

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДВОЙНОГО УФ-ОТВЕРЖДЕНИЯ

д.т.н. О. Э. Бабкин^{1,2}, к.т.н. Л. А. Бабкина², Н. Н. Казаченко¹, А. В. Арабей¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет кино и телевидения; ²ООО НПФ «ИНМА»

В настоящее время широко применяются УФ-отверждаемые системы. Достоинства покрытий, получаемых с помощью УФ-отверждения — высокая производительность, малые затраты энергии, экологичность (не требуют применения растворителей).

Разработка УФ-покрытий двойного отверждения, которые в начале отверждаются в течение нескольких секунд под действием излучения, а затем — в течение нескольких часов в затененных зонах за счет взаимодействия NCO/OH-групп олигомеров, значительно расширила возможности применения УФ-технологий, позволив окрашивать изделия сложной конфигурации [1, 2].

В последние десятилетия при производстве лакокрасочных материалов и покрытий широко применяются функциональные добавки, представляющие соединения кремнийорганической природы, в частности оргоаноалкоксисиланы. Они имеют общую формулу $R-Si(OR^1)_3$, где OR^1 — алкоксигруппа (метокси-, этокси- и др.), а R — органический радикал (алифатический, ароматический), и сочетают, таким образом, в своей структуре органическую и алкоксильные группы, связанные с атомом кремния, что позволяет использовать их для создания оргоано-неорганических гибридных полимерных покрытий. Оргоаноалкоксисиланы способны улучшать блеск и гладкость поверхности, повышать износ-, водо- и абразивостойкость покрытий, усиливать их адгезию к различным субстратам, регулировать гидрофобность покрытий. Использование винильной группы в качестве радикала оргоаноалкоксисилана позволяет использовать эти соединения в композициях УФ-отверждения.

Цель работы — изучение влияния добавок триалкоксисилана на поверхностные и физико-механические свойства получаемых покрытий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Создание олигомеров, содержащих изоцианатные группы и группы с двойными связями (рис. 1), позволяет расширить возможность использования фотополлимерных композиций с использованием технологии УФ-отверждения (двойное отверждение) [3, 4].

На рис. 2 представлена схема двойного УФ-отверждения двухкомпонентной системы.

Для создания покрытий двойного отверждения использовали композиции на основе олигомера али-

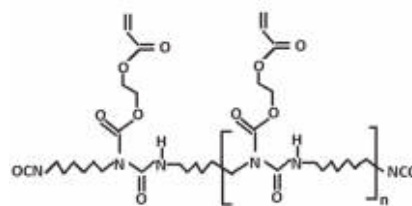


Рис. 1. Структура олигомера по патенту WO 00/39183

Схема получения двухкомпонентных покрытий УФ-отверждения



Рис. 2. Схема получения УФ-отверждаемых покрытий

фатического уретанаакрилата, содержащего 7,5% масс. изоцианатных групп, с функциональностью $2(C=C)$ и двух видов гидроксилсодержащих (1% масс. гидроксильных групп) низкомолекулярных олигомеров (сложный полиэфиракрилат): компонент А с молекулярной массой около 1500 г/моль и функциональностью 7,5 ($C=C$); компонент В с молекулярной массой около 1000 г/моль и функциональностью 4,6 ($C=C$). На основе этих компонентов готовили модельные рецептуры, в которых количество уретанаакрилата и полиэфир акрилата брали с соблюдением стехиометрического соотношения NCO/OH-групп (1:1) и с превышением гидроксильных групп на 20% — NCO/OH-групп (1:1,2).

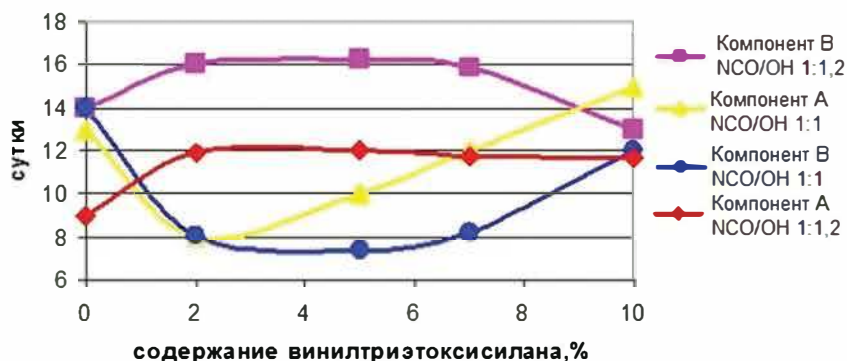
Для повышения физико-механических характеристик покрытий, увеличения стойкости к растворам солей и воде проводили модификацию этих композиций кремнийорганическими соединениями — винилтриэтоксисилоном (ММ=190,3 г/моль) и винилтри(2-метоксиэтокси)илоном (ММ=280,4 г/моль). Модификация композиций составила 0, 2, 5, 7 и 10% по массе.

Для определения времени формирования пленки и твердости композиции наносили на стандартные стекла аппликатором толщиной 30 мкм, для определения паропрооницаемости и поверхностной энергии свободные пленки изготавливали путем нанесения композиций аппликатором толщиной 100 мкм на фторопластовые пластины. Отверждение образцов проводили ртутно-кварцевым облучателем марки ОРК-21 М1 с лампой ДРТ в течение 15 с, а затем выдерживали в эксикаторе при относительной влажности 50% и температуре 25 °С. Каждые сутки измеряли твердость покрытия на маятниковом приборе ТМА2124 по ГОСТ 5233-89. Для испытаний на паропрооницаемость и определения поверхностной энергии использовали пленки через 14 суток (интервал времени, за который покрытие полностью формируется). По методике рег. № 1(2006 г.) «ИНМА» паропрооницаемость измеряли прямым методом, по определению количества паров воды, прошедших сквозь пленку [г/м²×сут]. Поверхностную энергию пленок рассчитывали по уравнению Оуэнса–Вендта:

$$\cos\theta + 1 = 2[(\sigma_{\text{мз}}^d)^{1/2} \times (\sigma_{\text{жз}}^d)^{1/2} + (\sigma_{\text{мз}}^p)^{1/2} \times (\sigma_{\text{жз}}^p)^{1/2}] / \sigma_{\text{жм}}$$

где θ — угол смачивания воды или глицерина, σ_d и σ_p — дисперсионная и полярная составляющие поверхностной энергии на границах раздела фаз; значения

Время формирования пленки



Время формирования пленки

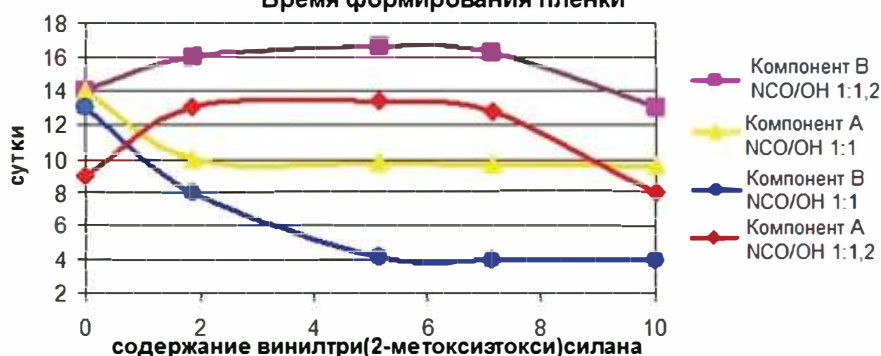


Рис. 3. Скорость формирования пленок, сутки

углов смачивания воды и глицерина получали при помощи компьютеризованного гониометра ГА-1 фирмы «OpenScience».

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При создании УФ-композиций с двойным механизмом отверждения наибольший интерес представляет выбор олигомеров, причем здесь учитывается

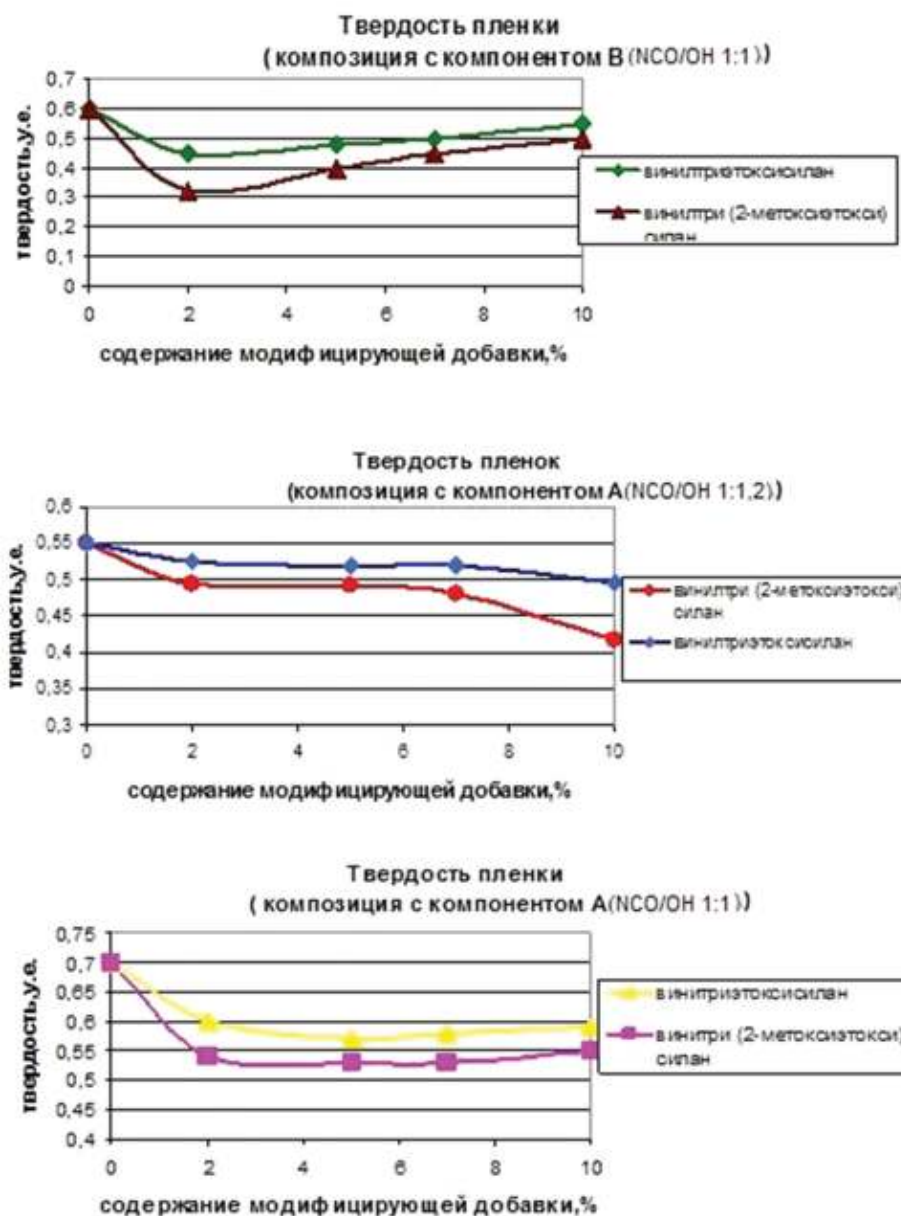


Рис. 4. Твердость покрытий, у.е.

намного больше параметров, чем у УФ-отверждаемых композиций: не только количество двойных связей, молекулярная масса, но и количество изоцианатных и гидроксильных групп в олигомерах, а также их соотношение в композиции.

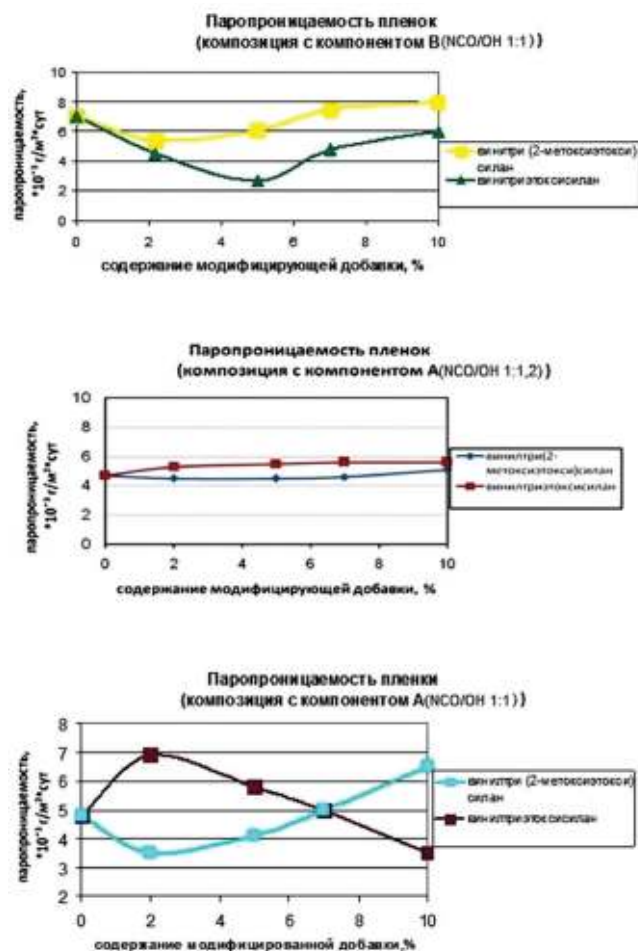
При определении времени формирования пленки было отмечено, что в композициях с 20%-ным (по массе) превышением гидроксилсодержащего олигомера в процессе уретанового отверждения покрытие формируется быстрее — в течение 9 суток, в то время как композиции с эквивалентным содержанием NCO/OH-групп набирали свои физико-механические характеристики в течение 14 суток (рис.3). Повидимому, при несоблюдении стехиометрического соотношения NCO/OH гидроксильные группы, которые не прореагировали и остались в самом покрытии и на его поверхности, увеличивали гидрофильность и паропроницаемость покрытия.

На рис. 3 также показано влияние модифицирующих добавок на время отверждения покрытий. Кремнийорганические модифицирующие добавки позволяют уменьшить время отверждения композиции с 13 до 4-х суток. Следует отметить, что при модификации композиций силанами, где количество олигомеров взято при соблюдении стехиометрического соотношения NCO/OH-групп, происходит значительное уменьшение времени формирования покрытия. В то время как покрытия, полученные на основе модифицированных композиций с содержанием гидроксилсодержащего олигомера в избытке, отверждаются дольше.

На рис. 4 показано влияние винилтриэтоксисилана и винилтри (2-метоксиэтокси) силана на твердость покрытий при модификации 0, 2, 5, 7 и 10% по массе. В зависимости от строения модифицирующей добавки при малых концентрациях происходит значительное уменьшение твердости покрытий с компонентом А — с 0,7 до 0,5 у.е., и с компонентом В — с 0,6 до 0,3 у.е. При дальнейшем добавлении модификатора твердость покрытия незначительно вырастает или остается постоянной, в то время как винилтриэтоксисилан в меньшей мере изменяет этот параметр.

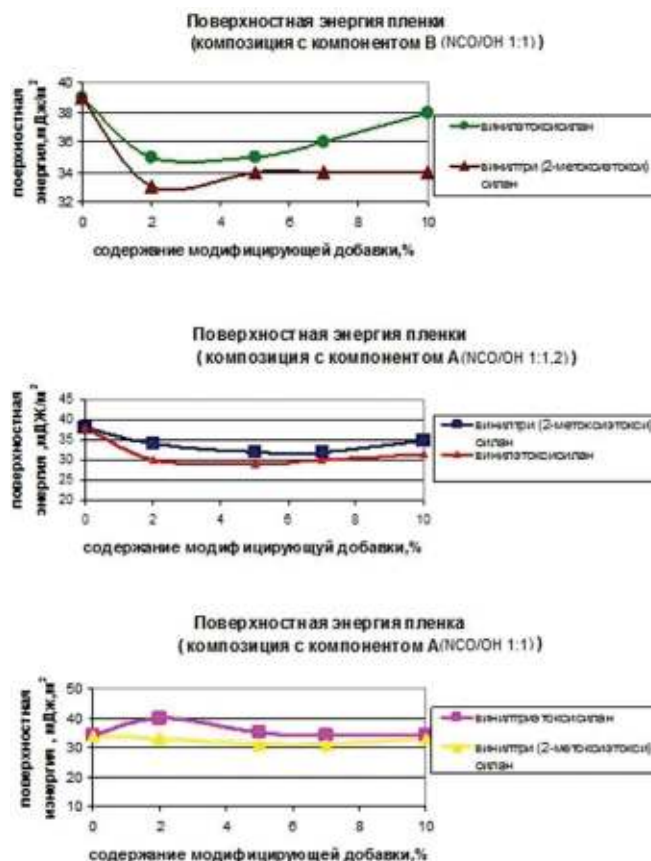
На рис. 5 показано влияние строения силанов и их количества на паропроницаемость пленок. Как видно из рисунка, в композициях с компонентом А при нестехиометрическом соотношении NCO/OH-групп введение силанов практически не изменяет паропроницаемость покрытий, в то время как в этих же композициях, но с эквивалентным соотношением NCO/OH-групп паропроницаемость изменяется значительно. Так, при 2%-ном содержании в композиции винилтри (2-метоксиэтокси) силана паропроницаемость уменьшается с 5×10^{-3} до 3×10^{-3} г/м²/сут, дальнейшее увеличение количества силана приводит к увеличению паропроницаемости.

Наиболее важным в практическом отношении результатом модификации поверхности силанами является уменьшение поверхностной энергии; полученные значения для композиций без модификации составляют 34–39 мДж/м² (рис. 6). Как показали испытания, уменьшение величины поверхностной энергии покрытий с компонентами А и В зависит от строения силана: винилтри(2-метоксиэтокси) силан в композициях при модификации 2–7% наиболее эффективно снижа-

Рис. 5. Паропроницаемость пленок, $\times 10^{-3}$, г/см³·сут

ет поверхностную энергию покрытия (до 25 мДж/м²), тем самым увеличивая его гидрофобность.

Известно, что покрывные материалы с модификацией кремнийорганическими добавками находят применение в областях, где требуются особые свойства, например высокая стойкость к воздействию хлоридов и воды. Поэтому проведение испытаний исследуемых композиций в камере соляного тумана является одним из основных. Изучали защитные характеристики покрытий по стойкости к соляному туману ГОСТ 20.57.406-81, метод 215-3, с толщиной покрытия 50 мкм. Образцы покрытий, полученные на основе немодифицированных композиций (как с компонентом А, так и компонентом В), где количество гидроксил- и изоцианатсодержащих олигомеров взяты в стехиометрическом соотношении NCO/ОН (1:1), выдерживали в течение 200 ч в камере соляного тумана. При модификации этих композиций винилтриэтоксисиланом покрытие в камере соляного тумана выдерживает 400 ч, наилучший результат — 500 ч без изменения декоративных и защитных свойств — получен при модификации винилтри (2-метоксиэтоксисилана в количестве 2% по массе. Покрытия, полученные на основе модифицированных и немодифицированных композиций с гидроксисодержащим олигомером в избытке, были сняты с испытаний через 120 ч.

Рис. 6. Поверхностная энергия пленок, мДж/м²

ВЫВОДЫ

1. В результате проведенных испытаний было показано, что композиция с гидроксисодержащим олигомером с молекулярной массой 1500 г/моль и функциональностью 7,5 (компонент А) и алифатическим уретанакрилатом в стехиометрическом соотношении NCO/ОН групп (1:1) обладает наилучшими физико-механическими свойствами (твердость — 0,7 у.е., удар — 50 см) и защитными характеристиками (стойкость покрытия в камере соляного тумана — 200 ч).

2. Выявлено влияние строения триалкоксисилана на свойства получаемых покрытий. Композиции, модифицированные винилтри (2-метоксиэтоксисиланом в количестве 2–5% по массе, позволяют получать покрытия с низкой паропроницаемостью и высокой гидрофобностью, которые обладают высокими защитными характеристиками: стойкость в камере соляного тумана покрытий толщиной 50 мкм составила 500 ч без изменения декоративных и защитных свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вестус У.М. Полиуретаны. Покрытия, клеи и герметики. — М.: Пейнт-Медиа, 2009. — 400 с.
- Казаченко Н.Н., Бабкин О.Э., Бакина Л.А., Есеновский А.Г., Проскуряков С.В. Влагозащитные покрытия на основе УФ-лаков двойного отверждения // ЛКМ. — 2010. — № 12. — С. 24–27.
- Казаченко Н.Н., Бабкин О.Э., Бакина Л.А. Влагозащита для плат // Наука и современность—2011: Сб. материалов XIII Международной научно-практической конференции: в 3-х частях. — Новосибирск: изд-во НГТУ, 2011. — С. 88–93.
- Сперлинг Л. Взаимопроницающие полимерные сетки и аналогичные материалы / Пер. с англ. — М.: Мир, 1984. — 327 с.