

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte

Polimērmateriālu institūts

Zane Grigale-Soročina

Doktora studiju programmas “Ķīmijas tehnoloģija” doktorante

**UV AKTIVĒTAS URETĀNAKRILĀTU
KOPOLIMERIZĀCIJAS PĀRKLĀJUMI
IZMANTOŠANAI KOSMĒTIKAS NOZARĒ**

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskais vadītājs
profesors *Dr. habil. sc. ing.*
MĀRTIŅŠ KALNIŅŠ

RTU Izdevniecība

Rīga 2021

Grigale-Soročina, Z. UV aktivētas uretānakrilātu kopolimerizācijas pārklājumi izmantošanai kosmētikas nozarē. Promocijas darba kopsavilkums. Rīga: RTU Izdevniecība, 2021. 44 lpp.

Iespiests saskaņā ar RTU promocijas padomes “RTU P-01” 2021. gada 11. maija sēdes lēmumu, protokols Nr. 04030-9.1/22

<https://doi.org/10.7250/9789934226601>

ISBN 978-9934-22-660-1 (pdf)

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ZINĀTNES DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs izvirzīts zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2021. gada 23. septembrī Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 3, 272. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Profesors *Dr. sc. ing.* Jurijs Ozoliņš,
Rīgas Tehniskā universitāte

Vadošais pētnieks *Dr. chem.* Bruno Andersons,
Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūts, Latvija

Asociētā profesore *Dr. Eglė Fataraitė-Urbonienė*,
Kaunas Tehniskā universitāte, Lietuva

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājusi šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Zane Grigale-Soročina(paraksts)

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tajā ir ievads, trīs nodaļas, secinājumi, literatūras saraksts, 107 attēli, kopā 140 lappuses. Literatūras sarakstā ir 197 avoti.

PATEICĪBA

Visdziļākā pateicība manam zinātniskajam vadītājam profesoram Mārtiņam Kalniņam par pacietību un ieguldīto milzīgo darbu! Paldies, ka Jūs vadījāt mani visa darba izstrādes laikā! Paldies par Jūsu ieteikumiem, zinātnisko interesi izpētīt un izprast mūsu sistēmas līdz maksimālajai iespējamajai pakāpei! Paldies par Jūsu morālo atbalstu un motivāciju darba izstrādes laikā! Bez Jūsu atbalsta nebūtu šī promocijas darba. Liels Jums paldies par visu!

Izsaku visdziļāko pateicību Veltai Tupureinai par uzmundrinājumu, padomiem un atbalstu promocijas darba tapšanā. Zināšanas un pieredze, ko es ieguvu no Tupureinas kundzes ir neaptverama vērtība. Liels paldies profesorei Skaidrītei Reihmanei par uzmundrinājumu un iedrošinājumu!

Vēlos pateikties kolēģiem no “*Kinetics Nail Systems*” par zinātniskajām diskusijām un praktiskajiem padomiem. Paldies Polimērmateriālu un Tehniskās fizikas institūta darbiniekiem par pretimnākšanu un palīdzību testu veikšanā.

Vissirsnīgākais paldies manai ģimenei: vīram, vecākiem, vīra vecākiem, maniem bērniem, kas bija klāt promocijas izstrādes procesā, atbalstīja, uzmundrināja mani un ļāva man vakarus un brīvdienas veltīt promocijas darba izstrādei!

Zane Grigale-Soročina

SATURS

SVARĪGĀKO SAĪSINĀJUMU UN APZĪMĒJUMU SARAKSTS.....	6
DARBA VISPARĒJS RAKSTUROJUMS.....	8
Tēmas aktualitāte.....	8
Darba mērķis	8
Darba uzdevumi.....	8
Darba zinātniskā novitāte	9
Darba praktiskā nozīme	9
Aizstāvamās tēzes.....	9
Darba saturs un apjoms	10
Darba aprobācija un publikācijas	10
PROMOCIJAS DARBA ĪSS SATURS.....	13
EKSPERIMENTU REZULTĀTU APKOPOJUMS UN TO IZVĒRTĒJUMS.....	15
1. Pētījumu objekta izvēle.....	15
2. Starta kompozīcijas veidošana.....	16
3. Iniciatora optimālā satura noteikšana	17
4. Bāzes diakrilāta un komonomēru izvēle un to satura attiecību noskaidrošana.....	19
4.1. Bāzes diakrilātu izvēle	19
4.2. Komonomēru izvēle.....	22
4.3. Atšķirīgu KM ietekme uz sistēmas kopolimerizācijas gala produkta svarīgākiem rādītājiem	25
4.4. KM ietekme uz nepolimerizētas kompozīcijas slapēšanas spēju.....	29
4.4. KM ietekme uz pārklājumu adhēzijas saistību un saistības noturību	30
4.5. Kopsavilkums	31
5. Piedevas un to ietekme uz kompozīciju īpašībām	31
5.1. Piedevu ietekme uz nepolimerizētas kompozīcijas īpašībām	31
5.2. Piedevu ietekme uz pārklājumu īpašībām	33
5.3. Piedevu ietekme uz adhēzijas saistību un adhēzijas saistības noturību	35
5.4. Piedevu ietekme uz pārklājuma īpašībām. Kopsavilkums.....	35
6. Pārklājumu adhēzijas testu rezultāti	36
7. Pigmentētu kompozīciju krāsas stabilitāte.....	37
8. Formulu izveides metodoloģija trīsšķāņu pārklājumam.....	38
SECINĀJUMI	41
LITRATŪRAS SARAKSTS.....	43

SVARĪGĀKO SAĪSINĀJUMU UN APZĪMĒJUMU SARAKSTS

A – spektra absorbcijas vērtība
 A_N – adhēzijas saistības noturība
 A_S – adhēzijas saistība
BDA – bāzes diakrilāti
 c – masas koncentrācija
CAB – celulozes acetāta butirāts
 c_{in} – iniciatora masas koncentrācija
 D_{∞} – piliena diametrs līdzsvara stāvoklī
DTA – dinamiski termiskā analīze
 E – elastības modulis
E10 – bāzes diakrilāts *Exothane 10*
E26 – bāzes diakrilāts *Exothane 26*
E8 – bāzes diakrilāts *Exothane 8*
EGDMA – etilēnglikoldimetakrilāts
 ΔE – krāsas izmaiņa laikā
FTIR – Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija
 G – gelfrakcija
 Gl – virsmas spīdums
 Gl^* – virsmas spīdums pēc nodilumizturības testa
HPMA – hidroksipropilmetakrilāts
HV – Vikersa mikrocietaība
 $K_{C=C}$ – akrilātu vinilgrupu konversijas pakāpe
KM – komonomērs
 M_C – šķērssaistītās struktūras statistiskās molekulmasas lielums starp blakus esošām šķērssaitēm
NC – nitroceluloze
 Q – uzbriešanas pakāpe
 $R^\bullet$ – brīvais radikālis
 R_0 – $(A_{810}/A_{1716})_0$ vai $(A_{1636}/A_{1716})_0$ relatīvā absorbcija pirms izturēšanas UV starojumā
 R_t – $(A_{810}/A_{1716})_t$ vai $(A_{1636}/A_{1716})_t$ relatīvā absorbcija pēc noteikta t_{UV}
SB – sahares benzoāts
TBCHA – terc-butilcikloheksilakrilāts
THFA – tetrahidrofurfurilakrilāts
 T_{MAX} – reakcijas maksimālā temperatūra
TMBFF – 2,4,6-trimetilbenzoilfenil fosfāts
 t_p – polimerizācijas laiks
 T_R – reakcijas temperatūra
 T_S – silšanas temperatūra
 t_{UV} – UV starojuma iedarbības laiks
 ϵ_B – relatīvā deformācija sagraušanas brīdī

θ – līdzsvara slapēšanas leņķis
 λ_{MAX} – UVstarojuma maksimālais viļņa garums
 λ_p – polimerizācijas ierosināšanas viļņa garums
 ρ – šķērssaistīta polimēra blīvums
 σ_B – stiprības robežspriegums
 σ_{SA} – virsmas spraigums uz robežvirsmas adhezīvs-substrāts
 σ_S – substrata virsmas praigums
 η – viskozitāte
 v – šķērssaistītu blīvums
 ϕ – šķērssaistīšanās funkcionalitāte
 ψ_{POL} – polimēra masas daļa
 $\psi_{\text{ŠKID}}$ – šķīdinātāja masas daļa
 $\varphi_{\text{ŠKID}}$ – šķīdinātāja tilpuma daļa
 φ_{POL} – polimēra tilpuma daļa

DARBA VISPARĒJS RAKSTUROJUMS

Tēmas aktualitāte

UV starojumā cietējošu šķidru bifunkcionālu monomēru izmantošana kosmētisko pārklājumu iegūšanai ir virziens, kas strauji attīstās. Šie pārklājumi, salīdzinot ar pārklājumiem, kas veidojas, žūstot polimēru šķīdumiem, spēj nodrošināt ievērojami augstākus iegūstamā pārklājuma ekspluatācijas īpašību rādītājus.

Pētījuma lietišķā iecere ir izveidot kompozīciju, kas dozēta UV starojuma ietekmē efektīvi polimerizējas un veido pārklājumu, kas atbilst visām nagu pārklājumu noteiktajām prasībām.

Kā pārklājumu kompozīcijas pamatkomponentes visbiežāk izmanto akrilātus, kas UV starojumā un iniciatora klātbūtnē salīdzinoši īsā laika periodā veido ķīmiski šķērssaistītas struktūras ar pārklājumam nepieciešamām īpašībām.

Izvērtējot dažādu akrilātu svarīgāko īpašību kopumu, jāsecina, ka sasniedzamajam mērķim īpaši piemēroti ir uretāna akrilāti. Tie spēj veidot šķērssaistītas struktūras ar plašu mehānisko īpašību spektru. To viskozitāte pirms sacietēšanas un cietēšanas ātrums variē plašās robežās. Tas ļauj izvēlēties sistēmā ieejošās pamatkomponentes un izveidot kompozīcijas, kas atbilstu uzstādītajām uzklāšanas tehnoloģiskajām un izveidotā pārklājuma ekspluatācijas īpašību prasībām.

Sākotnēji UV staros cietējoša pārklājuma izejvielas tika pārņemtas no zobuārstniecības, laku, krāsu un pārklājumu industrijas. Šo industriju izejvielu lietošana kosmētikas nozarē saistīta ar patērētājiem bīstamu produktu veidošanos un arodslimību riska pieaugumu. Tādējādi svarīgi ir atrast un izpētīt pārklājuma sastāva komponentes, kas atbilstu ES Kosmētikas regulas prasībām.

Lai kompozīcija būtu izmantojama kosmētisko pārklājumu prasībām, tai jāatbilst virknei tehnoloģisko īpašību prasībām un jāveido pārklājumi ar specifiskiem fizikāli mehānisko, virsmas un adhēzijas saistības īpašību rādītājiem. Tāpēc līdzšinējā UV starojumā cietējošo pārklājumu pieredze nav piemērojama.

Nav skaidri izejas komponentu izvēles principi. Ir jāizstrādā kompozīciju veidošanas, cietēšanas procesa un cietēšanas produkta īpašību pētīšanas un testēšanas metodikas, kas nodrošinātu iespēju izveidot pārklājumus ar vēlamo īpašību kopumu.

Darba mērķis

Darba mērķis ir izstrādāt uretāna akrilātu UV aktivētas polimerizācijas kompozīciju veidošanas metodoloģiju un iegūt visam prasību un ierobežojumu spektram atbilstošus kosmētiskos pārklājumus.

Darba uzdevumi

Pētījumam definēti vairāki darba uzdevumi.

1. Izstrādāt komponentu izvēles, kompozītsistēmu veidošanas un atbilstošo pārklājumu iegūšanas metodoloģiju.

2. Izstrādāt metodoloģiju iegūstamo pārklājumu struktūras un īpašību kopuma novērtēšanai.
3. Izpētīt atsevišķu kosmētisko pārklājumu veidošanai piemērotu uretāna diakrilātu un monoakrilātu ķīmiskās dabas un to satura attiecību ietekmi uz UV aktivētas kopolimerizācijas procesā veidojošos šķērssaistīto struktūru rādītājiem un atbilstošiem pārklājuma īpašību rādītājiem.
4. Novērtēt atsevišķu piedevu ietekmi uz šķērssaistīto pārklājumu īpašībām, to adhēzijas saistību ar pārklājamo virsmu un noturību pārklājuma noņemšanas procesā.

Darba zinātniskā novitāte

Izstrādāta kompleksa metodoloģija akrilātu kompozītsistēmu veidošanai un atbilstošo kosmētisko pārklājumu iegūšanai UV aktivētas kopolimērizācijas procesā, kā arī iegūstamo pārklājumu adekvātai struktūras rādītāju un īpašību kopuma novērtēšanai.

Izstrādātas uretāna diakrilātu un atsevišķu monoakrilātu kompozīcijas, kas kosmētisko laku prasībām atbilstoša UV aktivētas kopolimerizācijas procesa apstākļos cietējot veido šķērssaistītas struktūras pārklājumus ar augstiem stiprības-deformācijas, virsmas cietības, virsmas gaismas atstarošanas spējas, adhēzijas saistības un citiem rādītājiem.

Noskaidrots, ka sacietējušu pārklājumu stiprības-deformācijas rādītājus pamatā nosaka kopolimerizācijas procesā sasniegtā komponentu šķērssaistīšanās pakāpe, ko iespējams kontrolēt ar komonomēru satura attiecībām.

Darba praktiskā nozīme

Izpētītas un atrastas izejvielas jaunu UV staros cietējošu kompozītmateriāla pārklājumu veidošanai un lietošanai cilvēka nagu pārklājumiem, kura komponentes ir saudzīgas cilvēka veselībai, tādējādi samazinot arodslimību risku, mazinot darba vides riska faktorus meistariem un alerģijas / kairinājuma risku gala patērētājiem / kompozītmateriālu lietotājiem.

Izstrādāta jaunu pārklājumu izstrādes un testēšanas metodoloģija.

Izstrādāta formulu izveides metodoloģija trīsslāņu pārklājumiem.

Pārklājumi pārbaudīti laboratoriski un *in-vivo* uz dabīgajiem nagiem.

Izstrādāti pārklājumu adhēzijas saistības testi uz dabīgajiem nagiem, un veikts pārklājumu sastāvu salīdzinājums saistībā ar to funkcionalitāti un ietekmi uz cilvēku veselību (rezultāti atspoguļoti promocijas darbā).

Izstrādātās formulācijas ir kalpojušas kā bāzes sistēmas, no kurām uzņēmumā SIA “*Kinetics Nail Systems*” tiek ražoti pasaules līmeņa UV staros cietējoši nagu pārklājumi.

Aizstāvamās tēzes

Veidojot uretāna diakrilātu un monoakrilātu UV aktivētas kopolimerizācijas kompozīcijas, ir iespējams ievērot bez izņēmuma visas specifiskās kosmētisko pārklājumu nozares noteiktās prasības un ierobežojumus: gan tos, kas nosaka kompozīcijas starta rādītājus, pārklājuma

slāņa uzklāšanas un fotocietēšanas procesu nosacījumus, gan tos, kas definē sacietējuša pārklājuma ekspluatācijas un pēcekspluatācijas īpašību rādītāju kopumu.

Izstrādātās optimāla sastāva kompozīcijas spēj nodrošināt nepieciešamo sistēmas pārklājums – pamatne (naga) struktūras integritāti ekspluatācijas procesā (pārklājuma stiprības-deformācijas rādītāji, virsmas cietība, pārklājuma adhēzijas saistības rādītāji ar pamatni) un vienlaikus vieglu un ērtu izveidotās struktūras dezintegrēšanos nokalpojuša pārklājuma noņemšanas procesā, iedarbojoties ar šķīdinātājiem.

Darba saturs un apjoms

Promocijas darbs uzrakstīts latviešu valodā, tajā ir ievads un trīs galvenās nodaļas: literatūras apskats, metodiskā daļa, eksperimentu rezultātu apkopojumi un to izvērtējums, secinājumi, literatūras saraksts, 107 attēli, 32 tabulas, kopā 140 lappuses. Literatūras sarakstā izmantoti 197 informācijas avoti.

Darba aprobācija un publikācijas

Promocijas darba galvenie zinātniskie sasniegumi un rezultāti prezentēti deviņās starptautiskās zinātniskās konferencēs.

Par promocijas darba tēmu publicēti 10 pilna teksta zinātniskie raksti, kas atrodami *Scopus* datubāzē, viena pilna teksta publikācija konferenču rakstu krājumā un 11 zinātniskās konferenču tēzes.

Galvenie pētījuma rezultāti atspoguļoti pilna teksta rakstos

1. Grigale-Sorocina Z., Birks I., Vindedze E. Evaluation of Photoinitiator and Fluorescent Pigments Impact on Color Stability in Pigmented UV-curable Coatings. *Solid State Phenomena*. 2021, 320, 77–82. (*Scopus*).
2. Grigale-Sorocina Z., Birks I., Vindedze E. Evaluation of Reactive Diluent Impact on Stability of Systems Viscosity in UV-Curable Compositions. *Solid State Phenomena*. 2021, 320, 150–154. (*Scopus*).
3. Z. Grigale-Sorocina, I. Birks. Hectorite and bentonite effect on water-based polymer coating rheology. *Comptes Rendus Chimie*. 2019, 22, 169–174. (*Scopus*).
4. Grigale-Sorocina Z., Pilipavica R., Birks I. Spectrophotometric Evaluation of Pigmented Urethane Acrylate Colour Stability. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019, 660, 012058. (*Scopus*).
5. Grigale-Sorocina Z., Pilipavica R., Birks I. Spectrophotometric Evaluation of Urethane Acrylate Based Pigment Colour Stability. *SOJ Materials Science & Engineering*. 2018, 6 (1): 1–4.
6. Grigale-Sorocina Z., Kalnins M., Birks I. Analysis of Pigment Process and Production techniques for Use in Nail Polish Systems, *Solid State Phenomena*. 2017, 267, 109–113. (*Scopus*).

7. Grigale-Sorocina Z., Kalnins M., Birks I. Processing Technology Development for Organic Clay Suspension System, *Solid State Phenomena*. 2017, 267, 7–11. (Scopus).
8. Grigale-Sorocina Z., Kalnins M., Simanovska J., Vindedze E., Birks I., Brazdauska E. Effect of Additives on UV-activated Urethane Acrylate Polymerization Composite Coatings. *Materials Science (Medžiagotyra)*. 2016, 22 (1), 54–59. (Scopus).
9. Grigale-Sorocina Z., Kalnins M., Gross K.A. Influence of monomer on structure, processing and application characteristics of UV curable urethane acrylate composite coatings. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Mse)*. 2016, 111. (Scopus).
10. Simanovska J., Grigale-Sorocina Z. Design For Sustainability Approach During Product Development – A Case Study Using Innovative Nail Polishes Developed By A Small Enterprise. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*. 2016, 65 (3), 297–303. (Scopus).
11. Grigale-Sorocina Z., Kalnins M., Simanovska J., Vindedze E., Birks I., Brazdauska E. Additives in UV-activated urethane acrylate polymerization composite coatings. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*. 2015, 64 (1), 88–93. (Scopus).

Galvenie pētījumu rezultāti, kas atspoguļoti konferenču tēzēs

1. Z. Grigale-Sorocina, E.Vindedze, I. Birks. Evaluation of adhesion for polymer composite coatings. *Materials Science and Applied Chemistry. Programme and abstract book*, Latvia, Riga, 24 October, 2019.
2. Z. Grigale-Sorocina, E.Vindedze, I. Birks. Correlation of mechanical properties of polymer composite coatings with viscosity of unpolymerized system. *Materials Science and Applied Chemistry. Programme and abstract book*, Latvia, Riga, 24 October, 2019.
3. Z. Grigale-Sorocina, I. Birks, R. Pilipavica. Spectrophotometric evaluation of pigmented urethane acrylate coating colour stability. *4th International conference Innovative Materials, Structures and Technologies 2019*, Latvia, Riga, 25–27 October, 2019, RTU Faculty of Civil Engineering.
4. Z. Grigale-Sorocina, I. Birks. Hectorite and bentonite effect on water-based polymer coating rheology. *2nd International symposium Clays and ceramics. Book of abstracts*, University of Latvia, Latvia, Riga, 29–31 January, 2018. University of Latvia, p. 38.
5. Z. Grigale-Soročina, M. Kalniņš, I. Birks. Analysis of Pigment Process and Production techniques for Use in Nail Polish Systems. *26th International Baltic Conference Materials Engineering 2017*, Lithuania, Kaunas, 26–27 October, 2017.
6. Z. Grigale-Soročina, M. Kalniņš, I. Birks. Processing Technology Development for Organic Clay Suspension System. *26th International Baltic Conference Materials Engineering 2017*, Lithuania, Kaunas, 26–27 October, 2017.
7. Z. Grigale-Sorocina, M. Kalnins. Methods to evaluate the adhesion behavior for UV-activated urethane acrylate composite coatings for short term applications. *MSAC*

conference proceedings and programme, Latvia, Riga, 21 October, 2016. Riga RTU Press, p. 63–67.

8. Grigale-Sorocina Z., Kalnins M., Birks I., Brazdauska E. Impact of Monomer Nature on Short-Term Coating Characteristics of UV Curing Urethane Acrylate Composite System. *Baltic Polymer Symposium 2015*, Latvia, Sigulda, 16–18 September, 2015, p. 122.
9. Grigale-Sorocina Z., Kalnins M., Simanovska J., Vindedze E., Birks I., Brazdauska E. UV-Activated Polymerization Composite Coatings. *Baltic Polymer Symposium 2014*, 24–26 September, Laulasmaa, Estonia, 2014, p. 101.
10. Grigale-Sorocina Z., Kalnins M. UV-Activated Polymerization Composite Coatings. *23rd International Baltic Conference Materials Engineering 2014, Book of Abstracts*, Lithuania, Kaunas, 23–24 October, 2014, Kauno Technologijos universitetas, p. 64–65.
11. Grigale-Sorocina Z., Kalnins M., Vindedze E. UV-Activated Polymerization Composite Coatings. *Riga Technical University 55th International Scientific Conference*, Abstracts, Latvia, Riga, 14–17 October, 2014. Riga RTU Press, p. 57.

PROMOCIJAS DARBA ĪSS SATURS

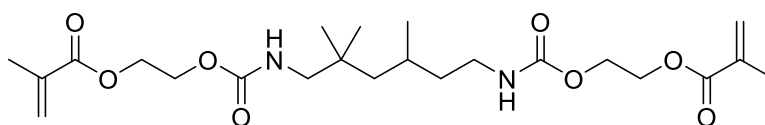
Ievadā pamatota promocijas darba aktualitāte, formulēts darba mērķis un galvenie uzdevumi, izklāstītas darba pamatnostādnes.

Literatūras apskatā apkopota informācija par dabīgo nagu pārklājumu veidiem un to sastāva pamatkomponentēm. Raksturoti pamatkomponentu izvēles ierobežojumi. Aprakstīta apstākļu un komponentu ietekme uz dabīgo nagu.

Metodiskajā daļā raksturoti pētījumā izmantotie materiāli un aprakstītas pētīšanas metodes.

Kā pamatkomponentes UV aktivētas polimerizācijas kompozīciju veidošanai izmantots *Exothane* saimes diuretāndiakrilātus (ražotājs “*Esstech*” Ltd.), kas ir atšķirīgas uzbūves alkildiuretāndiakrilātu (piemēram, trimetilheksildiuretāndiakrilāts, 1. att.) kompozīcijas (1. tab.).

Kā komonomēri (KM) izmantoti vairāki akrilāti ar mazu viskozitāti (2. tab.).



1. att. Trimetilheksildiuretāndiakrilāta formula.

1. tabula

Izmantoto bāzes dialrilātu (BDA) raksturojums

Nosaukums	<i>Exothane 8</i>	<i>Exothane 26</i>	<i>Exothane 10</i>
Saīsinājums	E8	E26	E10
Molekulmasa, g/mol	600–1300	700–1400	400–1000
Viskozitāte, Pa·s	31,5	16,2	72,1

2. tabula

Izmantoto komonomēru raksturojums

Ķīmiskais nosaukums	Hidroksiipropilmetakrilāts (“ <i>Esstech</i> ” Ltd.)	Terc-butilcikloheksilakrilāts (“ <i>Sartomer</i> ” Ltd.)	Etilēnglikoldimetakrilāts (“ <i>Sartomer</i> ” Ltd.)	Tetrahydrofurfurilakrilāts (“ <i>Sartomer</i> ” Ltd.)
Saīsinājums	HPMA	TBCHA	EGDMA	THFA
Struktūrformula				
Molekulmasa, g/mol	144,17	210,31	198,22	156,18
Funkcionalitāte	1	1	2	1
Viskozitāte, mPa·s	12,5	19,2	13,6	17,8

Balstoties uz patentu izpēti, izejvielu ražotāja ieteikumiem un izmantotās UV starotāja spektra diapazonu, kā fotoiniciators tika izmantots 2,4,6-trimetilbenzoinilfenilfosfāts (TMBFF, piegādātājs *BASF*), kura UV absorbcijas spektrs ir tuvs prasītajam: (390–420 nm).

Papildus pētījumos izmantotas piedevas: nitroceluloze (NC), celulozes acetāta butirāts (CAB), saharozes benzoāts (SB), pirogēns silīcija dioksīds un pigmenti.

Nodaļas pamatsaturu veido nepolimerizētu kompozītsistēmu un to veidoto pārklājumu pētīšanas metožu un nosakāmo parametru raksturojums:

- 1) kompozīciju viskozitātes un plūstamības novērtēšana;
- 2) kompozīciju virsmas spraiguma un slapēšanas spējas novērtēšana;
- 3) pigmentētu kompozīciju stabilitātes un sedimentācijas novērtēšana laikā;
- 4) polimerizācijas procesa difirenciāli termiskā (DTA) un spektroskopiskā (FTIR) analīze; pārklājuma polimerizācijas dziļuma noteikšana;
- 5) polimerizētu sistēmu šķērssaistītās daļas satura noteikšana;
- 6) pārklājumu stiprības-deformācijas rādītāju noteikšana stiepē;
- 7) pārklājumu virsmas cietības, virsmas spīduma un virsmas nodilumizturības novērtēšana;
- 8) pārklājumu adhēzijas saistības un saistības noturības novērtēšana;
- 9) pigmentētu pārklājumu spektroskopiskā analīze un krāsas nemainības novērtējums;
- 10) pārklājumu sastāvu salīdzinājums saistībā ar to funkcionalitāti un ietekmi uz cilvēku veselību.

Nodaļā aprakstīta kompozīciju iegūšanas procesa gaita.

EKSPERIMENTU REZULTĀTU APKOPOJUMS UN TO IZVĒRTĒJUMS

1. Pētījumu objekta izvēle

Darba pamatmērķis bija izveidot kompozītsistēmas, kas būtu droši un efektīvi izmantojamas augstas kvalitātes dabīgā naga pārklājuma iegūšanai.

Šī mērķa sasniegšanas stratēģiju lielā mērā nosaka kosmētiskām lakām noteiktās obligāti izpildāmās prasības.

Prasības lakas komponentēm:

- 1) lakas kompozīcijas komponentēm jāatbilst ES Kosmētikas regulas Nr. 1223/2009 [1] un ASV FDA (*Food and Drug Association*) prasībām, kas nodrošina to, ka kompozīcija ir droša lietošanai un nav kaitīga cilvēka veselībai [2], [3].

Prasības lakai, to uzklājot:

- 1) lakai jābūt uzklājamai ar otiņu istabas temperatūrā;
- 2) vienā uzklāšanas paņēmienā lakai jānodrošina iegūtā slāņa biezums 30–50 μm robežās. Ilgstoša pieredze liecina, ka tas sasniedzams, ja lakas viskozitāte η uzklājot ir robežās 1–5 $\text{Pa}\cdot\text{s}$;
- 3) lakai labi jāslapē naga virsma;
- 4) lakai optimāli jāizplūst pa naga virsmu.

Prasības lakai cietējot:

- 1) uzklātam lakas slānim jāsadzīst 30–60 s laikā;
- 2) cietinot UV aktivētas polimerizācijas ceļā, ierosināšanas viļņa garumam λ_p jābūt 390–420 nm, spektra maksimumam – 405 nm.

Prasības sacietējušam pārklājumam:

- 1) pārklājumam jābūt noteiktam optisko īpašību rādītāju kopumam (virsmas spīdums $GI > 70$ GU, gaismas caurlaidība 75–100 %);
- 2) pārklājumam jāatbilst šādiem stiprības-deformējamības rādītājiem:
 - a) elastības modulis stiepē $E = 200\text{--}2000$ MPa;
 - b) trūkšanas pagarinājums $\epsilon_B = 20\text{--}160$ %;
 - c) virsmas cietība (pēc Vickersa) $HV > 50$ MPa;
- 3) pārklājumam noturīgi jāsaistās ar naga virsmu;
- 4) pārklājuma adhēzijas saistībai (A_S) pret substrātu pēc ISO 4624 jābūt ne mazākai par 2 MPa (kā substrātu izmantojot metālu).

Ilgizturības prasības sacietējušam pārklājumam:

- 1) sacietējušam slānim visi minētie rādītāji jā saglabā 2–4 nedēļu laikā;

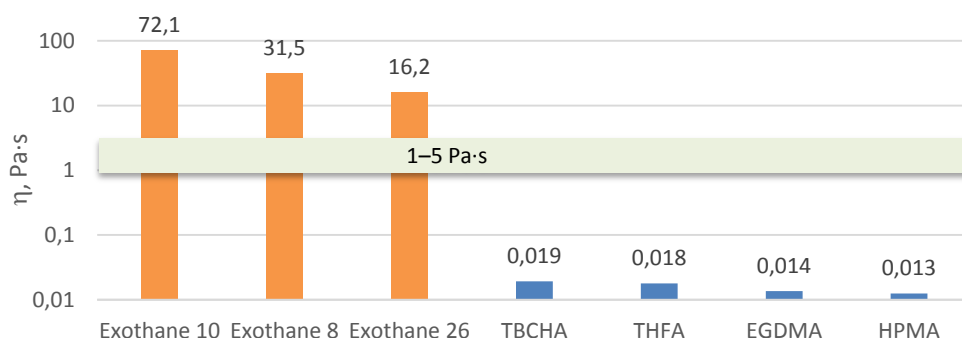
- 2) pārklājuma noturībai uz dabīgajiem nagiem jābūt vismaz divas nedēļas;
- 3) pārklājuma virsmas spīdumam nēsāšanas laikā jā saglabājas $GI^* > 60$ GU.

Prasības sacietējumam pārklājumam, to noņemot

- 1) pārklājumam jābūt viegli noņemam ar paņēmienu, kas saudzē nagu.

2. Starta kompozīcijas veidošana

Lai atrastu optimālu iniciatora koncentrāciju, bija nepieciešams izveidot uretān akrilātu starta kompozīciju. Noteicošais faktors bija izveidojamās kompozīcijas viskozitāte η .



2. att. Izvēlēto akrilātu viskozitāte η un gala kompozīcijai noteiktās viskozitātes prasību apgabals.

Kā redzams 2. attēlā, visu izvēlēto bāzes diakrilātu BDA viskozitāte gandrīz par kārtu pārsniedz kompozīcijai pieļaujamo viskozitātes diapazonu (1–5 Pa·s). Tas nozīmē, ka starta kompozīcijas izveidei BDA ir jā kombinē ar KM, kuru viskozitāte ir ievērojami zemāka.

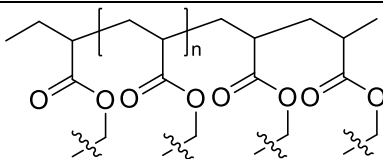
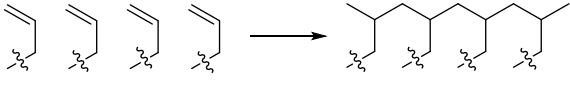
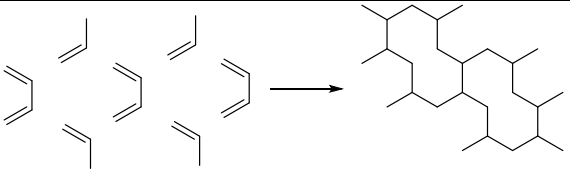
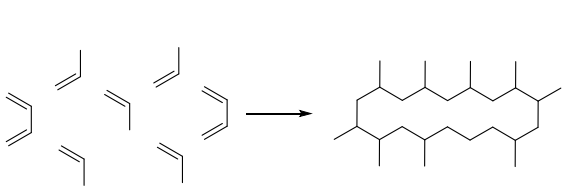
Veidot kompozīciju no KM vien nav iespējams, jo to viskozitāte ir vairāk nekā divas kārtas zemāka par pieļaujamo

Nepieciešamība kombinēt BDA ar KM ir saistīta ar specifiskas uzbūves šķērssaistīta polimerizācijas produkta veidošanos (skat. akrilātu polimerizācijas shēmu 3. tab.)

3. tabula

Akrilātu polimerizācijas shēma

Polimerizācijas posma apraksts	Shēma
Iniciatora molekulas UV aktivētas homolītiskas sadalīšanās rezultātā veidojošies radikāli $R^\bullet$ pievienojas akrilāta molekulas vinilgrupai, veidojot augošo makroradikālu.	
Akrilāta molekulas pievienojas augošajam makroradikālam.	

Polimerizācijas procesā veidojas polimēru virkne.	
Polimerizējoties monofunkcionāliem akrilātiem, rodas lineāri polimēri.	
Ja akrilātu funkcionalitāte ir 2 un vairāk, veidojas sazaroti un šķērssaistīti polimerizācijas produkti (idealizēta diakrilātu polimerizācijas produkta uzbūve).	
Ja diakrilātiem pievieno monoakrilātus, notiek monoakrilāta un diakrilāta kopolimerizācija. Monoakrilāta molekulas haotiski iebūvējas diakrilātu veidotajā šķērssaistītajā struktūrā, retinot šķērssaites, proporcionāli to saturam kopolimērā.	

3. Iniciatora optimālā satura noteikšana

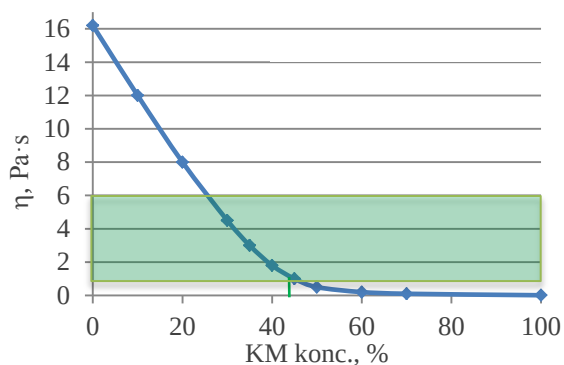
Starta kompozīcijas izveidei no atlasītajiem savienojumiem izvēlēts BDA ar vismazāko viskozitāti – E26 ($\eta = 16,2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) un KM (HPMA) ar vismazāko viskozitāti ($\eta = 12,5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$). Tas dod iespēju iegūt kompozīciju ar vēlamu viskozitāti, izmantojot mazāku monofunkcionālā komonomēra saturu.

Izvēlēts HPMA (3. att.) saturu kompozīcijā 45,0 %, kas atbilst kompozīcijas viskozitātes minimālajai pieļaujamajai robežai – $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

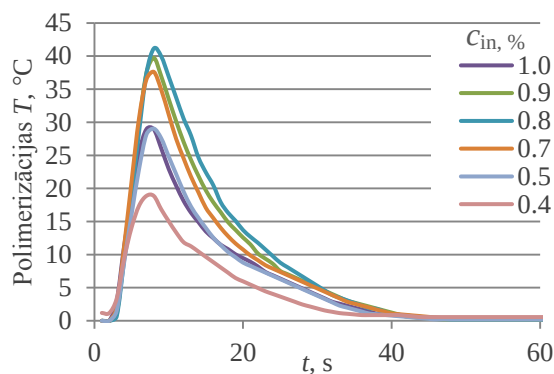
Iniciatora TMBFF saturs kompozīcijā tika variēts diapazonā 0,4–1,0 % (2. att.).

Tika pētīta UV aktivētas foto kopolimerizācijas gaita pie dažāda iniciatora satura, izmantojot procesa diferenciāli termisko analīzi (DTA) (4. att.). No $T_R(t)$ (4. att.) līknēm tika noteikti vairāki foto polimerizāciju raksturojoši lielumi (4. tab.):

- zem līknes $T_R(t)$ pilna laukuma Q vērtība, kas atbilst polimerizācijas gaitā izdalītajam siltuma daudzumam, respektīvi, reakcijas iznākamam;
- zem līknes laukuma vērtība līdz reakcijas laikam 30 s, Q_{30} ;
- vislielākais temperatūras T_R augšanas ātrums $T^\bullet = dT/dt$;
- maksimālā T_R vērtība – T_{MAX} ;
- $(T_R + T_S)$ maksimālā vērtība T^*_{MAX} , kur T_S – UV lampas izsauktā silšanas temperatūra;
- laiks, kas atbilst reakcijas beigām – t_∞ .



3. att. Kompozīcijas (*Exothane 26*)-HPMA viskozitātes η atkarība no HPMA satura.



4. att. Sistēmas: (*Exothane 26*)-HPMA polimerizācija temperatūras T_R maiņa fotopolimerizācijas laikā t pie dažāda iniciatora TMBFF satura c_{in} .

4. tabula

Sistēmas *Exothane 26* un HPMA polimerizācijas reakcijas raksturlielumi pie dažāda iniciatora TMBFF satura

$c_{in}, \%$	Q , nos. vien.	Q_{30} , nos. vien.	$T_{MAX}, ^\circ C$	$T^*_{MAX}, ^\circ C$	$T^*, ^\circ C/s$	t_{∞}, s
0,4	244	243	18	43	6,1	43
0,5	383	359	29	56	7,3	45
0,7	487	450	37	64	9,9	48
0,8	556	520	41	68	10,5	49
0,9	516	481	40	66	10,3	47
1,0	390	363	29	54	8,3	46

Kā redzams no 4. tabulā, vislielākā Q vērtība, tātad – vislielākais polimerizācijas reakcijas iznākums, tiek sasniegts pie $c_{in} = 0,8 \%$.

Pie šī paša iniciatora satura tiek sasniegts vislielākais reakcijas iznākums 30 s laikā – Q_{30} .

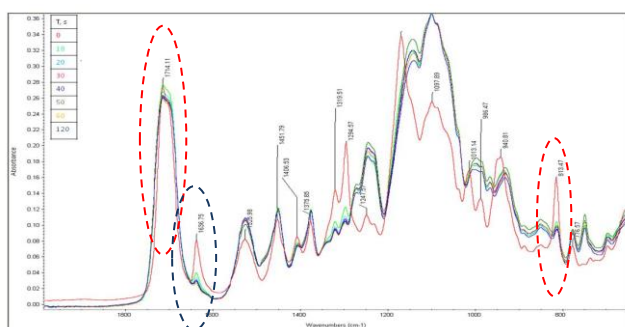
Iniciatora TMBFF koncentrācija 0,8 % sistēmā (*Exothane 26*)-HPMA tika uzskatīta par optimālu un izmantota turpmākajos pētījumos.

Sistēmai (*Exothane 26*)-HPMA ar iniciatora saturu 0,8 % tika uzņemti FTIR spektri pēc dažāda paraugu izturēšanas laika UV starojumā (5. att.).

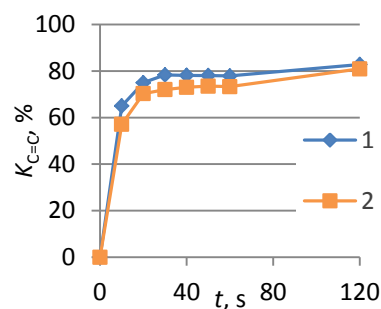
Interesi izraisa svārstības, kas saistās ar akrilātu vinilgrupu:

- 1) 813 cm^{-1} – C=C akrilātu vinilgrupas pagriešanās (angļu val. *twisting*) svārstības;
- 2) 1636 cm^{-1} – C=C akrilātu vinilgrupas stiepšanās (angļu val. *stretching*) svārstības.

Akrilātu vinilgrupām iesaistoties polimerizācijas procesā, absorbcijas intensitāte šajās spektra joslās samazinās [6], [7].

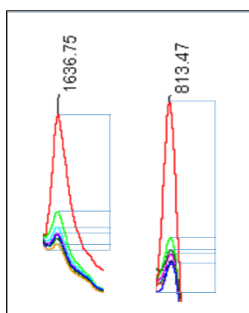


5. att. Sistēmas: (Exothane 26)-HPMA pārklājumu *FTIR* absorbcijas spektri diapzonā 2000–600 cm^{-1} pēc dažāda UV starojuma iedarbības laika t_{UV} .



6. att. Nepiesātināto saišu konversijas pakāpe $K_{C=C}$ atkarībā no t_{UV} (aprēķināta: 1 – pēc 813 cm^{-1} , 2 – pēc 1636 cm^{-1} joslas).

Kā redzams no spektriem (7. att.), absorbcijas vērtība A šo svārstību joslā samazinās, palielinoties laikam t_{UV} .



7. att. Sistēmas: (Exothane 26)-HPMA pārklājumu *FTIR-IR* absorbcijas spektri 813 cm^{-1} un 1636 cm^{-1} joslās.

To iespējams izmantot akrilātu vinilgrupu konversijas pakāpes $K_{C=C}$ novērtēšanai (1) [6], [7]:

$$K_{C=C} = (R_0 - R_t) / R_0, \quad (1.)$$

kur $R_0 = (A_{810}/A_{1716})_0$ vai $(A_{1636}/A_{1716})_0$ relatīvā absorbcija pirms izturēšanas UV starojumā; $R_t = (A_{810}/A_{1716})_t$ vai $(A_{1636}/A_{1716})_t$ relatīvā absorbcija pēc noteikta t_{UV} ; A_{1716} – absorbcija 1716 cm^{-1} diapazonā (akrilāta C=O grupas stiepšanās (angļu val. *stretching*) svārstības, kas polimerizācijas procesā nemainās.

Kā redzams 5. attēlā, pietiekami liela $K_{C=C}$ vērtība tiek sasniegta jau pēc pirmajām UV iedarbības sekundēm. $K_{C=C}$ galējā vērtība nepārsniedz 80 %. Tas nozīmē, ka atlikušie 20 % akrilātu vinilgrupu kopolimerizācijas procesā neiesaistās.

4. Bāzes diakrilāta un komonomēru izvēle un to satura attiecību noskaidrošana

4.1. Bāzes diakrilātu izvēle

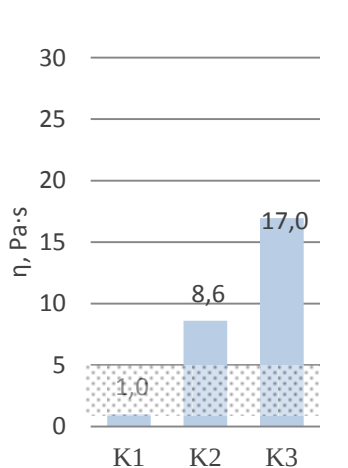
Svarīgākais uzdevums bija, izmantojot atlasīto komonomēru klāstu, noskaidrot piemērotākos savienojumus un to satura attiecības, kas ļautu izveidot kompozīcijas, kuru foto

kopolimerizācijas procesā iespējams iegūt daudzām pretrunīgajām prasībām atbilstošus pārklājumus.

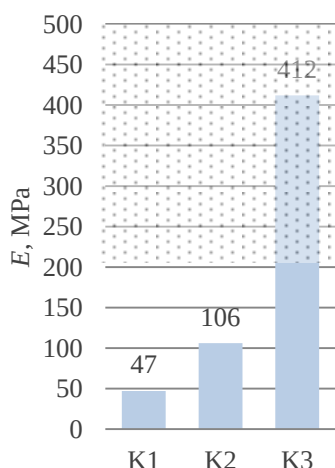
Iepriekšējā nodaļā atrastās sistēmas veidotā pārklājuma stiprības-deformācijas rādītāji ($E = 47 \text{ MPa}$ un $\varepsilon = 16 \%$) neatbilst 1. nodaļā pārklājumam noteiktajām prasībām ($E = 200\text{--}2000 \text{ MPa}$; $\varepsilon_B = 20\text{--}160 \%$).

Tāpēc turpmākajiem pētījumiem tika pārbaudītas sistēmas ar pārējiem bāzes diakrilātiem. Pētījumos izmantojām kompozīcijas, kas saturēja kādu no izvēlētajiem bāzes diakrilātiem (*Exothane 26* (K1), *Exothane 8* (K2), *Exothane 10* (K3)), komonomēru hidroksipropilmetakrilātu (HPMA, 45,2 %) un fotoiniciatoru 2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfātu (TMBFF 0,8 %).

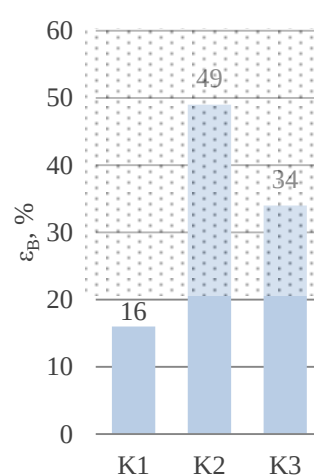
Novērtēta visu kompozīciju viskozitāte pirms UV aktivētas šķērssaistīšanās (8. att.). Izveidotie sastāvi polimerizēti, un novērtēti kompozīciju UV aktivētas kopolimerizācijas produktu stiprības-deformācijas rādītāji (9. un 10. att.).



8. att. Nepolimerizētu kompozīciju viskozitātes η vērtības.



9. att. Polimerizētu kompozīciju elastības modulis E .



10. att. Polimerizētu kompozīciju trūkšanas pagarinājums ε_B .

Fakturētā zona atbilst prasībās noteiktajam raksturlieluma diapazonam.

E vērtība pieaug kompozīciju rindā: $E_{26} (K1) < E_8 (K2) < E_{10} (K3)$. Tajā pašā rindā pieaug paša BDA elastības moduļa vērtības.

Ražotājs neizpauž informāciju par atsevišķi izmantoto *Exothane* saimes diakrilātu ķīmisko uzbūvi. Bija zināms, ka tie ir atšķirīgas molekulmasas uretāndimetakrilāta modificēšanas produktu maisījums. Spriežot pēc pētāmo šķērssaistīto BDA elastības moduļa E vērtībām (kas šķērssaistītiem polimēriem ir proporcionāla šķērssaistīšanās pakāpei v), pētāmo BDA v vērtības pieaug rindā $E_{26} > E_8 > E_{10}$. Akrilgrupas atrodas diakrilāta molekulu galos, tāpēc tas ir iespējams vienīgi tad, ja šajā rindā samazinās BDA molekulas garums (molekulmasa).

Līdzīgā rindā kā BDA gadījumā pieaug arī kopolimēra elastības moduļa vērtība. Tas nozīmē, ka, ja nepieciešams iegūt kopolimēru ar lielāku E vērtību, jāizmanto BDA ar mazāku molekulmasu.

Polimerizētu kompozīciju trūkšanas pagarinājuma vērtības pieaug rindā: E26 < E10 < E8. Šie dati lika spriest, ka *Exothane* saimes diakrilāti nav lineāri.

Izvērtējot kompozīcijas pēc mehāniskajiem rādītājiem, sistēma ar *Exothane 10* (K3) bija vienīgā, kuras vērtības iekļāvās definēto prasību apgabalā, taču šīs sistēmas viskozitāte ievērojami pārsniedza nepieciešamo.

Pirms tālākajiem testiem tika veikta šo sistēmu polimerizācijas procesa DTA. No eksperimentālām līknēm $(T_R + T_S)(t)$ un $T_R(t)$ noteikts polimerizācijas izdalītais siltuma daudzums Q un maksimālā polimerizācijas laikā sasniegtā temperatūra T_{MAX} .

Spriežot pēc Q un T_{MAX} vērtībām, esošajos UV aktivācijas apstākļos visi *Exothane* grupas diakrilāti atrodas T_{MAX} noteikto prasību robežās, tāpēc turpmākiem pētījumiem izmantoti visi trīs no izvēlētajiem BDA.

Lai iegūtu viskozitātes un mehānisko īpašību prasībām atbilstošus pārklājumus, tika veidotas kompozīcijas, kurās KM un iniciatora saturs paliek nemainīgs (attiecīgi 45,2 % un 0,8 %), taču tika veiktas variācijas, BDA sastāvā iekļaujot visus trīs pētītos BDA attiecībā 1:1:1 un attiecībā 2:1:1. Kopīgais BDA saturs paliek nemainīgs – 54 %. (5. tab.).

5. tabula

Kompozīcijās izejošo BDA saturs

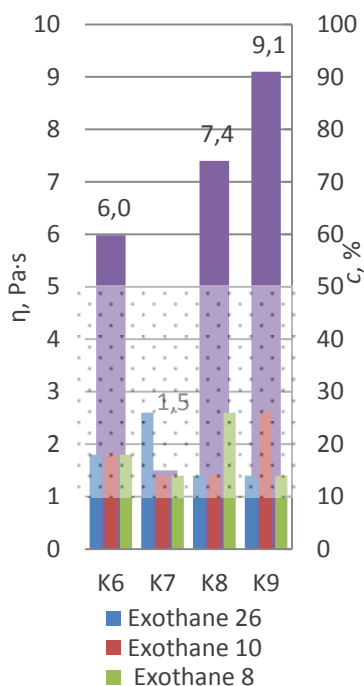
Kompozīcijas nr.	<i>Exothane 26</i>	<i>Exothane 8</i>	<i>Exothane 10</i>
	Konc., masas %		
K6	18	18	18
K7	26	14	14
K8	14	26	14
K9	14	14	26

Novērtēta visu sistēmu viskozitāte pirms UV aktivētas šķēsaistīšanās (11. att.) un polimerizētu paraugu stiprības-deformācijas rādītāji (12. un 13. att.).

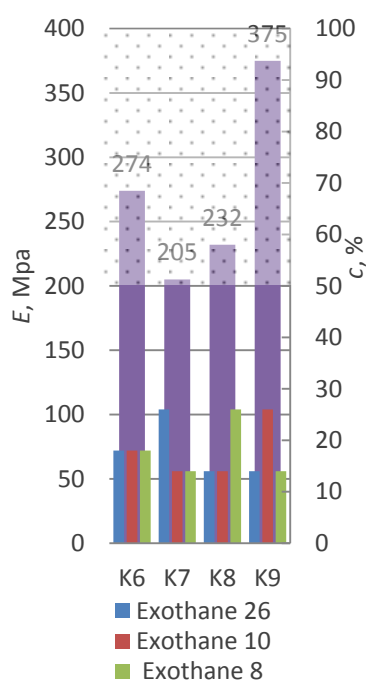
Prasībām atbilstošais apgabals attēlos fakturēts.

Kompozīcija K7, kas satur visus trīs pētītos *Exothane* grupas diakrilātus, atbilst visu noteikto rādītāju prasībām, lai gan mehāniskās īpašības ir ļoti tuvu zemākajam prasību apgabalam, šīs kompozīcijas īpašības ir vistuvākās noteiktajām prasībām, tāpēc šī kompozīcija izmantota turpmākajiem pētījumiem.

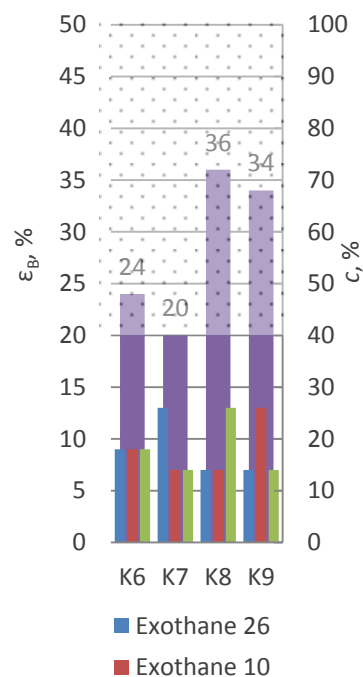
Turpmāk, veicot šīs kompozīcijas UV aktivētas polimerizācijas procesa DT analīzi, konstatējām, ka polimerizācijas faktiskās temperatūras $(T_R + T_S)$ vērtība pārsniedz 70 °C – maksimāli pieļaujamo temperatūru pārklājuma cietēšanas procesā. Tāpēc tālākos pētījumos bija nepieciešams noskaidrot vairāku citu KM un to satura ietekmi uz nepolimerizētas sistēmas viskozitāti, kā arī polimerizācijas laikā sasniedzamo temperatūru.



11. att. Nopolimerizētu kompozīciju viskozitātes η vērtības atkarībā no kompozīcijā ieejošo BDA koncentrācijas.



12. att. Polimerizētu kompozīciju stiepes elastības moduļa E vērtības atkarībā no kompozīcijā ieejošo BDA koncentrācijas.



13. att. Polimerizētu kompozīciju trūkšanas pagarinājuma ϵ_B vērtības atkarībā no kompozīcijā ieejošo BDA koncentrācijas.

4.2. Komonomēru izvēle

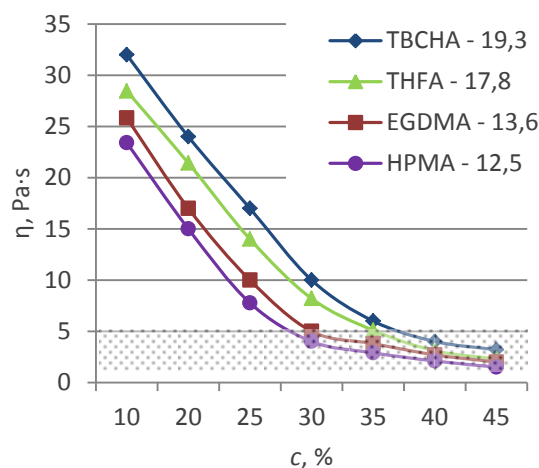
KM sistēmā darbojas gan kā mazāk viskoza komponente, kas ļauj regulēt kopējās sistēmas viskozitāti, gan kā komponente, kas piedalās kopolimerizācijas reakcijās ar BDA. Piedaloties kopolimerizācijas šķērssaistīšanās reakcijās, KM var ietekmēt polimerizācijas gaitu un polimerizācijas gaitā izdalīto siltuma daudzumu, tātad arī polimerizācijas gaitā sasniedzamās maksimālās temperatūras vērtību T_{MAX} [4].

Pētīti trīs izvēlētie monofunkcionālie monomēri: hidroksipropilmetakrilāts (HPMA), tetrahidrofurfurilakrilāts (THFA), terc-butīlcikloheksilakrilāts (TBCHA) un viens bifunkcionāls monomērs etilēnglikoldimetakrilāts (EGDMA), kura viskozitātes vērtība ir tuva pārējo izvēlēto KM viskozitātes vērtībām.

Testēto kompozīciju sastāvs atvasināts no sistēmas K7 sastāva: fotoiniciators – 0,8 %; BDA attiecība 2:1:1 (*Exothane 26*; *Exothane 8*; *Exothane 10*). KM testēti koncentrāciju apgabalā no 10 % līdz 45 %.

Nopolimerizētu testēto sistēmu viskozitātes η atkarība no KM satura redzama 14. attēlā. Sistēmas viskozitāti nosaka paša KM viskozitāte un tā saturs.

Pie vienāda KM satura viskozitātes vērtība ir jo lielāka, jo lielāka ir KM viskozitāte.



14. att. Nopolimerizētu kompozīciju viskozitātes η vērtības atkarība no KM koncentrācijas (skaitļi pie KM apzīmējumiem – KM viskozitāte, mPa·s).

Kā redzams 14. attēlā, praktiski visi pētītie KM spēj nodrošināt sistēmas viskozitātes vērtību noteiktajā intervālā, ja to koncentrācija ir vienāda vai pārsniedz 40 %.

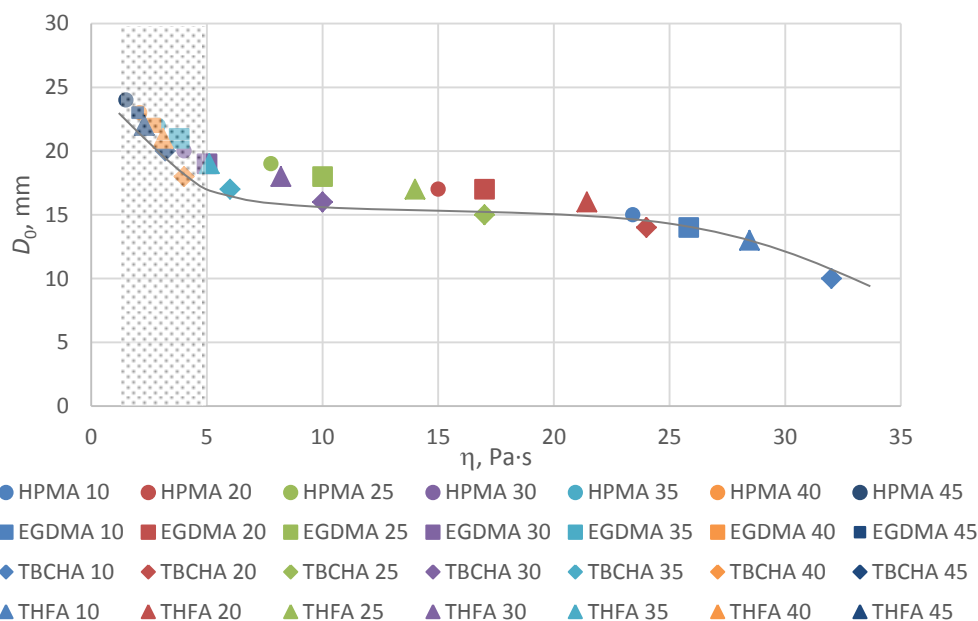
Prasība, lai nopolimerizētu sistēmu viskozitāte nepārsniegtu 5 Pa·s un nebūtu zemāka par 1 Pa·s, saistīta ar nepieciešamību nodrošināt optimālu kompozīcijas plūstamību pārklājuma uzklāšanas procesā. Ilggadēja pieredze rāda, ka ja $\eta > 5$ Pa·s uzklātā kompozīcijas doza nepietiekami izplūst pa pārklājamo virsmu un pārklājums veidojas biezāks nekā 50 μm , kas var veicināt polimerizācijas T pieaugumu >70 °C. Ja $\eta < 1$ Pa·s, pārklājums izplūst pa naga virsmu ārpus pārklājamā apgabala.

Kompozīcijas viskozitātes eksperimentāla noteikšana ir pietiekami darbietilpīga un prasa samērā lielu pētāmā parauga tilpumu (vismaz 100 mL). Šķīta lietderīgi novērtēt kompozīcijas spēju izplūst pa pārklājamo virsmu, izmantojot izstrādāto standartizēta piliena metodi.

Pēc piliena novietošanas uz virsmas pirmo korekti izmērāmo izplūdušā piliena diametra mērījumu iespējams veikt pēc 1 min (D_0).

Izplūstošā piliena diametrs laikā palielinās un pēc ≈ 5 min sasniedz līdzsvara vērtību – D_∞ . Gan D_0 , gan D_∞ vērtība palielinās, pieaugot KM saturam, resp., samazinoties sistēmas viskozitātei. 15. attēlā redzams, ka D_0 un η vērtības veido vienotu s veida līkni, ko apmierinoši iespējams aprakstīt ar trešās pakāpes polinomu¹ (līnija attēlā). Tas dod iespēju novērtēt sistēmas viskozitātes η vērtību, veicot izplūstošā piliena diametra D mērījumus. Lai sistēmas viskozitātes η vērtība atrastos pieļaujamā intervālā 1–5 Pa·s, D_0 vērtībai jābūt 17–25 mm robežās.

¹ $D = 24,969 + 1,3975\eta + 0,072\eta^2 - 0,0013\eta^3$, $R^2 = 0,9394$.

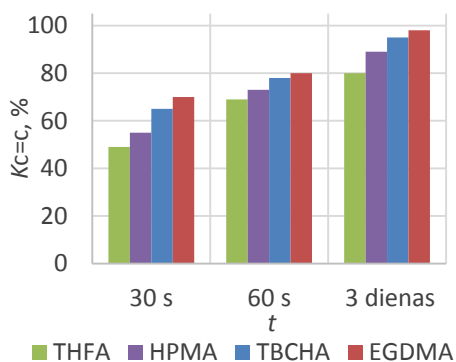


15. att. KM saturošu sistēmu D_0 un η savstarpējā sakarība.

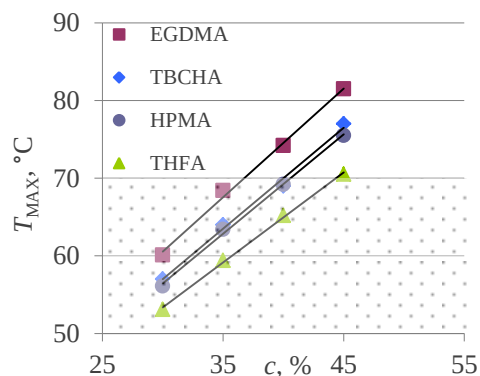
Balstoties uz viskozitātes un plūstamības pētījumu datiem, turpmākiem pētījumiem pētāmo kompozīciju apgabals tika sašaurināts, izslēdzot sistēmas ar KM koncentrāciju 10 %, 20 % un 25 %, kas neatbilst reoloģisko īpašību prasībām.

Lai noskaidrotu KM ietekmi uz kopolimerizācijas gaitu, uzskatījām par iespējamu aprobežoties ar diviem pietiekami svarīgiem raksturlielumiem: akrilātu nepiesātināto saišu konversija pakāpes $K_{C=C}$ maiņu laikā un polimerizācijas diferenciālas temperatūras maiņu laikā, fiksējot maksimālo polimerizācijas temperatūru T_{MAX} .

Nepiesātināto saišu konversijas pakāpes $K_{C=C}$ maiņa laikā ir viens no būtiskākajiem UV aktivētas polimerizācijas gaitas kritērijiem. Līdzīgs $K_{C=C}$ maiņas raksturs vērojams arī sistēmām ar atšķirīgiem KM (16. att.). Pie vienādas koncentrācijas T_{MAX} vērtība, tāpat kā $K_{C=C}$ līdzsvara vērtība, pieaug rindā: THFA < HPMA < TBCHA < EGDMA (17. att.).



16. att. Nepiesātināto saišu konversijas pakāpe $K_{C=C}$ (pēc akrilātu vinilgrupu IS svārstību intensitātes pie 813 cm^{-1}) pēc 30 s un 60 s UV starojuma iedarbībā un pēc 3 dienu izturēšanas istabas temperatūrā.



17. att. Polimerizācijas temperatūras T_{MAX} atkarība no KM koncentrācijas.

$K_{C=C}$ un T_{MAX} vērtības būtu uzskatāmas kā salīdzinoši rādītāji konkrēta KM aktivitātes novērtēšanai kopolimerizācijas procesā. Pārliecinoši lielākā aktivitāte ir diakrilātam – EGDMA.

Spriest par to, kāpēc veidojas tieši šāda KM aktivitātes rinda saistībā ar šo savienojumu ķīmisko uzbūvi, bez dziļākiem pētījumiem ir grūti. Būtisks šķērslis ir arī tas, ka kopolimerizācijas bāzes diakrilātu ķīmiskā uzbūve mums nav zināma.

4.3. Atšķirīgu KM ietekme uz sistēmas kopolimerizācijas gala produkta svarīgākiem rādītājiem

Pie mazāka KM satura nopolimerizētas sistēmas viskozitāte pārsniedz prasīto ($>5 \text{ MPa}\cdot\text{s}$), pie lielāka KM satura – T_{MAX} vērtība ir lielāka par prasīto ($>70 \text{ }^\circ\text{C}$).

Tehnisku iemeslu dēļ visus tālāk tekstā aplūkotos šķērssaistīta produkta rādītājus tūlīt pēc fotopolimerizācijas nebija iespējams noteikt, tāpēc mērījumi tika veikti paraugiem pēc 24 stundām (vienas dienas). Nolūkā noskaidrot, vai nenotiek kādi postpolimerizācijas efekti, paraugi tika testēti arī pēc 72 stundām (trīs dienām).

Šķērssaistītu struktūru izveidošanos kopolimerizācijas gaitā raksturo šķērssaistītās daļas saturs gala produktā – gelfrakcija G .

Visu KM gadījumā tiek sasniegta liela G vērtība – virs 95 %. Sasniegtās G vērtības pieaug KM rindā: THFA < HPMa < TBCHA < EGDMA. Līdzīgā rindā G vērtība manāmi pieaug pēc trīs dienām no polimerizācijas veikšanas.

Gēla frakcija raksturo polimēra šķērssaistītās (nešķīstošās) daļas saturu sistēmā, taču nedod priekšstatu par tās šķērssaistīšanās pakāpi.

Šķērssaistītās daļas šķērssaistīšanās pakāpi iespējams novērtēt, ņemot vērā eksperimentāli noteiktas šķērssaistītās daļas līdzsvara uzbriešanas pakāpes vērtības – Q (2).

$$Q = [(m_S - m_D) / m_D] \cdot 100, \% \quad (2.)$$

kur m_S – šķērssaistītās daļas parauga masa uzbriedinātā stāvoklī; m_D – izžāvēta parauga masa. Q vērtība pilnībā atkarīga no šķērssaistītā polimēra šķērssaistīšanās pakāpi raksturojošā parametra M_C – vidēji statistiskās molekulas masas starp tuvāk esošām šķērssaitēm [6].

Jo lielāka polimēra uzbriešanas pakāpes Q vērtība kādā šķīdinātājā, jo vājāk šķērssaistīts polimērs, lielāka M_C vērtība.

Mūsu gadījumā vērtības novērtēšanai izmantot *Flory–Rehner* vienādojumu [22], kas saista šķērssaistīta polimēra tilpuma daļu ϕ_{POL} uzbriedušā polimērā ar tā M_C vērtību, nebija iespējams, jo vienādojums piemērots vāji sašūtiem (lielas M_C vērtības) superelastīgiem polimēriem

Neatkarīgi no izmantotā KM eksperimentāli noteikto šķērssaistīto paraugu uzbriešanas pakāpes Q vērtības ir ļoti mazas (0,9–1,8 %) un raksturojas ar samērā lielu izkliedi.

Tām atbilstošas ϕ_{POL} vērtības ir 0,95–0,99 robežās, kas liecina par lielu gēla šķērssaistīšanās pakāpi un, tātad, mazām M_C vērtībām.

Neatkarīgi no izmantotā KM eksperimentāli noteikto šķērssaistīto paraugu uzbriešanas pakāpes Q vērtības bija ļoti mazas: 0,9–1,8 %. No tām aprēķinātās ϕ_{POL} vērtības: 0,95–0,99. Šie skaitļi nepārprotami liecina par lielu gēla šķērssaistīšanās pakāpi un, tātad, mazu M_C vērtību.

Svarīgākais šķērssaistīta polimēra deformatīvo īpašību rādītājs, kura vērtību viennozīmīgi nosaka šķērssaistīšanās pakāpe, ir stiepes elastības sākuma modulis $E = \lim d\sigma/d\varepsilon|_{\varepsilon \rightarrow 0}$ [10].

Kā redzams 18. attēlā, šķērssaistītu pārklājuma paraugu E vērtības sistēmām ar dažādiem KM krasi atšķiras. E vērtība būtiski aug KM rindā THFA < HPMA < TBCHA < EGDMA. EGDMA gadījumā E vērtība ir gandrīz 10 reizes lielāka, salīdzinot ar THFA.

Vāji šķērssaistīta superelastīga polimēra elastības moduļa E (Pa) un M_C (g/mol) lielumus saista 3. sakarība [10]:

$$M_C = 3\rho RT / E, \quad (3.)$$

kur ρ – šķērssaistīta polimēra blīvums, g/m³; R – universālā gāzu konstante, (m³Pa)/kmol; T – temperatūra, K.

Kā redzams, šķērssaistīta polimēra M_C vērtība ir apgriezti proporcionāla polimēra E moduļa vērtībai. Šķērssaistīšanas pakāpes novērtēšanai izmanto arī lielumu šķērssaišu blīvumu – v :

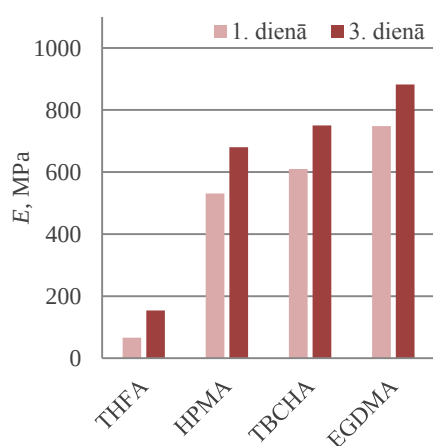
$$v = 2\rho / 3M_C. \quad (4.)$$

Tā vērtība ir apgriezti proporcionāla M_C vērtībai [10], tātad – tieši proporcionāla E vērtībai.

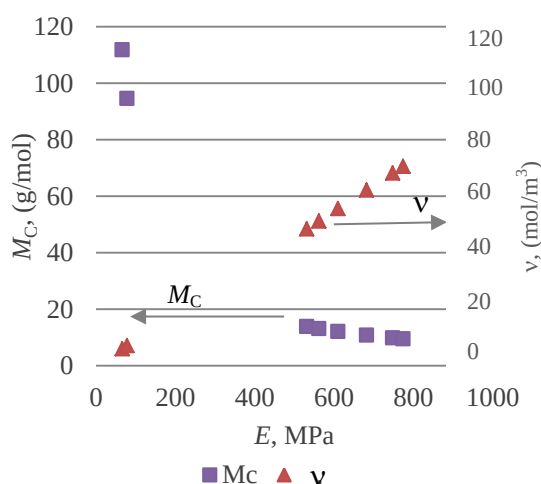
Palielinoties polimēra šķērssaistīšanās pakāpei (pieaugot v vērtībai un samazinoties M_C vērtībai), moduļa E vērtība pieaug.

Kā redzams 19. attēlā, lielākās daļas monomēru gadījumā tiek sasniegta ievērojama šķērssaistīšanās pakāpe – neliela M_C vērtība.

Atsevišķi pētītie monomēri pēc to saturošu kompozīciju elastības moduļa E vērtības, atbilstošas M_C un v vērtības ir sarindojami tādā pašā virknē kā iepriekš T_{MAX} (17. att.), $K_{C=C}$ (16. att.) un G : THFA < HPMA < TBCHA < EGDMA.



18. att. Pārklājuma stiepes elastības moduļa E vērtība dažādos KM saturošām kompozīcijām (KM saturs – 35 %).



19. att. Elastības moduļa E , M_C un v vērtības dažādiem KM.

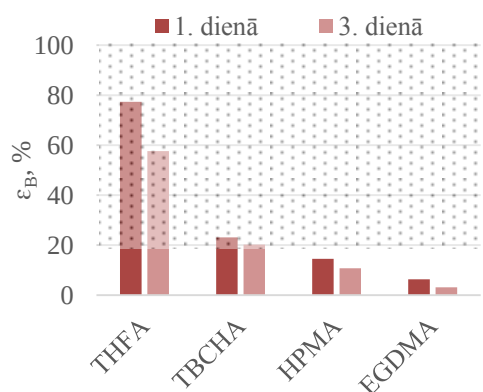
Efektīvākais no pētītajiem monomēriem pēc visiem noteiktajiem rādītājiem neapšaubāmi ir diakrilāts EGDMA.

Pētīto šķērssaistīto sistēmu trūkšanas pagarinājuma ε_B vērtības svārstās plašās robežās: 1–85 % (20. att.). Vērojama tradicionāla E un ε_B vērtību korelācija (21. att.).

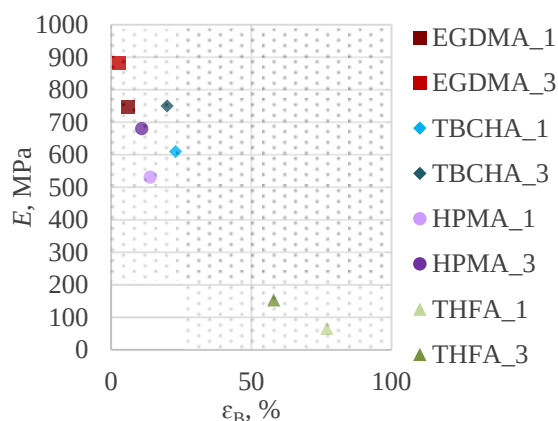
Bāzes kompozīcijām ar dažādiem monomēriem tika noteiktas sacietējuša pārklājuma mikrociētības HV vērtības. Tās rindojas līdzīgā rindā kā elastības moduļa gadījumā: THFA < HPMA < TBCHA < EGDMA.

HV un atbilstošās E vērtības savstarpēji labi korelē (22. att.).

Virsmas cietība HV raksturo materiāla pretestību deformācijai relatīvi plānā (200 μm) virsmas slānī.



20. att. Pārklājumu trūkšanas pagarinājuma vērtības atkarībā no sistēmas KM (35 %), noteiktas 1. dienā un 3. dienā pēc polimerizācijas.



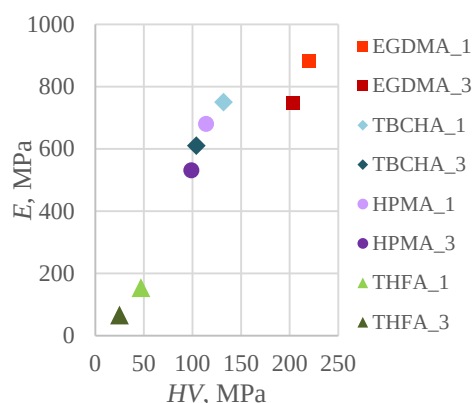
21. att. Elastības moduļa un deformācijas vērtības noteikto prasību apgabalā sistēmām ar 35 % KM, noteiktas 1. dienā un 3. dienā pēc polimerizācijas.

Ir zināms, ka polimēru virsmas cietības rādītāji korelē ar polimēra tecēšanas robežaprieguma σ_y vērtību [11]. Mūsu gadījumā sastapāties ar sevišķi lielu (>40 %) eksperimentālo datu izkliedi σ_y , arī stiepes robežaprieguma σ_B gadījumā. Pētītām kompozīcijām (pie KM satura 35 %) σ_B vērtības bija robežās 5–45 MPa, σ_y – robežās 2–41 MPa. Lielās vērtību izkliedes dēļ korelācija $HV - \sigma_y$ netika aplūkota.

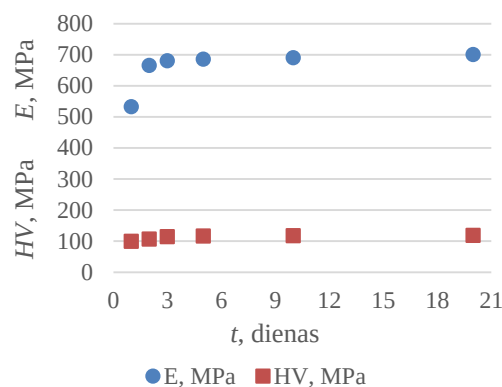
Jāpievērš uzmanība faktam, ka visu pētīto kompozīciju gadījumā elastības moduļa E un virsmas cietības HV vērtības, kas mērītas pēc vienas un trīs dienām pēc fotopolimerizācijas, atšķiras (22. att.). E un HV vērtības aug.

E un HV vērtību pieauguma iemesls var būt tikai vēl neizreaģējušu vinilgrupu stāšanās kopolimerizācijas reakcijās un šķērssaistīšanās blīvuma palielināšanās laikā jau pēc UV aktivētas kopolimerizācijas. Līdzīga postkopolimerizācija ir novērota UV starojumā polimerizētiem uretāna akrilāta pārklājumiem [12], [13].

Veicot elastības moduļa E vērtības mērījumus kompozīcijai ar HPMA 35 % ilgākā laika periodā pēc UV aktivētas kopolimerizācijas (23. att.), konstatējām, ka E vērtības pieaugums pēc trīs izturēšanas dienām ir neliels. Tas ļauj secināt, ka trīs dienas ir pietiekams laiks pēcšķērssaistīšanās efekta novērtēšanai.



22. att. Elastības moduļa E (MPa) un virsmas cietības HV (MPa) vērtības pārklājumiem 1 dienu un 3 dienas pēc polimerizācijas.

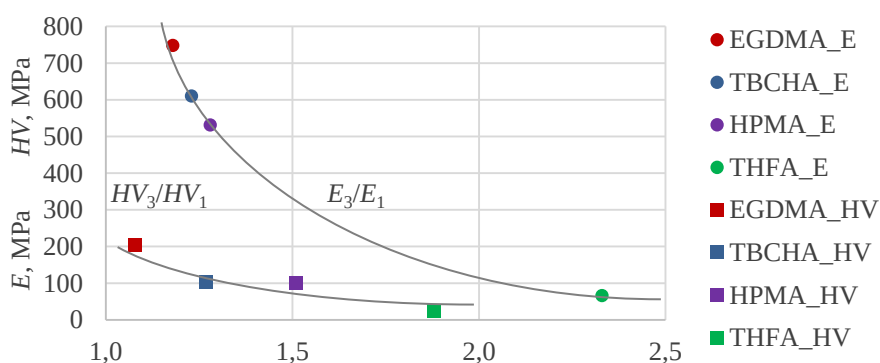


23. att. Elastības moduļa E un virsmas cietības HV izmaiņa laikā pārklājumiem ar 35 % HPMA.

Aplūkojot 23. attēlu, var arī secināt, ka abi parametri E un HV pārklājumiem laika posmā, kas atbilst pārklājuma reālās ekspluatācijas laikam, ir stabili.

Bija interesanti salīdzināt E un HV vērtības pieaugumu sistēmām ar dažādiem KM.

24. attēlā redzams elastības moduļa vērtības pieaugums E_3/E_1 .



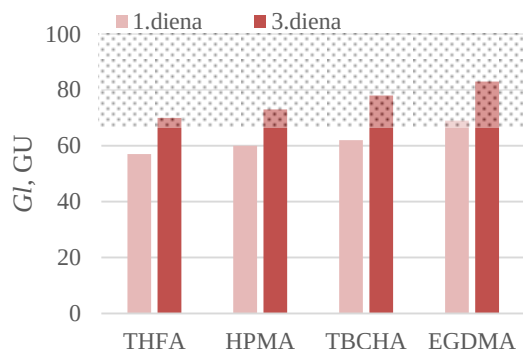
24. att. Elastības moduļa E un virsmas cietības (HV) vērtību izmaiņas attiecība 3. dienas rezultātam pret 1 dienas rezultātu pārklājumiem ar 35 % HPMA.

Redzams (24. att., E līkne), ka, jo lielāka E vērtība sasniegta pēc vienas dienas (lielāks sasniegtais šķērssaišu blīvums v , 18. att.), jo mazāka ir E pieauguma E_3/E_1 vērtība (mazāk pieaug šķērssaišu blīvums v). Līdzīgs raksturs ir arī virsmas cietības HV vērtību pieaugumam (24. att., HV līkne).

Virsmas spīdums tika novērtēts, izmantojot “Rhopoint Instruments” Ltd. spīduma mērītāju Novo Gloss Lite.

Kā redzams 25. attēlā, virsmas spīduma vērtības ir robežās 57–83 GU. Šis rādītājs ir svarīgs virsējiem pārklājumiem. Minimālā prasība virsmas pārklājumiem ir 70 GU [14].

Īpaši jāatzīmē, ka visu pētīto pārklājumu virsmas spīdums, respektīvi, gaismas spoguļatstarošanas spēja, laikā pieaug par 17–21 % (salīdzinot vienu dienu un trīs dienas pēc fotopolimerizācijas).



25. att. Pārklājuma virsmas spīduma GI (GU) vērtības 1 dienu un 3 dienas pēc polimerizācijas. KM saturs 35 %.

Polimēra virsmas spīdums ir atkarīgs no vairākiem pārklājumu optiskās īpašības raksturojošiem parametriem [15]: gaismas laušanas koeficienta; gaismas absorbcijas; caurlaidības u. c.

Virsmas spīdums ir būtiski atkarīgs no virsmas raupjuma (reālās virsmas lieluma attiecības pret imagināro) [16]. Jo tas lielāks, jo lielāku krītošās gaismas daļu virsma izkliedē.

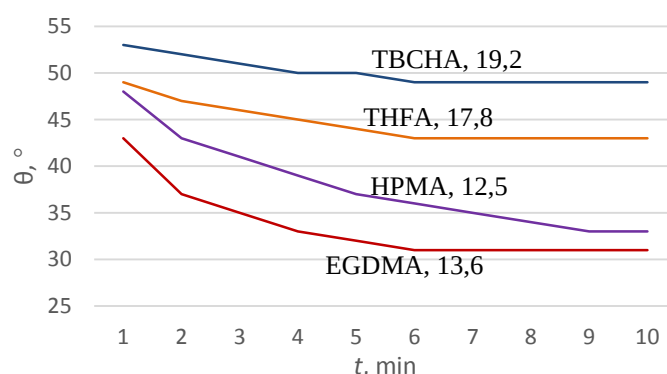
ASM virsmas analīze parādīja, ka 10 dienu laikā virsmu reljefa amplitūda praktiski nemainās. Iespējams, ka virsmas spīduma palielināšanos laikā nosaka pārklājuma optisko īpašību maiņa, palielinoties šķērssaistītānās blīvumam.

4.4. KM ietekme uz nepolimerizētas kompozīcijas slapēšanas spēju

Tika novērtēta pētāmo kompozīciju (adhezīvu) spēja slapēt naga (substrāta) virsmu un tās saistība ar adhēzijas savienojuma stiprību.

Šim nolūkam izvēlējamies četras kompozīcijas, kas saturēja 30 % atšķirīgus komonomērus: EGDMA, THFA, TBCHA un HPMA. Pārējā sistēma saturēja BDA maisījumu (*Exothane 26, Exothane 10, Exothane 8*, atbilstoši 2:1:1) un fotoiniciatoru TMBFF – 0,8 %.

Šīm kompozīcijām tika noteiktas virsmas spraiguma σ_{AG} un slapēšanas leņķa θ vērtības uz dabīgā naga modeļvirsmas (liellopa naga).



26. att. Slapēšanas leņķa maiņa laikā pētāmām sistēmām; skaitļi pie komonomēru apzīmējumiem – viskozitāte, η , Pa·s.

Kā redzams 26. attēlā, slapēšanas leņķis mērīšanas gaitā samazinās. Leņķa maiņas temps ir jo lielāks, jo mazāka kompozīcijas viskozitāte. Līdzsvara vērtība θ tiek sasniegta 5–8 min laikā (26. att.).

Tas ir būtisks fakts, jo, klājot pārklājumus praksē, slapēšana būs sasniegusi stāvokli, kas tuvs līdzsvaram, pirms notikusi sacietēšana UV polimerizācijā.

Pētīto kompozīciju slapēšanas īpašības un adhēzijas saistību raksturojošo parametru vērtības apkopotas 6. tabulā.

Kā redzams 6. tabulā, samazinoties adhezīva virsmas spraigumam (σ_{AG}) θ vērtība samazinās. Pieaug adhezīva slapēšanas spēja.

6. tabula

Kompozīciju slapēšanas īpašības un adhēzijas saistību raksturojošo parametru vērtības

Kompozīcijas Nr.	KM	Viskozitāte η , Pa·s	Virsmas spraigums σ_{AG} mJ/m ²	Slapēšanas līdzsvara leņķa θ vērtība, °	$\cos \theta$	A_S , MPa (27. att.)
K24	EGDMA	3,8	36	31	0,88	3,3
K10	HPMA	4,0	38	33	0,87	2,9
K31	THFA	5,1	41	43	0,78	2,5
K17	TBCHA	6,0	43	49	0,72	2,3

Tas ir saskaņā ar Junga vienādojumu (σ_{SA} – virsmas spraigums uz robežvirsmas adhezīvs-substrāts:

$$\cos \theta = (\sigma_{SG} - \sigma_{SA}) / \sigma_{AG}. \quad (5.)$$

Mūsu gadījumā substrāta (liellopa naga) virsmas spraigums $\sigma_{SG} = \text{const} \approx 40 \text{ mJ/m}^2$ [17].

Kā jau bija sagaidāms, pieaugot adhezīva slapēšanas spējai (samazinoties θ vērtībai), krasi palielinās sasniegtā adhēzija savienojuma stiprība (pieaug A_S vērtība) (6. tab.).

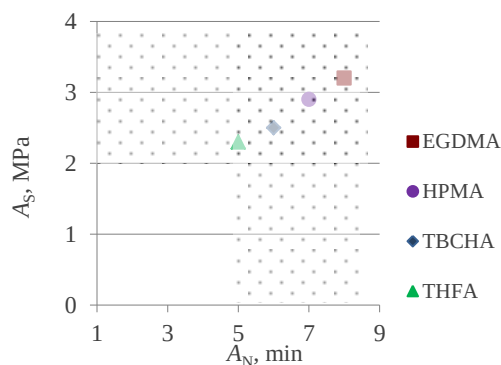
Rezumējot jāsecina, ka visas četras pētītās kompozīcijas pietiekami labi slapē naga virsmu ($\theta < 50^\circ$) [18] un spēj nodrošināt pietiekami augstas adhēzīvās saistības vērtības.

4.4. KM ietekme uz pārklājumu adhēzijas saistību un saistības noturību

Nagu pārklājumu tehnoloģijā adhēzijas saistība un adhēzijas saistības noturība ir izteikti kontraversi. Pārklājuma adhēzijas saistībai ($A_S > 2 \text{ MPa}$) jābūt pietiekami lielai un jā saglabājas ekspluatācijas laikā (2–4 nedēļas). Tajā pašā laikā pārklājumam jābūt pēc iespējas ātri noņemamam, iedarbojoties ar šķīdinātāju.

Visu četru pētīto KM saturošo (35 %) kompozīciju pārklājumiem trīs dienas pēc UV polimerizācijas tika noteikta adhēzijas saistība, atraujot to no substrāta (izmantota atraušanas metode (angļu val. *pull-off*)), un adhēzijas saistības noturība (izmantojot *Cross-Cut tester* BYK un noturot pārklājumu šķīdinātājā, līdz 65 % no pārklājuma zaudē adhēziju ar substrātu).

Abu parametru vērtības visām sistēmām atbilst noteiktajām prasībām (27. att.). Turpmākajos pētījumos parādīta iespēja samazināt saistības noturību A_N (adhēzijas zaudēšanas laiku), lai samazinātu dabīgā naga saskares laiku ar šķīdinātāju, pārklājumu noņemot.



27. att. Adhēzijas saistība un adhēzijas saistības noturība sistēmām ar atšķirīgiem KM (35 %).

Kā redzams, novērojama loģiska abu parametru kopsakarība: lielākām adhēzijas saistības vērtībām atbilst lielāks adhēzijas saistības zaudēšanas laiks.

Nēmot vērā lielu šķērssaistīšanas pakāpi, kas sasniedzama visu kompozīciju gadījumā, ir pamats uzskatīt, ka pārklājuma slāņa uzbriešanai šķīdinātājā un caurlaidībai nav izšķiroša loma. Pārklājuma fragmenti zaudē adhēzijas saistību ar virsmu, šķīdinātājam piekļūstot saskares virsmai pa fragmenta perimetru.

4.5. Kopsavilkums

Veiktie pētījumi liecina, ka visi pētītie KM: THFA, HPMA, TBCHA un EGDMA kompozīcijās ar BDA uretāndiakrilātiem: *Exothane 8*, *Exothane 10*, *Exothane 26* ir izmantojami nagu pārklājumu bāzes formulācijas veidošanai.

Tie nodrošina:

- iespēju iegūt kompozīcijas ar vēlamo viskozitāti ($<5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$);
- kompozīciju ātru UV aktivētas kopolimerizācijas gaitu ($<60 \text{ s}$), nepārsniedzot polimerizācijas siltuma efekta izraisīto maksimālo pieļaujamo temperatūru ($<70 \text{ }^{\circ}\text{C}$);
- pietiekamas sacietējušā pārklājuma stiprības-deformācijas rādītāju vērtības;
- pietiekamu pārklājuma adhēzijas saistību ar pārklājamo materiālu ($2,0 \text{ MPa}$);
- vēlamo adhēzijas saistības noturību, pārklājumu noņemot (10 min).

5. Piedevas un to ietekme uz kompozīciju īpašībām

5.1. Piedevu ietekme uz nopolimerizētas kompozīcijas īpašībām

Veidojot UV aktivētas kopolimerizācijas sistēmas kosmētiskiem pārklājumiem, tiek izmantotas piedevas dažādu mērķu sasniegšanai [19].

Atsevišķas piedevas, kas šķīst komonomēru kompozīcijā, nepiedaloties kopolimerizācijas procesā, spēj lokāli samazināt šķērssaišu blīvumu, pārklājumam cietējot tilpumā, un adhēzijas saišu blīvumu uz robežvirsmas. Tas var sekmēt noteiktu minēto struktūru dezintegrēšanos, iedarbojoties ar šķīdinātājiem, un atvieglot nokalpojuša pārklājuma noņemšanu [20]–[22].

Piedevas spēj arī palielināt pigmentētu kompozīciju stabilitāti (samazināt pigmentu sedimentācijas tendenci) laikā [23].

Visbeidzot, piedevu klātbūtne var ietekmēt nopolimerizētas kompozīcijas reoloģiskās īpašības [24].

Pētījumiem izvēlējamies piedevas, kas šķīst nepolimerizētā kompozīcijā un arī acetona (acetons ir tradicionāli lietotais šķīdinātājs nokalpojušu pārklājumu noņemšanai).

Tika izvēlētas:

- 1) nitroceluloze (NC) [4], [5];
- 2) celulozes acetāta butirāts (CAB) [25];
- 3) saharozes benzoāts (SB) [15].

Tika testēti arī vairāki dispersi pirogēnas SiO₂ veidi ar atšķirīgu hidrofilītāti.

Eksperimentos izmantotais sastāvs: BDA: *Exothane* 26 – 31 %, *Exothane* 8 – 17 %, *Exothane* 10 – 17 %; fotoiniciators – 0,8 %, KM: EGDMA = 10 %, HPMA konc. 24,1 – 24,2 % (atkarībā no piedevas konc.). Piedevu saturs: 0,5–3,0 %.

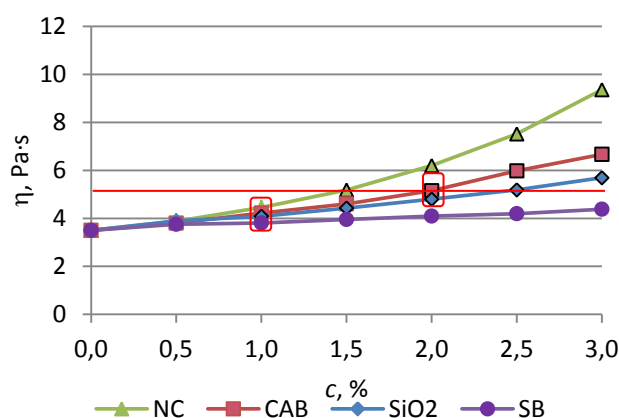
Piedevu saturam palielinoties, nepolimerizētas sistēmas viskozitāte pieaug (28. att.).

Visizteiktāk viskozitāti palielina celulozes izcelsmes polimēri NC un CAB. 3 % NC koncentrācija sākotnējo bāzes viskozitāti palielina gandrīz trīskārt.

Tika vizuāli novērtēta arī piedevu ietekme uz atsevišķu pigmentētu nepolimerizētu sistēmu stabilitāti.

Trīs piedevas spēja nodrošināt testētās sistēmas pigmenta stabilitāti laikā. Tās ir: SiO₂ – 1 %; CAB – 2 %; NC – 2 %.

Tika noskaidrota piedevas saturošu kompozīciju viskozitātes atkarība no bīdes ātruma (29. att.).



28. att. Nepolimerizētu sistēmu viskozitātes atkarība no piedevu koncentrācijas.

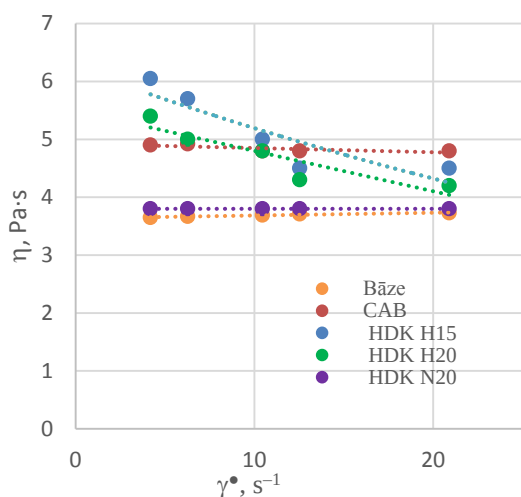
Koncentrācijas, kur punktiem ir melna kontūra, norāda, ka pigmentētas sistēmas ir stabilas laikā. Ar sarkano rāmi atzīmētas optimālās piedevu koncentrācijas.

Nepolimerizētu kompozīciju uz naga virsmas manikīra meistars uzklāj ar otiņas palīdzību.

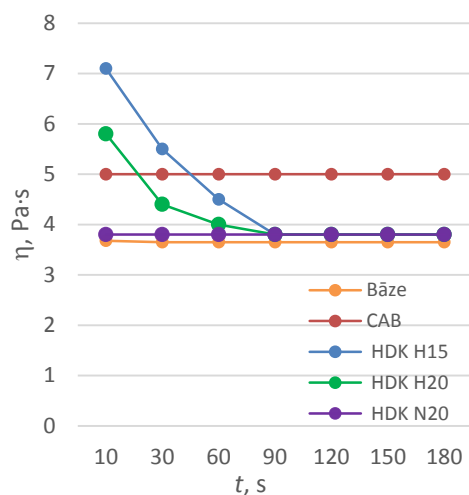
Virzot otiņu ar ātrumu ≈ 10 mm/s (10^{-2} m/s), kompozīcijas slānī starp pamatni un otas plakni $10\text{--}100$ μm ($10^{-5}\text{--}10^{-4}$ m) bīdes ātrums $\dot{\gamma}$ slānī var būtiski pārsniegt 10^2 s⁻¹.

Kā redzams, bīdes ātruma $\dot{\gamma}$ diapazonā $3\text{--}20$ s⁻¹ gan bāzes sastāva, gan piedevas (CAB un SiO₂ N20) saturošu kompozīciju viskozitāte η nav atkarīga no bīdes ātruma. Šīs kompozīcijas no reoloģijas viedokļa ir Ņūtona šķidrumi.

Savukārt disperso SiO₂ H15 un H20 saturošas sistēmas ir pseidoplastiskas: to viskozitāte būtiski samazinās (pat pētītajā šaurajā $\dot{\gamma}$ diapazonā).



29. att. Piedevas saturošu kompozīciju viskozitātes η atkarība no bīdes ātruma γ^* .



30. att. Piedevu saturoša kompozīciju viskozitātes η atkarība no bīdes ilguma t^* (izmantotais bīdes ātrums $\gamma^* = 20,90 \text{ s}^{-1}$).

No kompozīcijas uzklāšanas viedokļa šo apstākli var uzskatīt par pozitīvu. Kompozīcijas viskozitāte tās uzklāšanas (otas vilciena) laikā (pie $>10^2 \text{ s}^{-1}$) būs ievērojami mazāka, nekā miera stāvoklī.

Tika noskaidrota piedevas saturošo kompozīciju viskozitātes atkarība no bīdes ilguma (30. att.). Kā redzams 30, attēlā, SiO_2 H15 un H20 saturošām sistēmām ir vērojama izteikta viskozitātes samazināšanās bīdes procesa laikā pirmajās 60–90 s.

Tas liecina par dispersā SiO_2 daļiņu veidotās struktūras kompozīcijā sagrūšanu bīdes procesā. Mūsu viskozitātes mērījumi liecina, ka šī struktūra pilnībā atjaunojas 20–30 s laikā.

Šāda tiksotropiska efekta esamība ir būtiska kompozīcijas uzklāšanas procesā. Bīdes laikā viskozitātes vērtība samazinās un atvieglo kompozīcijas slāņa uzklāšanu. Savukārt viskozitātes palielināšanās pēc uzklāšanas nodrošina to, ka slānis pārlietu neizplūst.

5.2. Piedevu ietekme uz pārklājumu īpašībām

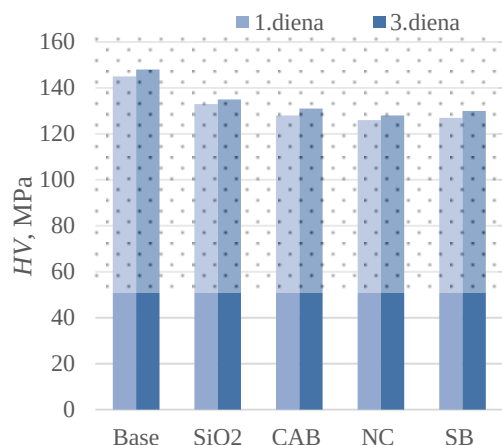
Visu četru pētīto piedevu klātbūtne izraisa sacietējuša pārklājuma mikrocietības HV vērtību samazināšanos (31. att.).

Pārklājuma virsmas spīduma Gl vērtības pētītajām kompozīcijām redzamas 32. attēlā.

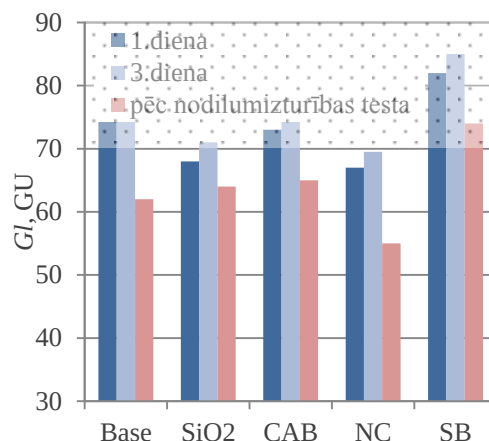
Saharozes benzoāts darbojas kā piedeva, kas palielina pārklājuma virsmas spīdumu. Vismazākā ietekme uz spīduma izmaiņām ir CAB saturošam pārklājumam, taču SiO_2 un NC pievienošana pārklājuma spīduma vērtības samazina.

Pārklājumiem uz dabīgajiem nagiem svarīga ir spīduma noturība laikā, tāpēc tika noteikts pārklājumu virsmas spīdums pēc virsmas skrāpēšanas testa (30. att.). Visu pārklājumu virsmas spīdums samazinās 10–20 % robežās. Vislielākais spīduma samazinājums ir sistēmai ar NC, vismazākais – pārklājumiem ar siliku un SB.

Piedevu saturošu pārklājumu stiprības-deformācijas īpašības tika pētītas stiepes režīmā. Elastības moduļa E , tecēšanas sprieguma σ_Y un tam atbilstošās deformācijas ε_Y , sagraušanas sprieguma σ_B un tam atbilstošā deformācija ε_B vērtības apkopotas 7. tabulā.



31. att. Virsmas cietība piedevas saturošām sistēmām (1 un 3 dienas pēc polimerizācijas).



32. att. Virsmas spīdums piedevas saturošām sistēmām (1 un 3 dienas pēc polimerizācijas).

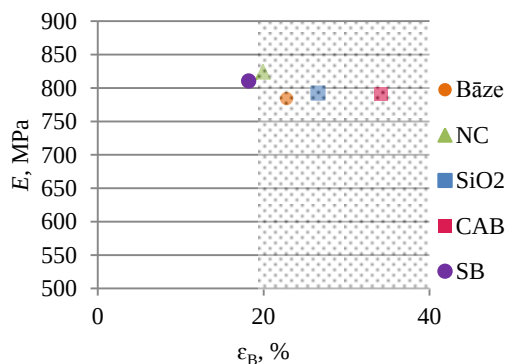
Visiem pētītajiem kompozītiem konkrētajos testēšanas apstākļos bija raksturīgas sprieguma-deformācijas līknes ar izteiktu tecēšanas maksimumu. Tika novērota salīdzinoši liela izkliede starp paralēlo paraugu “stiprības-deformācijas” sakarībām (7–12 %).

Pētītās piedevas maz ietekmē E vērtību (33. att.).

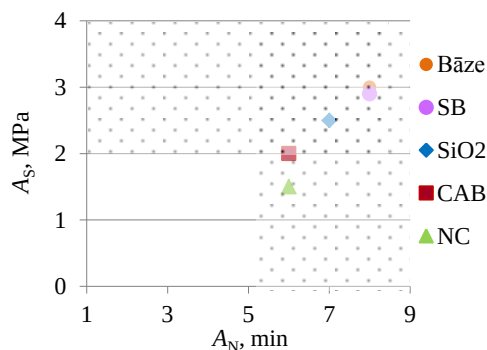
7. tabula

Piedevas saturošu pārklājumu stiprības-deformācijas īpašības

Komp. Nr.	Piedeva	Piedevas saturs, %	Elastības modulis E	Tecēšanas spriegums σ_Y	Deformācija pie tecēšanas sprieguma σ_Y	Stiprības robežspriegums σ_B	Trūkšanas pagarinājums ε_B
			MPa	MPa	%	MPa	%
K37	Bāze	0	784	25	14	24	23
K57	SiO ₂	1	792	25	13	24	27
K47	CAB	2	791	26	13	27	34
K41	NC	2	824	30	14	26	20
K53	SB	2	810	27	14	25	18



33. att. Elastības moduļa un trūkšanas pagarinājuma vērtības pārklājumiem ar dažādām piedevām.



34. att. Adhēzijas saistības un adhēzijas saistīšanās noturības (zaudēšanas laika) vērtības pārklājumiem ar dažādām piedevām.

5.3. Piedevu ietekme uz adhēzijas saistību un adhēzijas saistības noturību

Visu pētīto piedevu saturošo kompozīciju pārklājumiem trīs dienas pēc UV polimerizācijas tika noteikta adhēzijas saistība A_S atraujot un adhēzijas saistības noturība, izturot pārklājumu šķīdinātājā A_N (34. att.).

Saharozes benzoāta pievienošana neietekmē pārklājuma A_S un A_N . Visas pārējās piedevas samazina adhēzijas saistību un adhēzijas saistības noturību. Pētītajai kompozītsistēmai nepieciešamo A_S (>2 MPa) spēj nodrošināt CAB, silikas un SB pievienošana. NC pārāk samazina adhēzijas saistību ar substrātu un neiekļaujas pārklājumam noteiktajās prasībās.

Izvērtējot piedevu ietekmi uz pārklājuma adhēzijas saistības noturību, secinām, ka tās atvieglo pārklājuma adhēzijas zaudēšanu šķīdinātāja ietekmē. Īpaši rekomendējama piedeva šādiem noņemamiem pārklājumiem ir CAB.

5.4. Piedevu ietekme uz pārklājuma īpašībām. Kopsavilkums

Praktiskajā daļā izpētīta piedevu ietekme uz uretāna akrilāta pārklājumu īpašībām. Eksperimentu rezultātā novērtēta četru dažādu piedevu: pirogēna SiO_2 , CAB, NC un SB ietekme uz poliuretāna akrilāta sistēmu un tās īpašībām. Noteikta piedevu ietekme uz neizreagējoša gēla īpašībām un uz polimerizēta pārklājuma īpašībām.

Pētījumu gaitā iegūtie svarīgākie īpašību raksturlielumi apkopoti 8. tabulā.

8. tabula

Piedevu ietekme uz pārklājuma īpašībām

Komp. nr.	Piedeva	Piedevu konc.	Pigm. susp. stab.	η	E	ε _B	G	HV	GI	GI*	A _N	A _S
		masas %		Pa·s	MPa	%	%	MPa	GU	GU	min	MPa
Prasības			ir	1–5	200– 2000	20– 160	>90	>50	>70	>60	<10	>2
K37	Bāze	0	nav	3,5	784	23	98	148	77	62	8	3,0
K57	SiO ₂	1	ir	4,1	792	27	97	135	71	64	7	2,5
K47	CAB	2	ir	5,0	791	34	96	131	75	65	6	2,0
K41	NC	2	ir	6,2	824	20	96	128	69	55	6	1,5
K53	SB	2	nav	4,1	810	18	97	130	85	74	8	2,9

Visefektīvākās piedevas pigmentētu uretāna akrilāta sistēmu īpašību uzlabošanā ir CAB un SiO_2 .

Pigmentētas suspensijas stabilitāti spēj nodrošināt 2 % CAB, NC un 1 % SiO_2 .

Visefektīvāk pārklājuma deformācijas īpašības uzlabo CAB, palielinot trūkšanas pagarinājumu par 9 %, un NC, palielinot elastības moduli par 40 MPa (5 %).

Visefektīvāk pārklājuma noņemšanu jeb adhēzijas zaudēšanu šķīdinātāja vidē veicina CAB un NC.

Turpmāko pārklājumu attīstībā SB iesakāma lietot kā piedeva virsējam pārklājumam, jo efektīvi palielina virsmas spīdumu un spēj to saglabāt pēc pārklājuma nodilumizturības testa.

SiO₂ un CAB ieteicams lietot pigmentētām sistēmām, jo tie spēj nodrošināt pigmentētas suspensijas stabilitāti un sistēmas viskozitātes palielinājums iekļaujas definētajās prasībās.

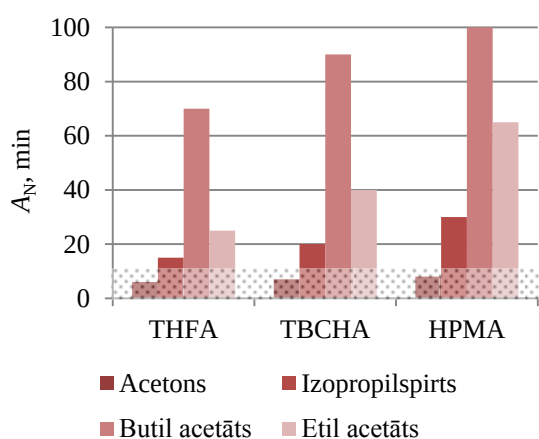
CAB ieteicams lietot bāzes pārklājumiem, jo tas uzlabo pārklājuma deformācijas īpašības un samazina adhēzijas saistības noturību šķīdinātāja klātbūtnē, tādējādi atvieglojot pārklājuma noņemšanu.

6. Pārklājumu adhēzijas testu rezultāti

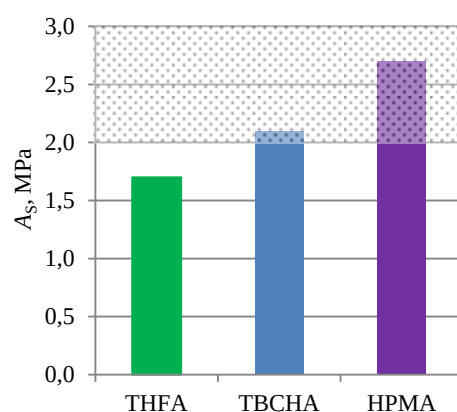
Pārklājumiem noteikta to adhēzijas saistība A_S un adhēzijas saistības noturība A_N .

Eksperimentos noteikto adhēzijas saistības noturību A_N raksturoja adhēzijas zaudēšanas laiks, kad >65 % pārklājuma ir atdalījies no substrāta. Pētījumiem izvēlētas sistēmas ar 35 % komonomēru maisījumu, kur 10 % ir EGDMA, kas ir primārais KM, atlikušie 25 % – iepriekš testētie KM (sekundārie KM): THFA, TBCHA un HPMa.

Kā bāzes diakrilāti izmantoti iepriekš testētais BDA maisījums 61,2 % attiecībā 2:1:1 (*Exothane 26*; *Exothane 8*; *Exothane 10*). Izmantotais fotoiniciators TMBFF – 0,8 %. Kā piedevas izmantotas SiO₂ 1 % un CAB 2 %. Iegūtie rezultāti apkopoti 35. attēlā.



35. att. Komonomēru ietekme uz pārklājuma adhēzijas saistības noturību četros dažādos šķīdinātājos.



36. att. Monomēru ietekme uz pārklājumu adhēzijas saistību.

Visefektīvākais šķīdinātājs visām kompozīcijām bija acetons, kas spēja pārklājumu atdalīt no substrāta mazāk nekā 10 min (35. att.). Tas izmantots turpmākajos testos.

Vērtējot pēc adhēzijas saistības noturības, kompozīcijas rindojas līdzīgā rindā kā ar 30 % KM: THFA < TBCHA < HPMa.

Papildus adhēzijas saistības noturības testiem dažādos šķīdinātājos šīm sistēmām tika noteikta adhēzijas saistība A_S gan laboratoriski, gan *in-vivo* uz dabīgajiem nagiem.

Kā substrāts izmantotas metāla plāksnes. Adhēzijas saistības rezultāti kārtojas rindā analogi kā adhēzijas saistības noturības testos (35. att.): THFA < TBCHA < HPMa. Prasībām atbilstošie pārklājumi ($A_S > 2$) ir ar KM TBCHA un HPMa.

Adhēzijas testos laboratorijā iegūtie rezultāti tika pārbaudīti un korelē ar rezultātiem, kas iegūti *in-vivo* testos uz dabīgajiem nagiem.

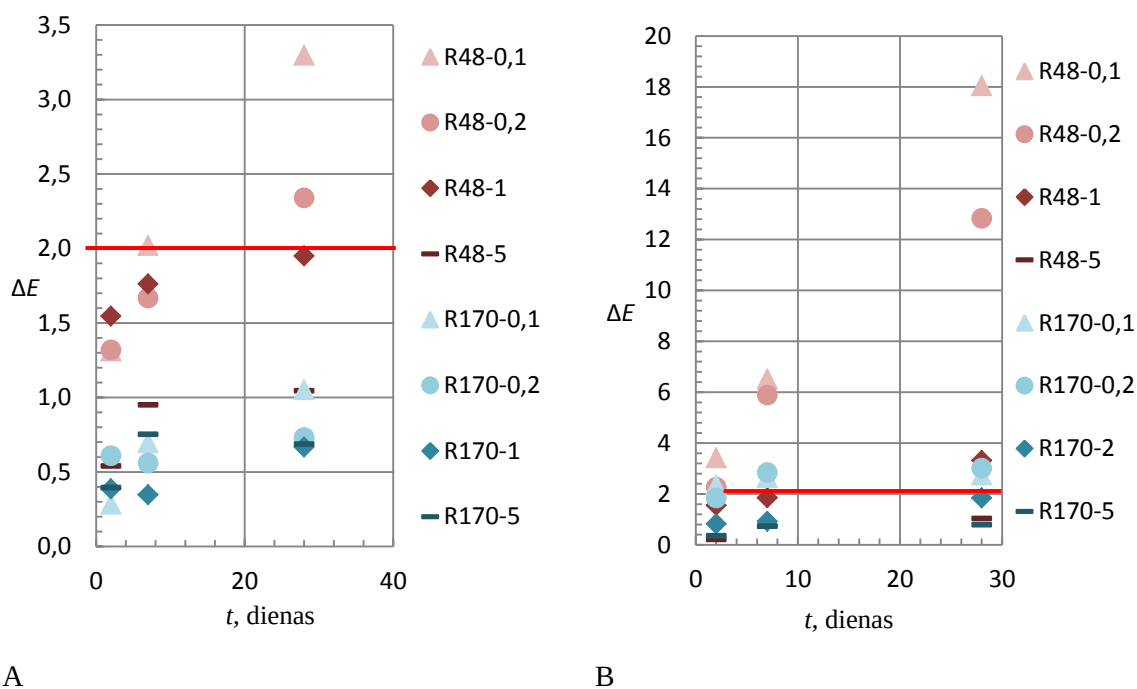
7. Pigmentētu kompozīciju krāsas stabilitāte

Pigmentētiem pārklājumiem būtisks kritērijs ir krāsas stabilitāte un nemainība laikā. Tāpēc ir svarīgi spēt paredzēt nepolimerizētā sastāva izmaiņas laika gaitā [26]. Šie testi ļauj novērst nestabilu sistēmu izveidi jaunu produktu izstrādes posmā.

Darba gaitā pētīta ražotāja *Kromachem* sarkano pigmentu dispersiju *Red 170* un *Red 48* krāsu stabilitāte uretāna akrilāta kompozīcijā, kas veidota, balstoties uz kompozīciju K64 (BDA maisījums (*Exothane 26*; *Exothane 8*; *Exothane 10*), attiecībā 2:1:1 koncentrācijā 60–65 % atkarībā no sistēmas, fotoiniciators TMBFF – 0,8 %, EGDMA – 10 %, HPMA – 25 %, SiO₂ – 1 %, CAB – 2 %).

Pigmentu dispersijas testētas četrās dažādās koncentrācijās – 0,1 %, 0,2 %, 1 % un 5 %. Pigmentētu sistēmu krāsu stabilitāte tika analizēta istabas temperatūrā un paaugstinātā temperatūrā 50 °C termoskapī pēc divām, septiņām un 28 dienām.

Ar spektrofotometru salīdzināta analizējamā pārklājuma krāsa ar sākotnējo standarta parauga krāsu, iegūstot mērījumu ΔE , kas ir kopējā krāsas starpība. Iegūtie dati par ΔE apkopoti 37. A un B attēlā.



37. att. Krāsas starpības (ΔE) izmaiņa laikā kompozīciju pārklājuma paraugiem ar diviem dažādiem sarkanajiem pigmentiem: A – kā funkcija no laika paraugiem, kas izturēti istabas temperatūrā; B – kā funkcija no laika paraugiem, kas izturēti 50 °C temperatūrā. Sarkanā līnija norāda maksimāli pieļaujamo ΔE vērtību.

Kompozīcijas krāsa laikā mainās, jo UV gaisma un paaugstinātā T izraisa foto un termo destrukciju. UV un IS enerģijas absorbcija izraisa ķīmiskas reakcijas starp polimēru un skābekli un atbrīvo brīvos radikāļus [27]. Brīvo radikāļu ķīmiskās reakcijas rada pārklājuma fiziskas izmaiņas: krāsas maiņu, spīduma un biezuma samazināšanos, kā arī pārklājuma plaisāšanu [28].

35. A attēlā redzams, ka ΔE vērtības palielinās, palielinoties ekspozīcijas laikam. Ir arī spilgta tendence – jo augstāka ir pigmenta koncentrācija, jo mazāka ΔE vērtība. Šis fakts ir skaidrojams ar pigmentu spēju absorbēt brīvos radikāļus, un lielākas pigmenta koncentrācijas rada mazāku pārklājuma krāsas destrukciju laikā [29].

Zemākās ΔE vērtības tika iegūtas kompozīcijām R170-5,0 (5 % pigments *Red 170*) un R48-5,0 (5 % pigments *Red 48*), kur $\Delta E \leq 1,2$. Saskaņā ar *DIN 55987* pigmentētu pārklājumu stabilitāte tiek uzskatīta par pieņemamu un pietiekamu, ja $\Delta E \leq 2$. Šajā testā (pēc 28 dienu ilgas ekspozīcijas istabas temperatūrā) kompozīcijas, kas satur vairāk nekā 0,2 % pigmentu *Red 48*, un visas kompozīcijas, kas satur pigmentu *Red 170*, var uzskatīt par stabilām, jo $\Delta E < 2$.

Vides temperatūras paaugstināšanās ievērojami palielina visu kompozīciju ΔE vērtības. Īpaši palielinās ΔE vērtības kompozīcijām ar pigmentu *Red 48*. Visas kompozīcijas ar šo pigmentu 28 dienu laikā pārsniedza pieļaujamo ΔE vērtību.

Red 48 ir neorganiskas dabas pigments, savukārt *Red 170* – organiskas dabas pigments, tāpēc tas izskaidro organiskā pigmenta spēju neitralizēt brīvos radikāļus un būt noturīgākam laikā nekā neorganiskās dabas sarkanajam pigmentam.

Pārbaudot šos divus *Kromachem* pigmentus uretāna akrilāta kompozīcijā, var secināt, ka pārklājumiem uz dabīgajiem nagiem var izmantot tikai *Red 170* saturošu kompozīciju koncentrācijā $> 0,2$ %.

Šajos testos redzama arī pigmenta koncentrācijas un ΔE korelācija: jo lielāka ir pigmenta koncentrācija, jo mazāka ΔE vērtība.

Šis tests ļauj secināt, ka pigmentētās sistēmas jāpārbauda ne tikai istabas temperatūrā, bet arī paaugstinātas temperatūras režīmā.

37. B attēlā redzams, ka visām pigmentētajām sistēmām, kas satur pigmentu *Red 170*, ir vienādas ΔE vērtības pēc divām un pēc 28 dienām. Šie rezultāti ļaus nākotnē samazināt krāsu stabilitātes pārbaudes laiku no 28 dienām līdz divām dienām.

8. Formulu izveides metodoloģija trīsslāņu pārklājumam

Nagu pārklājumu vēsture tiek datēta ar trešo gadu tūkstoši p. m. ē. [30].

Pasaulē pirmās ūdens izturīgās polimēru šķīduma nagu lakas parādījās 20. gadsimta trīsdesmitajos gados [30].

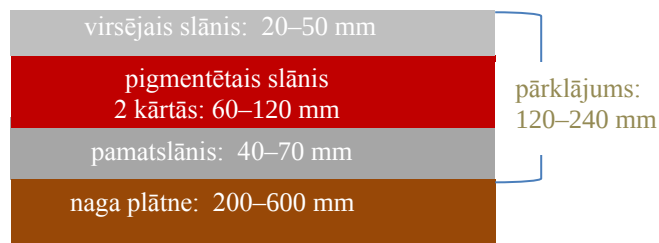
Sākotnēji nagiem uzklāja krāsainu pigmentu saturošus slāņus, galvenokārt tāpēc, lai nagiem piešķirtu krāsu.

Lai krāsa neiekrāsotu dabīgo nagu un pigmentētajam slānim būtu labāka saistība ar nagu, pirms pigmentētā slāņa nagam uzklāja bezkrāsainu pamatslāni [31].

Laika gaitā pigmentētam slānim sāka klāt caurspīdīgu virsējējo slāni, lai pārklājumam piedotu papildu spīdumu, kā arī pasargātu to no mehāniskiem bojājumiem [31].

Trīsslāņu pārklājums pašreiz ir vispopulārākais nagu pārklājuma veids.

Nagu pārklājumu secība un biezums redzams 38. attēlā.



38. att. Tradicionālā naga pārklājuma slāņu shēma.

Pārklājuma uzklāšana ir šāda:

- slāņus klāj ar otu;
- pamatslāņa biezums ir vislielākais, jo ar tā palīdzību tiek izlīdzināti naga virsmas negludumi; to klāj vienā paņēmienā;
- pigmentēto slāni klāj divos piegājienos, jo jāasniedz kopējais biezums 60–120 μm un maksimālais pigmenta piesātinājums;
- pēdējo klāj virsējo slāni;
- pēc katra slāņa uzklāšanas to polimerizē UV starojumā (>30 s).

Katram slānim tiek izstrādāta sava kompozīcija. Šo kompozīciju izveidei par pamatu kalpo bāzes kompozīcija.

Promocijas darba pētījumi veltīti galvenokārt bāzes kompozīcijas metodoloģijas izveidei.

Kompozīcijas pamatslānim, pigmentētam slānim un ārējam slānim tiek atvasinātas no bāzes kompozīcijas, mērķtiecīgi koriģējot bāzes diakrilātu (BDA), komonomēru (KM) satura attiecības. Tiem noteikts atbilstošo piedevu saturs.

9. un 10. tabulā apkopoti visu trīs pārklājuma slāņu īpašību rādītāji gan nepolimerizētām, gan polimerizētām kompozīcijām.

9. tabula

Nepolimerizētu kompozīciju vēlamie īpašību rādītāji

Īpašības	Slāņa veids		
	pamatslānis	pigmentētais slānis	viršējais slānis
Viskozitāte η , Pa·s	$\eta = 4-7$ Pa·s	$\eta = 3-5$ Pa·s	$\eta = 1-3$ Pa·s
	η vērtības nosaka BDA un KM viskozitāte, šo komponentu satura attiecības [4.1. nod.], piedevu saturs [5.1. nod.]		
Tiksotropās īpašības	tikotropās īpašības piešķir dispersas piedevas [5. nod.]		
Pilnīgas polimerizācijas ilgums t_p , s	$t_p < 30$ $T_{MAX} < 70$		
Polimerizācijas siltuma efekts T_{MAX} , °C	t_p un T_{MAX} vērtības nosaka polimerizācijas iniciatora ķīmiskā daba un saturs [3. nod.], BDA un KM ķīmiskā daba un satura attiecības [4. nod.]		
Krāsa ΔE	bezkrāsains	ΔE	bezkrāsains
		ΔE nosaka pigmenta krāsas daba un saturs [7. nod.]	
Pigmentētas sistēmas stabilitāte	nav noteicoša	pigments nesedimentējas 3 mēn laikā 50 °C	nav noteicoša
		to panāk, ievadot speciālas piedevas [5.1. nod.]	

Pārklājumu vēlamie īpašību rādītāji

Svarīgākās prasības	Slāņa veids		
	pamatslānis	Pigmentētais slānis	Viršējais slānis
Fizikāli mehānisko rādītāju kopums stiepē: σ_B , MPa; ϵ_B , %; E , MPa	$\sigma_B = 10\text{--}35$ MPa, $E \geq 200$ MPa		
	kompozīcijas σ_B un E nosaka UV polimerizēta tīra BDA σ_B un E vērtības [4.1. nod.], KM saturs kompozīcijā [4.3. nod.], piedevu saturs [5.2. nod.]		
	$\epsilon_B = 10\text{--}70$ %	$\epsilon_B = 40\text{--}160$ %	$\epsilon_B = 10\text{--}30$ %
	mazākas ϵ_B vērtības atbilst lielākām E vērtībām [4.3., 5.2. nod.]		
Virsmas cietība HV , MPa	$HV > 30$ MPa	$HV > 30$ MPa	$HV > 50$ MPa
	lielākas HV vērtības atbilst lielākām E vērtībām [4.3. nod.]		
Virsmas spīdums GI , GU	nav noteicošs	nav noteicošs	$GI \geq 70$
			GI nosaka komonomēru sastāvs un piedevas [4.3., 5.2. nod.]
Nodiluma izturība: virsmas spīduma vērtība GI^* pēc nodilumizturības testa, GU	nav noteicošs	nav noteicošs	$GI^* \geq 60$ GU
			GI nosaka komonomēru sastāvs un piedevas [5.2. nod.]
Pārklājuma adhēzijas saistība ar naga virsmu A_S , MPa	$A_S > 2$	nav noteicošs	nav noteicošs
	A_S nosaka komonomēru sastāvs un piedevas [4.4., 5.3. nod.]		
Adhēzijas saistības noturība, pārklājumu noņemot A_N , min	$A_N \leq 5$	nav noteicošs	nav noteicošs
	A_N nosaka komonomēru sastāvs un piedevas [4.4., 5.3. nod.]		

Pēc kompozīciju laboratorijas izstrādes un testēšanas posma seko testi uz dabīgajiem nagiem, ko manikīra meistari veic saviem klientiem.

Polimerizēta pārklājuma īpašības visiem kompozītiem tiek testētas pirmajā un trešajā dienā pēc polimerizācijas, jo pārklājumiem novērojams spēcīgs pēcpolimerizācijas (*post-cure*) efekts [12], [13].

Līdz šim citu autoru darbos sastopamais garākais pētītais pēcpolimerizācijas laiks ir 48 h [12], [13], taču mūsu veiktie pētījumi liecina, ka īpašības mainās otrajā dienā un testu rādītājumi nostabilizējas trešajā dienā.

Šis novērojums ir ļāvis uzņēmumā SIA “*Kinetics Nail Systems*” izvērtēt daudz objektīvāk gan pārklājumos ieejošās izejvielas, gan gala formulas. Tas ir ļāvis izvairīties no daudzām klientu sūdzībām par saražotajām partijām un laikus atrast ražošanas partijas, kas neatbilst noteiktajiem formulas akceptēšanas kritērijiem.

Izveidotā formulu izstrādes un attīstības metodoloģija bija par pamatu vadlīniju izstrādei, veidojot jaunas formulas, kas ļauj ievērojami ietaupīt laiku jaunu produktu radīšanai. Laboratorijas darbības sākuma periodā (2011.–2014. g.) katras jaunas formulas izstrādei patērētais laiks bija 2–4 gadi. Šobrīd (2021. g.) jaunas formulas izstrādei ir nepieciešami 6–18 mēneši.

Šī pētniecības un attīstības laboratorijas darba optimizācija ļāva SIA “*Kinetics Nail Systems*” ierindot top 5 labāko nagu UV pārklājumu ražotāju vidū pasaulē un eksportēt Latvijā ražotus produktus uz 45 pasaules valstīm.

SECINĀJUMI

1. Izstrādātas uretāndiakrilātu un atsevišķu monoakrilātu kompozīcijas, kas, cietējot kosmētisko laku prasībām atbilstoša UV aktivētas kopolimerizācijas procesa apstākļos: UV starojuma rādītāji (spektrs: 370–410 nm, jauda 36 W) apstarošanas ilgums (30 s), pārklājuma maksimālā eksotermiskā efekta temperatūra ($<70\text{ }^{\circ}\text{C}$), veido šķērssaistītas struktūras pārklājumus ar augstiem stiprības-deformācijas, virsmas cietības, virsmas gaismas atstarošanas spējas, adhēzijas saistības un citiem rādītājiem.
2. Izvēlētie uretāndiakrilāti (E8, E10, E26) ($15\text{--}80\text{ Pa}\cdot\text{s}$) kosmētisko pārklājumu sistēmu veidošanai vieni paši nav izmantojami to nepieņemami lielās viskozitātes dēļ. Veidojot uretāndiakrilātu kompozīcijas ar ievērojami mazākas viskozitātes ($10\text{--}20\text{ mPa}\cdot\text{s}$) kopolimerizēties spējīgiem savienojumiem – monoakrilātiem (KM): hidroksi-propilmetakrilātu (HPMA), terc-butilcikloheksilakrilātu (TBCHA), tetrahydro-furfurilakrilātu (THFA) un diakrilātu: etilēnglikoldimetakrilātu (EGDMA), iegūtas kompozīcijas, kuru viskozitāte ir pieļaujamajās robežās ($1\text{--}5\text{ Pa}\cdot\text{s}$).
3. Izvēlētais fotoiniciators 2,4,6-trimetilbenzofenilfosfāts (TMBFF), koncentrācijā 0,8 masas %, uretāna diakrilātu un monoakrilātu kompozīcijā nodrošina vislielāko UV aktivētas kopolimerizācijas iznākumu: lielāko nepiesātināto saišu konversijas pakāpes $K_{C=C}$ pieauguma tempu, lielāko izdalītā siltuma daudzumu un lielāko procesā sasniegtās temperatūras vērtību, nepārsniedzot pieļaujamo summāro pārklājuma temperatūras vērtību ($70\text{ }^{\circ}\text{C}$).
4. Izstrādāta nepolimerizētu kompozīciju plūstamības novērtēšanas metode, kas pamatojas uz izplūstoša kompozīcijas piliena diametra D mērījumiem laikā t . Parādīta $D_t = \text{const}$ vērtības korelācija ar kompozīcijas viskozitātes η vērtību, kas ļauj izmantot plūstamības novērtēšanas metodi darbietilpīgākās un materiālietilpīgākās viskozitātes mērīšanās vietā.
5. Nepolimerizētu kompozīciju virsmas spraiguma σ_{AG} vērtības ir robežās $36\text{--}43\text{ mJ/m}^2$. Kompozīcijas labi slapē dabiskā naga modeļvirsmu (liellopa nagu), uzrādot līdzsvara slapēšanas leņķa θ vērtības robežās $31\text{--}49^{\circ}$. Kompozīciju σ_{AG} un $\cos\theta$ vērtības savstarpēji korelē atbilstoši Junga vienādojumam. Pieaugot kompozīcijas slapēšanas spējai (samazinoties θ vērtībai), palielinās sacietājuša pārklājuma adhēzijas saistība A_s ar pārklājamo virsmu.
6. Izmantojot kompozīcijas, kas satur 35 %, iegūti pārklājumi ar augstām polimērizētā slāņa stiepes elastības moduļa E ($500\text{--}900\text{ MPa}$) un virsmas cietības HV ($100\text{--}230\text{ MPa}$) vērtībām. Šos parametrus galvenokārt nosaka kopolimerizācijas procesā sasniegtā komponentu šķērssaistīšanās pakāpe: šķērssaišu blīvums v un vidēji statistiskā polimēra molekulmasa starp tuvāk esošām šķērssaitēm M_C .
Pēc sasniegtās šķērssaistīšanās pakāpes KM rindojami: $\text{THFA} < \text{HPMA} < \text{TBCHA} < \text{EGDMA}$.

7. Visām kompozīcijām vērojams pēcšķērssaistīšanās efekts, kas izpaužas kā pārklājuma elastības moduļa E un virsmas cietības HV vērtību manāms pieaugums trīs dienu laikā pēc fotopolimerizācijas. Jo lielāks sasniegtais sākotnējais šķērssaišu blīvums, jo mazāks E un HV pieaugums.
8. Pastāv tieša korelācija starp pārklājuma adhēzijas saistību A_S ar pārklājamo virsmu un adhēzijas saistības zaudēšanas laiku t_A , iedarbojoties ar šķīdinātājiem. Lielākām A_S vērtībām atbilst lielākas t_A vērtības.
9. Atsevišķu lielmolekulāru piedevu klātbūtnē kompozīcijās veidojas specifiska adhēzijas saistība starp pārklājumu un naga virsmu. Tā vieglāk noārdās, iedarbojoties šķīdinātājam, nokalpojuša pārklājuma noņemšanas procesā.
10. Disperss silīcija dioksīds kā piedeva (daļiņu izmēri 1–10 μm) piešķir nepolimerizētām kompozīcijām pseidoplastiskumu bīdes ātruma diapazonā 5–20 s^{-1} , kā arī tiksotropās īpašības 60–90 s bīdes ilguma diapazonā.

LITRATŪRAS SARAKSTS

1. ES Kosmētikas regula Nr. 1223/2009: [http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/\(28.02.2020\).](http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/(28.02.2020).)
2. ASV Food and Drug Association requirements: <https://www.fda.gov/Cosmetics/default.htm> (28.02.2020).
3. B. S. Mark, A. Pemberton. Risk Assessment of residual monomer migrating from acrylic polymers and causing Allergic Contact Dermatitis during normal handling and use. *Regulatory Toxicology and Pharmacology.*, 2014, 69 (3), 467–475.
4. D. L. Haile. Compositions for removable gel applications for nails and Methods of their use. USA Patent WO 2011/011304 A2, 2011.
5. L. V. Kerai. UV-curable gel formulations: Potential drug carriers for the topical treatment of nail diseases. *International Journal of Pharmaceutics.*, 2015, 492, 177–190.
6. L. B. Weisfeld, J. R. Little, W. E. Wolstenholme. Bonding in urethane elastomers. *Journal of Polymer Science*, 1962, 56 (164), 455–463.
7. I. Sideridou, V. Tserki, G. Papanastasiou. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials.*, 2002, 23, 1819–1829.
8. A. J. Marzocca, A. L. R. Garraza, M. A. Mansilla. Evaluation of the polymersolvent interaction parameter χ for the systems cured polybutadiene rubber and toluene. *Polymer Testing.*, 2010, 29, 119–126.
9. M. D. Luque de Castro, F. Priego-Capote. Soxhlet extraction: Past and present panacea, *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217 (16), 2383–2389.
10. A. Charlesby, N. H. Hancock. The Effect of Cross-Linking on the Elastic Modulus of Polythene. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 1953, 218 (1133), 245–255.
11. J. J. E. Choi. Evaluation of surface roughness, hardness and elastic modulus of nanoparticle containing light-polymerized denture glaze materials. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials.*, 2020, 103, 103601.
12. A. Charlesby. Atomic Radiation and Polymers: International Series of Monographs on Radiation Effects in Materials, Elsevier, 2016, 570.
13. D. S. Kumar. Effect of post-curing on thermal and mechanical behavior of GFRP composites. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.*, 2015, 75, 012012.
14. S. Murdan, L. Kerai. Hossin B. To what extent do in-vitro tests correctly predict the in-vivo residence of nail lacquers on the nail plate? *Journal of Drug Delivery Science and Technology.*, 2015, 25, 23–28.
15. V. Jančovičová, M. Mikula, B. Havlinova. Influence of UV-Curing Conditions on Polymerization Kinetics and Gloss of Urethane Acrylate Coatings. *Progress in Organic Coatings.*, 2013, 76 (2–3), 432–438.
16. D. Kunwong, N. Sumanichitraporn, S. Kaewpirom. Curing behavior of a UV-curable coating based on urethane acrylate oligomer: the influence of reactive monomers. *Journal of Science Technology.*, 2011, 33 (2), 201–207.
17. Y. H. Lin, N. K. Chou, K. H. Liao, S. Wang. UV-Curable Low-Surface-Energy Fluorinated Poly(urethane-acrylate)s for Biomedical Applications. *European Polymer Journal.*, 2008, 44 (9), 2927–2937.
18. Adhesion and Adhesives. A. Kinloch. 2012 Springer 442 p.
19. D. K. Chattopadhyay, K. V. S. N. Raju. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Progress in Polymer Science.*, 2007, 32, 352–418.

20. M. Koschar. Easily Removable Nail Polish Composition. Germany Patent DE102011102661 A1, 2012.
21. Y. Zamani, S. Bastani, M. Mohseni. Characterization of Mechanical Behavior of UV Cured Urethane Acrylate Nanocomposite Films Loaded with Silane Treated Nanosilica by the Aid of Nanoindentation and Nanoscratch Experiments. *Tribology International*., 2014, 69, 10–18.
22. P. Flory, J. Rehner. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling. *J. Chem. Phys.* 1943. 11 (11): 521–526.
23. Q. Gao, X. Wu, Y. Fan. Solar spectral optical properties of rutile TiO₂ coated mica-titania pigments. *Dyes and Pigments*., 2014, 109, 90–95.
24. E. H. Bergna, W. O. Roberts. Colloidal Silica: Fundamentals and Applications. *Taylor and Francis*., 2006.
25. P. Lenz, M. Hans, H. Luttikhedde. A Novel Biopolymer-Based Coating Additive. *European Coatings Journal*., 2012, 5, 36–40.
26. H. Erznožnik, T. Razboršek, M. K. Gunde. Characterization of orange pigments in decorative outdoor coatings and their weather fastness. *Progress in Organic Coating*., 2016, 99, 47–54.
27. S. Jose, A. Prakash, S. Laha, S. Natarajan, M. L. Reddy. Green coloured nano-pigments derived from Y₂BaCuO₅ : NIR reflective coatings. *Dyes Pigment*., 2014, 107, 118–126.
28. Z. Weixiu, Z. Qixin, Z. Haichang, Q. Xiaoning. One-coat epoxy coating development for the improvement of UV stability by DPP pigments. *Dyes Pigment*., 2018, 151, 157–164.
29. V. Janostik, V. Senkerik, K. Jelinkova. Effect of pigment concentration on mechanical properties and on color stability of polycarbonate. *WSEAS Transactions on Environment and Development*., 2017, 13, 487–494.
30. Free Encyclopaedia Wikipedia http://en.wikipedia.org/wiki/Nail_%28anatomy%29.
31. A. Stenclavs .Basic education programm. *Riga, Kinetics Nails Academy*., 2007, 95.