, 4). На кривых ДТА исследованных композиций имеется максимум, соответствующий экзотермическому процессу, который, по-видимому, происходит в результате продолжения реакции сополимеризации. Для по-

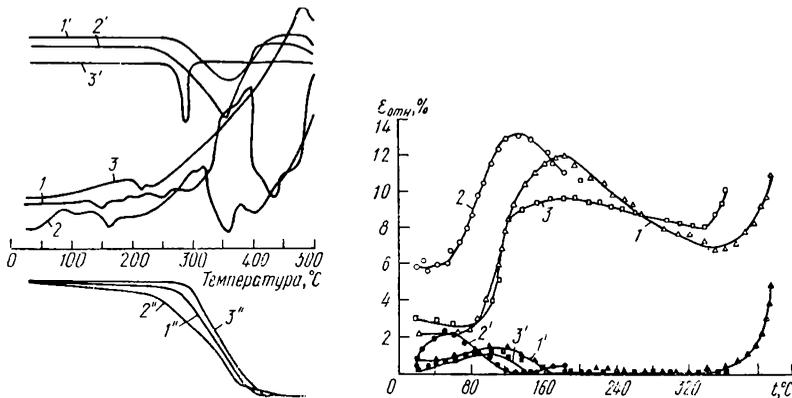


Рис. 3. Кривые ДТА покрытий: 1, 1', 1'' — ПЭ-2121; 2, 2', 2'' — ПЭ-246; 3, 3', 3'' — ПЭ-2121, прогретый до 200° (1—3 — кривые ДТА; 1'—3' — ДТГ; 1''—3'' — ТГ).

Рис. 4. Термомеханические кривые покрытий: 1, 1' — ПЭ-2121; 2, 2' — ПЭ-246; 3, 3' — ПЭ-2121, прогретый до 200° (1—3 — обратимая деформация; 1'—3' — псобратимая).

крытий на основе лака ПЭ-246 этот процесс начинается при температуре около 50° , а для ПЭ-2121, отвержденного ускоренными электронами, — при 150° . Термогравиметрические кривые (ТГ и ДТГ) свидетельствуют о медленной убыли массы, происходящей, по-видимому, за счет выделения непрореагировавшего мономера, а не в результате деструкции полимерных цепей, которая отмечается в области более высоких температур (после 200°) [9].

Из термомеханических кривых (рис. 4, кривые 1, 2) для этих же композиций следует, что для отвержденной пленки лака ПЭ-246 температура стеклования $T_{ст}$ составляет 56° , а для ПЭ-2121, отвержденного дозой 100 кГр, — 90° . Это значит, что начало процесса, сопровождающегося экзотермическим эффектом на кривых ДТА, лежит в области высокоэластической деформации. Возможно, что в связи с увеличением сегментальной подвижности молекулярных цепей происходит их дополнительное сшивание при участии свободных радикалов, стабилизированных в отвержденном покрытии [9]. Не исключено, что в атмосфере воздуха происходит гибель свободных радикалов с образованием перекисных радикалов и последующим их взаимодействием с полимерной матрицей [10]. В итоге увеличивается плотность сшивки, поскольку с повышением температуры уменьшается обратимая деформация (см. рис. 3) и для покрытий обычной сушки (после 130°), и для отвержденных ускоренными электронами (после 170°). Поскольку для образцов покрытий, прогретых после отверждения до 200° со скоростью 2 град/мин, не наблюдается дополнительного максимума на кривых ДТА в области температур 50 — 200° , уменьшается убыль массы (рис. 3, кривые 3, 3', 3''), а $T_{ст}$ увеличивается (рис. 4, кривая 3), что может быть вызвано спецификой деформирования наполненных композиций [11].

Сравнение свойств покрытий, отвержденных обычным и радиационно-химическим способом, показывает, что $T_{ст}$ последних выше, а про-

цесс дополнительной сшивки (эффект постполимеризации) происходит при более высоких температурах. Это свидетельствует о большей степени превращения композиций, отвержденных ускоренными электронами. Проведенные исследования показали, что их применение для отверждения лакокрасочных материалов позволяют получать покрытия со свойствами, превосходящими таковые для покрытий, получаемых другими методами.

Из приведенных результатов следует также, что отверждение покрытий ускоренными электронами необходимо проводить при минимальных плотностях тока, что позволит снизить дозу поглощенной энергии для получения покрытий с высокими физико-механическими свойствами. Поэтому одним из рациональных условий отверждения покрытий ускоренными электронами является облучение пучками с большим средним током и его малой плотностью или проведение облучения в несколько приемов.

1. Колотыркин Я. М., Карпов В. Л. Перспективы использования достижений радиационной химии в народном хозяйстве.— Журн. Всесоюз. хим. о-ва, 1973, 18, № 3, с. 242—245.
2. Брегер А. Х. Радиационно-химическая технология, ее задачи и методы.— М.: Атомиздат, 1979.—80 с.
3. Ширяева Г. В., Козлов З. Д. Технология радиационного отверждения покрытий.— Там же, 1980.—176 с.
4. А. с. 559940 (СССР). Лак/И. Д. Борисюк, А. А. Чуйко, Г. И. Денисенко и др.— Оpubл. в Б. И., 1977, № 20.
5. А. с. 598919 (СССР). Лак/И. Д. Борисюк, Г. И. Денисенко, А. А. Чуйко и др.— Оpubл. в Б. И., 1978, № 11.
6. Тейтельбаум Б. Я. Термохимический анализ полимеров.— М.: Наука, 1972.—232 с.
7. Фрейдлин А. С. Действие ионизирующей радиации на древесину и ее компоненты.— М.; Л.: Гомлесбумиздат, 1961.—119 с.
8. Баженов В. А. Пьезоэлектрические свойства древесины.— М.: Изд-во АН СССР, 1959.—240 с.
9. Омельченко С. И. Сложные олигоэфирсы и полимеры на их основе.— Киев: Наук. думка, 1976.—216 с.
10. Глазкова К. Г., Ширяева Г. В., Клишконт Э. Р. Старение радиационно-отвержденных покрытий на основе полиэфирного лака ПЭ-232.— Лакокрасочные материалы и их применение, 1976, № 5, с. 63—65.
11. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров.— М.: Химия, 1977.—304 с.

Украинский научно-исследовательский институт механической обработки древесины
Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР
Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР

Поступила
21 мая 1982 г.

УДК 678.664.088.8

СИНТЕЗ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИУРЕТАНОСЕМИКАРБАЗИДОВ И ИХ СВОЙСТВА

А. П. Греков, Л. Б. Гончарова, Г. С. Борисов, К. Д. Троев

В данной работе синтезированы линейные фосфорсодержащие полиуретаносемикарбазида, обладающие пониженной горючестью, на основе гидроксилсодержащих соединений, диизоцианатов и дигидразидов фосфоновых кислот, содержащих атомы фосфора в боковой цепи, и исследованы некоторые их свойства.

Фосфорсодержащие дигидразиды этил-(2-оксиэтил)фосфоновой, этил-(2-оксиэтил)- и этил-(2-оксибутил)метилфосфоновой кислот с атомами фосфора в боковой цепи получали взаимодействием диэтилового эфира 1,2-дикарбометоксиэтилфосфоновой, диэтилового и дибутилового эфиров 2,3-диметоксикарбонилпропанфосфоновой кислот с гидразин-