

# ИНДУСТРИАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

О. Э. Бабкин, д. т. н., профессор, Л. А. Бабкина, к. т. н., В. В. Ерофеев, А. В. Арабей, Санкт-Петербургский Государственный институт кино и телевидения S&H Technology (Санкт-Петербург)

Сегодня большинство компаний отдают предпочтение УФ-отверждаемым материалам благодаря их высокому качеству, экономичности, экологичности и технологичности.

**В 1967** году

впервые в промышленном масштабе начала использоваться технология УФ-отверждения

## ПРИНЦИПЫ И ПРОЦЕСС

УФ-излучение используют при получении покрытий из материалов, способных отверждаться за счет реакции полимеризации. Принцип отверждения основан на способности УФ-лучей инициировать реакцию полимеризации олигомерных материалов определенной химической структуры. Энергия УФ-излучения вы-

сока – 3,1–12,4 эВ, что в два-четыре раза выше энергии лучей видимого света. Энергия двойной связи  $-C=C-$  составляет 6,3 эВ, что позволяет проводить отверждение покрытий с удовлетворительной скоростью при нормальной температуре. Согласно стандарту DIN 5031, УФ-область спектра разделяется на участки:

■ самое короткое волновое УФ-С излучение ( $\lambda = 100-280$  нм) обладает наиболее высокой энергией и поглощается, как правило, в верхних слоях покрытия. Оно используется для полимеризации печатных красок и лаков до полного отверждения;

■ УФ-В ( $\lambda = 280-315$  нм) инициирует реакции полимеризации и обеспечивает лучшее отверждение благодаря большей длине волны;

■ УФ-А ( $\lambda = 315-380$  нм) применяют для отверждения в очень толстом слое;

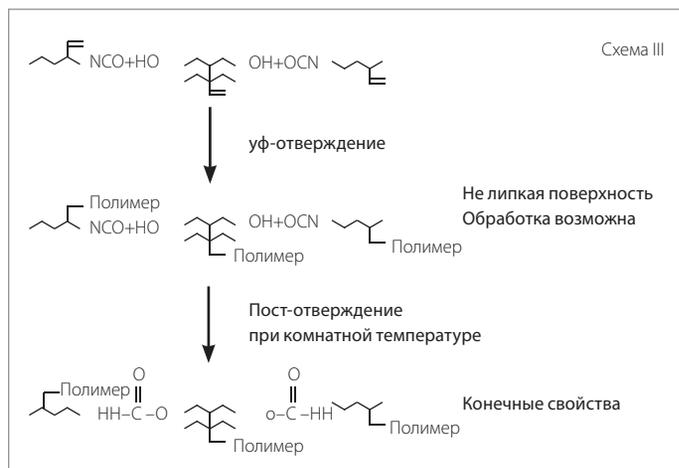
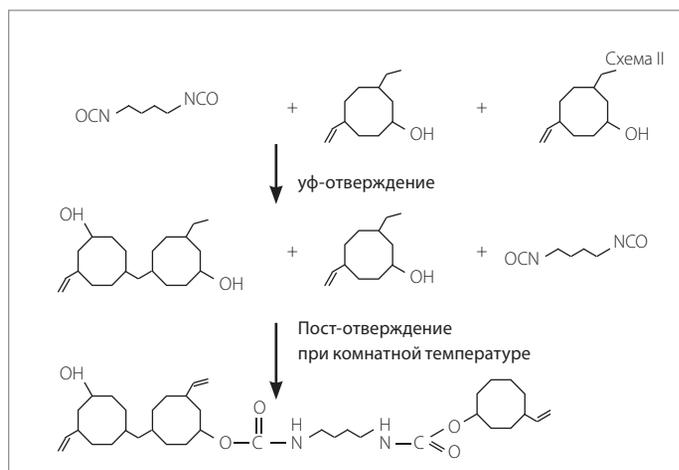
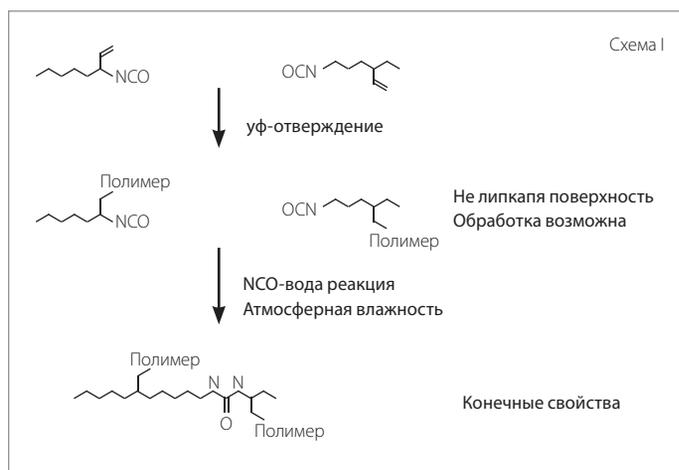
■ УФ-V ( $\lambda = 380-450$  нм) применяют для отверждения пигментированных составов.

Процесс полимеризации можно разделить на стадии инициирования, развития и завершения. На стадии инициирования в результате химического распада фотоинициатора под действием УФ-излучения образуются реакционноспособные частицы (свободные радикалы). В частности, распад бензоина и его производных приводит к образованию свободных радикалов, реагирующих с двойными  $C=C$  связями.

## ТРАДИЦИОННАЯ РЕЦЕПТУРА

Факторами, влияющими на качество промышленных покрытий УФ-отверждения, выступают: рецептура ЛКМ, толщина пленки, окрашиваемая поверхность, скорость линии (доза излучения), атмосфера, тип УФ-лампы, расстояния между лампами и от лампы до подложки. Традиционная рецептура ЛКМ УФ-отверждения включает смолу, реактивный разбавитель, фотоинициатор, синергетик, добавки, наполнители и пигменты. Инициаторы УФ-отверждения представляют собой соединения, которые за счет поглощения УФ-излучения переходят в возбужденное состояние с последующим внутримолекулярным распадом, приводящим к образованию радикалов. В промышленном масштабе эта технология начала использоваться в 1967 году на основе композиций ненасыщенных полиэфиров и инициатора – бензоиновые эфиры. В 1975 году в Европе уже более 100 линий УФ-окраски, в США – 81[1]. В 1980-е годы увеличение мощности ламп УФ-излучения до 80 Вт/см и синтез новых фотоинициаторов гидроксидциклогексилфенилкетона и 2-гидрокси-2-метил-фенилпропанона позволили

Рисунок 1. Схемы получения покрытий двойного отверждения



увеличить скорость конвейера окраски до 20 м/мин. В настоящее время инновационная технология УФ-отверждения ЛКМ считается одной из главных и перспективных в лакокрасочной промышленности.



УФ-материалы получили широкое применение при производстве оптического волокна, также эти материалы востребованы для окрашивания пластиков, композитов, строительных панелей и влагозащитных плат

### ВЫСОКАЯ ПРОЧНОСТЬ

Свойства любого ЛКМ определяется его химическим составом: природой пленкообразующего, типом пигментов и наполнителей, характером применяемых функциональных добавок. Большая часть УФ-отверждаемых ЛКМ основана на акрилатах, которые сшиваются за счет радикальной полимеризации.[2] Компания S&H Technology – инновационное предприятие, которое нацелено на выпуск технологичных лакокрасочных материалов, в частности композиций ультрафиолетового отверж-

дения. Производственные мощности предприятия позволяют выпускать до 120 тонн в месяц ЛКМ. Наиболее высокой адгезионной прочностью обладают покрытия на основе мономерных и олигомерных пленкообразователей, переходящих в полимерное (трехмерное) состояние на подложке под действием ультрафиолетового излучения. При этом формируются покрытия с высокой плотностью упаковки макромолекул связующего, что позволяет получать лакокрасочные покрытия с высокими защитными характеристиками.

Таблица 1. Характеристики УФ-отверждаемых ЛКМ

Наименование показателя	Значения		
	Лак	Грунт	Эмаль
Адгезия, балл, не более	1	1	1
Прочность пленки при ударе по прибору У-1, см, не менее	40	50	40
Твердость пленки по ТМЛ-2124 метод А, у.е., не менее	0,5	0,5	0,45
Эластичность пленки при изгибе, мм, не более	1	1	1
Степень перетира, мкм, не более	–	10	10
Стойкость покрытия к статическому воздействию воды при температуре 20±0,5 °С, ч, не менее	96	400	–
Стойкость покрытия к воздействию пятипроцентного соляного тумана, ч, не менее	240	400	–

## ЗАЩИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Индустриальные покрытия ультрафиолетового отверждения – одна из основных тенденций развития лакокрасочной промышленности. Эти технологичные ЛКМ используются на предприятиях для антикоррозионной защиты [1-3], таких как Таганрогский металлургический завод (ПАО «Тагмет»), Волжский трубный завод, Синарский трубный завод. Из представленного на рынке сырья ассортимента низкомолекулярных олигомеров эпоксиакрилатов, уретанакрилатов, сложных полиэфиракрилатов с молекулярной массой 500-2500 г/моль разработана оптимальная рецептура УФ-отверждаемого ЛКМ. Из литературных данных видно, что чем более плотная структура образуется на подложке, тем более высокие защитные характеристики проявляет покрытие. В таблице 1 представлены основные характеристики полимерных покрытий на основе УФ-отверждаемых ЛКМ производства (данные предоставлены S&H Technology).

## ОКРАСКА РУЛОННОГО ПРОКАТА

Новая перспективная сфера применения технологии ультрафиолетового отверждения – окраска рулонного металла методом койл-коатинг (Coil Coating). Процесс окраски рулонного материала проходит на очень высоких скоростях, при этом получают эластичные лакокрасочные покрытия, которые позволяют производить из рулонного металла готовые изделия без разру-

шения слоя краски. Покрытия обладают повышенной коррозионной стойкостью, что дает возможность для многолетней эксплуатации без каких-либо отрицательных изменений в структуре покрытия. Койл-коатинг (coil coating) – это современный способ нанесения ЛКМ на рулонные облицовочные материалы из стали, белой жести, алюминия. Процесс нанесения покрытий осуществляется на автоматизированных поточных линиях. Эта технология была разработана и запатентована в США 60 лет назад. В настоящее время при производстве профилированных металлических листов ей практически нет альтернативы. Окраска начинается с нанесения грунта валком для лучшей адгезии. Грунтовочный слой по зонам подсушивают в печах при заданной температуре. Затем с помощью окрасочных автоматических валов наносят эмаль, после чего листы металла подсушивают в сушильных печах, используя тот же принцип, что и после нанесения грунтовки. Окрашенные и высушенные листы наматывают в рулоны. Режим отверждения выбирается в зависимости от максимальной температуры нагревания металла, его типа и толщины. Время отверждения колеблется между 20 и 70 секунд при пиковой температуре металла 240 – 249 °С. Метод окраски листового профиля койл-коатинг совершенствуется. Особое внимание технологи уделяют этапу химической подготовки металла, отверждению эмали и грунтовки, так как именно эти процессы больше всего влияют на качес-

Таблица 2. Технические характеристики двухкомпонентного лака УФ-отверждения для влагозащиты плат

№ п/п	Наименование показателя	Метод испытания	Значения по НТД
1	Внешний вид	ГОСТ 293-92	После отверждения должен образовывать однородную глянцевую без механических включений пленку
2	Адгезия, балл, не более	ГОСТ 15140 разд.2	1
3	Прочность пленки при ударе по прибору У-1, см, не менее	ГОСТ 4765	40
4	Твердость пленки по ТМЛ-2124 метод А, у.е., не менее	ГОСТ 5233	0,45
5	Эластичность пленки при изгибе, мм, не более	ГОСТ 6806	1
6	Стойкость к воздействию 5 % соляного тумана при толщине покрытия 50 мкм, ч, не менее	ГОСТ 20.57.406-81 Метод 215-3	500
7	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом*с, не менее	ГОСТ 50499-93	1*10 <sup>14</sup>
8	Диэлектрическая проницаемость, не более	ГОСТ 6433.4-71	4,5
9	Тангенс угла диэлектрических потерь, не более	ГОСТ 6433.4-71	0,03
10	Электрическая прочность, кВ/мм, не менее	ГОСТ 27427-87	60



Присутствие пигментов в композициях УФ-отверждения по-прежнему остается причиной замедления или даже прекращения процесса отверждения

тво выпускаемой продукции, коррозионную стойкость изделий. В настоящее время очень часто для просушивания используют ИК-излучение, совершенствуются рецептуры грунтовок и эмалей.

### КОНКУРЕНТЫ КОЙЛ-КОАТИНГА

Порошковые ЛКМ все активнее применяются для окраски разнообразных изделий. Однако для профилированных изделий из металла они не могут составить конкуренцию койл-коатингу. А вот использование УФ-отверждаемых ЛКМ вполне может заменить койл-коатинг [5, 6]. Дело в том, что УФ-отверждаемые материалы обладают неоспоримыми преимуществами перед ЛКМ других типов. УФ-отверждаемые материалы обладают высокой скоростью отверждения, которая длится в течение 0,01–0,5 секунды. Использование этих материалов – это гарантия формирования покрытия с максимальными защитными и декоративными свойствами. Установки УФ-отверждения более компактны по сравнению с оборудованием для термического отверждения. Немаловажно, что ЛКМ УФ-отверждения не содержат растворителей и могут быть основаны на различных пленкообразователях: полиэфирах, эпоксиакрилатах, уретанакрилатах. Главным отличием этих материалов

остается и наличие в составе пленкообразователя функциональных групп, которые вступают в реакцию полимеризации под действием УФ-излучения с образованием трехмерной нерастворимой полимерной структуры.

### ЛЮБОЙ ОТТЕНОК ПО RAL

Пигментирование композиции также влияет на УФ-покрытия. Пигменты в составе УФ-отверждаемых непрозрачных или цветных покрытиях нельзя рассматривать как инертные добавки. На процесс отверждения влияют:

- рассеяние света и проникновение излучения;
- показатель преломления и длина волны светопоглощения пигмента;
- каталитическая активность свободных радикалов;
- размер частиц и степень дисперсности;
- количество пигмента и толщина пленки.

Пигменты могут поглощать энергию УФ-излучения фотоинициаторами, что отразится на концентрации свободных радикалов и приведет к снижению скорости отверждения [3,4]. Использование пигментов позволяет получать материал любого оттенка по

каталогу RAL, однако, присутствие пигментов в композициях УФ-отверждения по-прежнему остается причиной замедления или даже прекращения процесса отверждения. Это связано с тем, что большинство применяемых неорганических и органических пигментов поглощает УФ-излучение в той же спектральной области, что и фотоинициаторы. Использование подходов к составлению пигментированных композиций, изложенных в ряде исследований [3,4], позволило выпускать цветные ЛКМ УФ-отверждения по каталогу RAL. Эмаль представляет собой однокомпонентную композицию, состоящую из различных низкомолекулярных форполимеров с двойными связями, реактивных разбавителей, фотоинициаторов, пигментов. Эмаль применяется для окрашивания чистых металлических поверхностей и образует высококачественные защитно-декоративные покрытия, которые способны выделять плоские и выпуклые поверхности медалей и различных сувениров.

### СКОРОСТЬ НАНЕСЕНИЯ

Широкое применение материалы ультрафиолетового отверждения получили при производстве оптического волокна, где скорость нанесения защитного покрытия достигает 1600 м/мин. В производстве оптического волокна используются как защитные композиционные лаки УФ-отверждения, так и пигментированные лаки – чернила УФ-отверждения, необходимые для маркировки оптического волокна. К примеру, компания S&N Technology разработала лаки УФ-отверждения для окраски оптических волокон и чернила для их маркировки. В настоящее время УФ-отверждаемые ЛКМ находят применение при окрашивании пластиков, композитов, строительных панелей. Особую нишу фотополимеризующихся покрытий занимает продукция для влагозащиты плат.

### ДВОЙНОЙ МЕХАНИЗМ

В виду сложности покрытия и наличия теневых зон были разработаны и налажено производство УФ ЛКМ, которые имеют двойной механизм отверждения. Особый интерес представляют материалы двойного отверждения, в которых пространственно сшитые структуры образуются по двум ме-

ханизмам: уретанобразования и радикальной полимеризации при УФ-отверждении. Их преимущество состоит в том, что, с одной стороны обеспечивается возможность недорого и эффективно управлять процессом, а с другой – покрытие химически отверждается на участках поверхности, скрытых от воздействия излучения. Разработка таких ЛКМ, отверждаемых в течение нескольких секунд под действием УФ-излучения и в течение нескольких часов в затененных зонах за счет взаимодействия с отвердителем, значительно расширила возможности применения УФ-технологий.

### В ТЕНЕВЫХ ОБЛАСТЯХ

Двойное отверждение применяют в случае сочетания двух химически различающихся механизмов сшивания. Системы двойного отверждения обычно сшиваются сначала с помощью УФ-излучения за счет радикальной полимеризации, а затем – за счет реакции изоцианатных и гидроксильных групп с образованием уретана. На рисунке 1 приведены три возможные схемы получения покрытий двойного отверждения. Схема I – однокомпонентный материал, отверждение которого в теневых областях (без УФ-излучения) происходит за счет атмосферной воды. Схемы I и II – двухкомпонентные ЛКМ, отверждающиеся в теневых областях за счет взаимодействия изоцианатной и гидроксильной групп с образованием уретановой группы. Исследование физико-механических свойств покрытий на основе лаков двойного отверждения, их защитных и диэлектрических характеристик (удельное, объемное и поверхностное сопротивление, электрическая прочность, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь) позволило рекомендовать эти материалы для защиты от влаги печатных плат. Время, необходимое для их нанесения и отверждения, составляет 0,5-1,5 минуты. Общая продолжительность технологических операций по нанесению и отверждению всех слоев ранее применяемого лака составляет не менее 25 часов, что нетехнологично при серийном выпуске изделий [5,6]. В таблице 2 приведены технические характеристики двухкомпонентного лака УФ-отверждения для влагозащиты плат.



### ЛИТЕРАТУРА:

1. Д. Прието, Ю. Кине. Древесина. Обработка и декоративная отделка. – М.: Пейнт-Медиа, 2008. – 392 с.
2. Сусоров И. А., Бабкин О. Э. Анализ закономерностей синтеза олигомерных и высокомолекулярных соединений методом цепной полимеризации (Монография). – СПб: СПбГИКиТ, 2015. – 238 с.
3. Максимова М. А., Бабкин О. Э., Бабкина Л. А. Рецептурные особенности эмалей УФ-отверждения // ЛКМ и их применение, 2012. № 6. С. 52–55.
4. Айкашева О. С., Бабкин О. Э., Бабкина Л. А., Силкина А. Ю. УФ-отверждаемые ЛКМ: основные характеристики и преимущества применения // Лакокрасочная промышленность, 2011. № 11. С. 14–20.
5. Бабкин О. Э., Соковин А. В., Нечистяк В. В., Махова Е. В., Чумаков М. И. Исследование влияния имитации длительного хранения на влагозащитные покрытия УФ-отверждения // ЛКМ и их применение. 2015. № 10. С. 50–52.
6. Бабкин О. Э., Бабкина Л. А., Казаченко Н. Н., Арабей А. В. Защитные покрытия двойного УФ-отверждения // ЛКМ и их применение, 2014. № 6. С. 47–50.

