

КОМПОЗИЦИИ УФ-ОТВЕРЖДЕНИЯ ДЛЯ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ

д.т.н., профессор О. Э. Бабкин¹, к.т.н. Л. А. Бабкина^{1,2}, к.т.н. В. В. Ильина¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет кино и телевидения (СПбГУКиТ);

² ИЛ «Акрокор»

Одна из основных тенденций развития лакокрасочной промышленности — обеспечение высокоэффективной защиты металла от коррозии за счет инновационных технологий, которые позволяют формировать защитные покрытия с высокой плотностью упаковки макромолекул на подложке [1]. В частности в зависимости от метода нанесения (электростатическое, пневматическое, безвоздушное распыление, струйный облив, окунание, нанесение кистью) формируются покрытия с различными защитными свойствами, связанными со структурой пленки (плотность упаковки макромолекул связующего) [2].

При изучении покрытий, наносимых методом катодфореза [3, 4] было выявлено влияние молекулярной массы связующего на защитные характеристики покрытия: снижение массы олигомера позволило получить покрытия толщиной 20 мкм со стойкостью в камере соляного тумана не менее 1000 ч при высокой рассеивающей способности (не менее 15 см) [5].

Технология получения полимерных материалов, в том числе покрытий, под воздействием ультрафиолетового излучения (УФ-излучения) — это новый интенсивно развивающийся способ [6]. Интерес представляет широкое варьирование компонентами рецептуры, низкомолекулярными олигомерами и мономерными химическими соединениями (активные разбавители, принимающие участие в образовании полимерной пленки). Некоторые олигомеры и активные разбавители представлены в таблицах 1 и 2.

Принцип отверждения основан на способности УФ-лучей инициировать реакцию радикальной полимеризации указанных олигомеров и активных разбавителей.

Процесс полимеризации можно разделить на стадии инициирования, развития и завершения. Стадия инициирования запускает процесс образования реакционно-способных частиц (свободных радикалов). Во время УФ-облучения реакционноспособные радикалы образуются в результате химического распада фотоинициатора, приводящего к образованию свободных радикалов, которые реагируют с двойными углерод-углеродными связями компонентов

пленкообразователя. Поскольку они чрезвычайно реакционноспособны и быстро отверждаются, возможно возникновение высоких напряжений, что может привести, с одной стороны, к проблеме с адгезионной прочностью к защищаемой подложке, с другой стороны — к низким защитным характеристикам покрытия из-за высокой паропроницаемости [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модельные рецептуры композиций УФ-отверждения готовили в скоростном диссольтере путем смешивания компонентов пленкообразователей с фотоинициатором 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропанон в течение 10 мин. Покрытие наносили на стандартные пластины холоднокатаной стали марки 08пс толщиной 0,8 мм с помощью аппликатора толщиной 30 мкм и отверждали на установке ОРК-21М1 с ртутной лампой ДРТ-400 в течение 10 с. Интенсивность УФ-излучения (Н) регистрировали с помощью УФ-фотометра «UV Power Puck II», она составила: НА = 135 мВт/см²; НВ = 150 мВт/см²; НС = 24 мВт/см²; НВ = 90 мВт/см². Толщину покрытия измеряли прибором «Константа К5». Стойкость покрытия в камере соляного тумана изучали по ГОСТ 2050406-81, метод 215-3 в камере фирмы «Dycometal» серии SSC. Адгезионную прочность измеряли по ИСО 4624 на приборе Neurtek KN-10. Паропроницаемость — прямым способом по методике рег. № 1-2006.

На рис. 1 представлены результаты по влиянию количества активного разбавителя трипропиленгликольдиакрилата (ТПГДА) и гександиолдиакрилата (ГДА) на твердость пленки и время отверждения для низкомолекулярных олигомеров с разной молекуляр-

Табл. 1. Некоторые характеристики олигомеров для УФ-композиций

№	Олигомер	ММ, г/моль	Функциональность	η , Па·с
1	Эпоксикакриловый олигомер	550	2	1,1
2	Эпоксизифиракрилат	700	3,5	8,0
3	Ароматический уретановый акрилат	1000	6	138
4	Алифатический уретановый акрилат	1000	2	13,0
		650	3,4	8,0
5	Ароматический уретановый акрилат в ГДА	2000	3	40,0
7	Тетраакрилат сложного полиэфира	1000	4	250
8	Полиэфиракрилат	1100	2,6	20–50

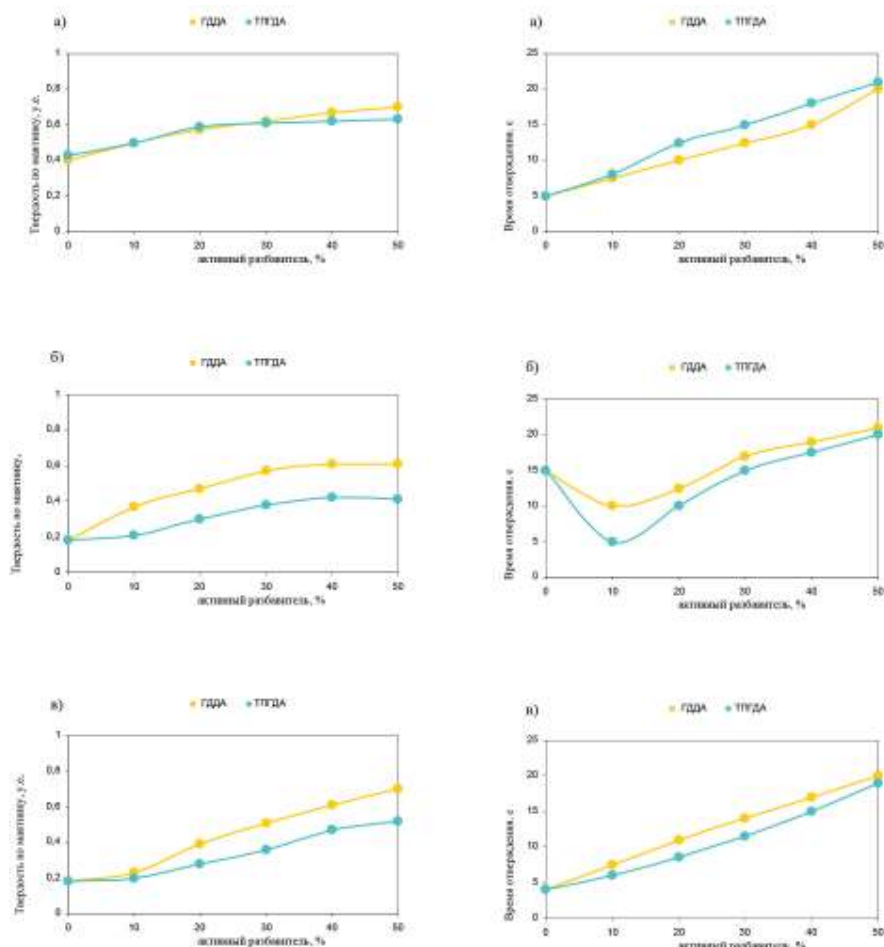


Рис. 1. Влияние количества активного разбавителя на твердость покрытия (1) и время отверждения композиции (2): а) алифатический уретановый акрилат ММ 650 г/моль; б) алифатический уретановый акрилат ММ 1000 г/моль; в) алифатический уретановый акрилат ММ 2000 г/моль

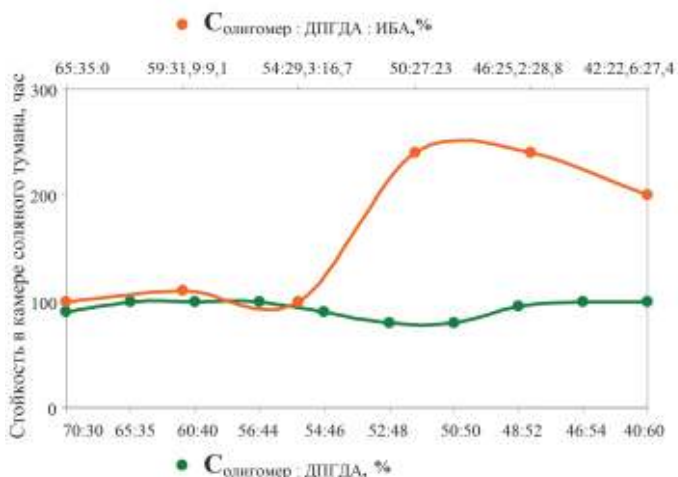


Рис. 2. Стойкость в камере соляного тумана композиций: уретанакрилат–дипропиленгликольдиакрилат и уретанакрилат–дипропиленгликольдиакрилат–изоборнилакрилат

ной массой (ММ). При увеличении содержания активного разбавителя твердость пленки увеличивается для всех низкомолекулярных олигомеров, следовательно, активный разбавитель влияет не только на вязкость композиции, но и на физико-механические показатели. С увеличением активного разбавителя время

отверждения возрастает (рис. 1, кривые 2а, 2в). Для низкомолекулярного олигомера с ММ 1000 г/моль (рис. 1, кривая 2б) наблюдается экстремум при содержании от 5 до 20% активных разбавителей в композиции.

Из представленного ассортимента уретанакрилатов, эпоксиакрилатов, полиэфиракрилатов был выбран низкомолекулярный олигомер с невысокой функциональностью (не более 4-х), так как у олигомеров с большей функциональностью возникают проблемы с адгезией из-за высокой усадки (№ 5, табл. 1).

Изучение бинарной системы уретанакрилового олигомера и ДПГДА показало, что с увеличением активного разбавителя с 30 до 60% при уменьшении вязкости в 10 раз не происходит существенного изменения реакционной способности смеси. При этом незначительно возрастает твердость пленки (с 0,45 до 0,55 у.е.) и в этом же интервале происходит ухудшение физико-механического параметра стойкости на удар: он уменьшается с 50 до 30 см при содержании ДПГДА в смеси более 55%. Стойкость в камере соляного тумана пленки толщиной 30 мкм (рис. 2) остается постоянной не более 100 ч и не зависит от увеличения количества ДПГДА.

Изучение паропроницаемости пленок толщиной 100 мкм (рис. 3) показало экстремальную зависимость от рецептурного состава. Максимальная паропроницаемость наблюдается у пленок, где соотношение олигомер:активный разбавитель по массе составляет 1:1. В этой же области наблюдается минимальная адгезионная прочность — 1,2 Н/мм² (рис. 3). По-видимому, образующаяся трехмерносшитая полимерная пленка при этом соотношении компонентов менее плотно упакована на молекулярном уровне.

Изучение рецептурного состава продолжили на трехкомпонентных смесях: ввели третий компонент — активный разбавитель изоборнилакрилат (ИБА) с функциональностью, равной 1, который последовательно замещали двухфункциональным разбавителем ДПГДА (рис. 4). При увеличении содержания ИБА до 27,4% при одновременном уменьшении содержания уретанакрилата с 65 до 42% твердость пленки незначительно возрастает — от 0,45 до 0,52 у.е. Следует отметить, что происходит существенное увеличение стойкости покрытия толщиной 30 мкм в камере соляного тумана со 100 до 240 ч (рис. 2).

Табл. 2. Некоторые характеристики активных разбавителей

Химическое соединение	Структура	ММ, г/моль	Функциональность	η , Па·с
Пропоксилированный триметилпропантриакрилат		475	3	0,095
Этокселированный триметилпропантриакрилат		430	3	0,070
Дипропиленгликольдиакрилат (ДПГДА)		250	2	0,010
Гександиолдиакрилат (ГДДА)		226	2	0,010
Трипропиленгликольдиакрилат		300	2	0,015
Изоборнилакрилат		208	1	0,009

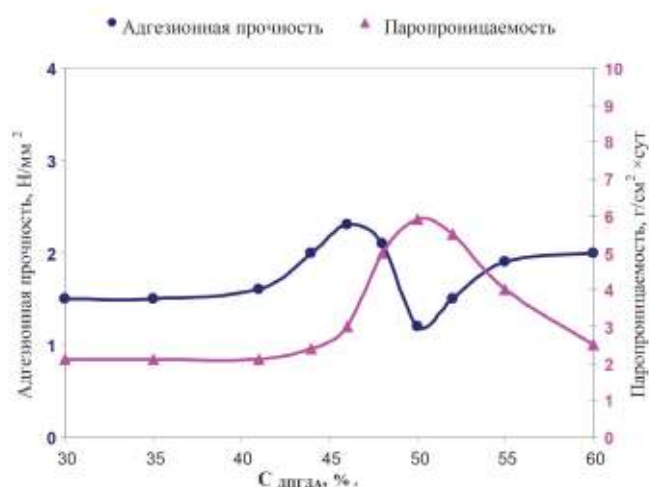


Рис. 3. Характеристики композиции уретанакрилат–дипропиленгликольдиакрилат

Сопоставляя кривую изменения адгезионной прочности (рис. 4) с результатами по стойкости к соляному туману (рис. 2), можно констатировать, что высокий показатель по стойкости в камере соляного тумана покрытия толщиной 30 мкм (более 220 ч) объясняется более плотной организацией строения полимерной пленки и при этом меньшей усадкой из-за увеличения содержания в рецептуре композиции однофункционального разбавителя ИБА.

ВЫВОДЫ

Технология молекулярной сборки полимерного покрытия непосредственно на подложке под воздействием УФ-излучения позволяет получать защитные покрытия с высокими эксплуатационными свойствами (стойкость в камере соляного тумана, водостой-

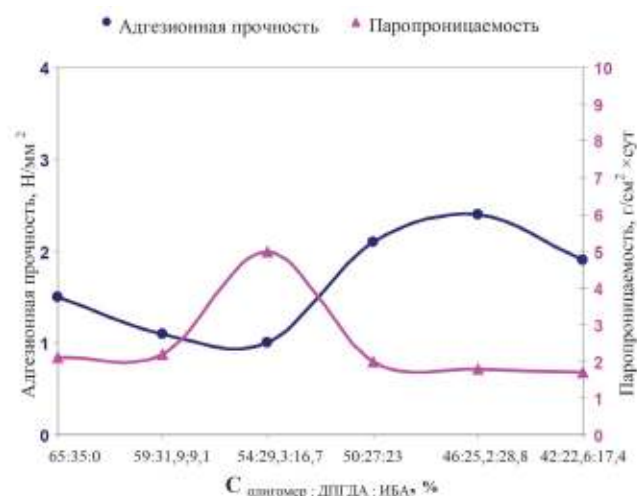


Рис. 4. Характеристики композиции уретанакрилат–дипропиленгликольдиакрилат–изоборнилакрилат

кость, физико-механические характеристики), варьируя рецептуру фотополимеризующейся композиции олигомер–активный разбавитель.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стойе Д., Фрейтаг В. Краски, покрытия и растворители / Пер. с англ. под ред. Э.Ф. Ицко. — СПб.: Профессия, 2007. — 528 с.
2. Елисаветский А.М., Елисаветская И.В., Ратников В.Н. Защита металла от коррозии лакокрасочными покрытиями // ЛКМ. — 2000. — № 2–3. — С. 17–27.
3. Бабкин О.Э., Алексюк Г.П., Дроздова Л.А. Пленкообразователи на основе эпоксидных смол для катодных покрытий // ЛКМ. — 1998. — № 7. — С. 8–9.
4. Бабкин О.Э., Дроздова Л.А. Влияние сорбционных взаимодействий на стабильность электрофоретических композиций // Журнал прикладной химии. — 1997. — Т. 70, № 2. — С. 343–345.
5. Бабкин О.Э., Дроздова Л.А. Структура электроосаждаемых композиций // ЛКМ. — 1997. — № 1. — С. 6–7.
6. Бабкин О.Э. 3D-макетирование: оборудование, технологии, материалы: Монография. — СПб.: Изд-во СПбГУКИТ, 2013. — 97 с.
7. Бабкин О.Э., Айкашева О.С., Бакина Л.А., Есеновский А.Г., Проскуряков С.В., Силкина А.Ю. УФ-отверждаемые ЛКМ: основные характеристики и преимущества применения // Лакокрасочная промышленность. — 2011. — № 11. — С. 14–20.