

УДК 667.61

ПРОБЛЕМЫ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ТОЛСТОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

О. Э. Бабкин¹, Л. А. Бабкина², В. В. Ильина¹, А. А. Мелидина¹¹Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения²ООО «S&H Technology», Санкт-Петербург

E-mail: obabkin@rambler.ru

Введение

Многообразие сырьевой базы и вариативность технологических приемов и методов получения полимерных покрытий дают возможность формировать покрытия со специальными свойствами. Из существующих технологий, а каждая из них имеет свои достоинства и недостатки, определяющие границы их применимости, большой практический интерес представляют технологии использования фотополимерных материалов, в том числе технология ультрафиолетового отверждения (UV-технология). Данная технология уже широко распространена на Западе, теперь она постепенно завоевывает свой рынок в России и на постсоветском пространстве. Перспективным ответвлением UV-технологии является UV LED-отверждение. Его отличительной чертой является использование источников с узким диапазоном излучения, смещенным в длинноволновую область ультрафиолетового спектра — 395–410 нм, что накладывает существенные ограничения на составы рецептур фотополимеризующихся композиций (ФПК) [1, 2]. В данном случае определяющим является подбор пленкообразователя, поскольку именно природой олигомера, наличием в его структуре двойных $C=C$ связей и различных функциональных групп обуславливаются основные свойства формируемого покрытия [3]. В качестве примера на диаграмме (рис. 1) представлено сравнение по ряду эксплуатационных свойств покрытий в зависимости от природы пленкообразователя, используемого в рецептуре

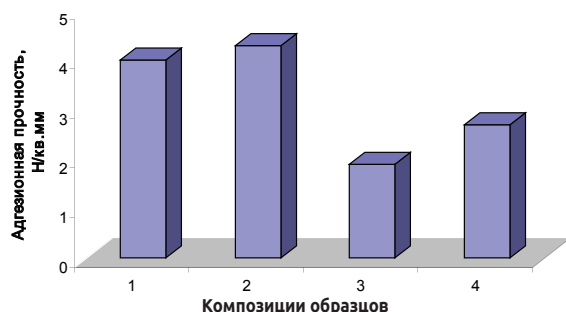


Рис. 1. Сравнительная характеристика эксплуатационных свойств покрытий по 10-балльной относительной оценке: 1 — эпоксиакриловый пленкообразователь; 2 — уретанакриловый пленкообразователь; 3 — полиэфиракриловый пленкообразователь

Кроме выбора пленкообразователя немаловажное значение имеет выбор активного разбавителя, выполняющего разнонаправленные функции: от регулятора вязкости до активного сополимеризующегося агента, существенно определяющего свойства формируемого покрытия [4, 5]. Ограничением использования активных разбавителей в

фотополимеризующихся системах является их негативное влияние на адгезию покрытий при избыточном содержании в композиции.

Важным агентом управления свойствами покрытий является использование в рецептурах UV LED-отверждаемых ФПК широкого спектра технологических добавок, например, промоторов адгезии. Полярные функциональные группы в их структуре обеспечивают активное взаимодействие «субстрат-адгезив» и приводят к повышению адгезионной прочности покрытия [6, 7].

Стоит учитывать и наличие в рецептуре добавок, экранирующих световой поток и существенно снижающих интенсивность излучения по глубине слоя, а также толщину слоя: формирование толстослойных покрытий сопряжено с определенными сложностями протекания реакции сшивки по глубине слоя, поскольку проникновение излучения экспоненциально снижается по толщине покрытия. Технологически эту проблему решают, применяя светодиодные излучатели (LED-источники), эмитирующие поток, достаточный для инициации радикальной сшивки на глубину до 300 мкм. Это позволяет получать единые толстослойные покрытия с низкой вероятностью последующего отслаивания от подложки и уйти от практики последовательного наслаивания покрытия [8, 9].

Задача исследования — получить стационарные толстослойные (до 300 мкм) покрытия с высокой степенью адгезии к стеклу (стекловолокну), характеризующиеся высокой твердостью. С учетом указанных предпосылок в качестве объектов исследования были выбраны композиции на основе алифатических уретанакрилатов.

Экспериментальная часть

Выбор основного пленкообразователя, а в работе использованы олигомеры из ряда уретанакрилатов, для которых характерен наиболее сбалансированный комплекс свойств по ряду основных эксплуатационных показателей (рис. 1), определили требования к характеристикам покрытия: высокая адгезионная прочность, эластичность и прочность на истирание.

Составлены рецептуры UV LED-отверждаемых композиций на основе алифатических уретанакрилатов с применением смеси активных разбавителей:

- меркаптомодифицированный полиэфиракрилат со значением функциональности (f) 3,2;
- этоксилированный триметилпропантриакрилат со значением функциональности (f) 3,0;
- полипропиленгликольмоноакрилат со значением функциональности (f) 1,0.

Соотношение компонентов олигомерно-мономерной смеси в рецептуре составило 1,3:1.

В качестве промоутеров адгезии в составы композиции вводили адгезионные смолы двух типов (одно- и двухфункциональные: образцы 1 и 2 соответственно), а также добавку ацетобутирата целлюлозы в разных количествах (образцы 3 и 4). Для всех композиций применяли фотоиницирующую смесь бензофенона, 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксида и α -гидроксикетонов.

Композиции смешивали с помощью бисерной мельницы Diold ST-1651. Отверждение покрытий проводили с помощью LED-лампы TNL 18W в течение 30 с. Относительную твердость покрытия измеряли на приборе TM-1 в соответствии с ГОСТ 5233-89, адгезионную прочность покрытия — на приборе Neurtek KN-10 в соответствии с ГОСТ 32299-2013. На рис. 2 приведены результаты испытаний покрытий по двум основным эксплуатационным показателям: адгезионная прочность и относительная твердость, динамику изменения которых оценивали во времени до 14 сут, выдерживая покрытия при естественном освещении (дневной свет).

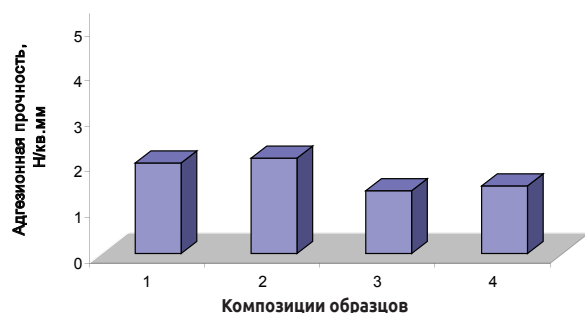


Рис. 2. Зависимость адгезионной прочности покрытия (Н/мм²) от времени, прошедшего после его формирования: сверху — непосредственно после отверждения, внизу — через 14 сут после отверждения

Можно констатировать, что наибольшей адгезионной прочностью характеризуются покрытия, полученные из композиций образцов 1 и 2, в состав которых были включены промоутеры адгезии, при этом функциональность промоутера увеличивается несущественно, хотя это и повышает адгезионную прочность формируемого покрытия. Введение в рецептуру ацетобутирата целлюлозы (композиции образцов 3 и 4) приводит к значительно меньшей адгезионной прочности покрытий, хотя увеличение содержания такой добавки в рецептуре дает общий положительный эффект. Из данных также следует проявление отрицательного эффекта снижения адгезии покрытий с течением времени: практически двукратное снижение адгезионной прочности на фоне стабильного (образец 2) или слабовыраженного (образец 1) увеличения твердости (для композиций с содержанием в рецептуре ацетобутирата целлюлозы - значимого). Данный эффект можно объяснить только продолжающейся полимеризацией, происходящей в процессе хранения покрытия при естественном освещении, вызывающей доотверждение покрытия по глубине слоя и, как следствие, его усадку. На базе РЦ ОЛМИВ СПбГУ методом спектроскопии комбинационного рассеяния были исследованы образцы покрытий, сформированных из композиций образца 2, различной толщины: 60, 120, 200, 250 и 300 мкм. Исследование проводили с помощью рамановского экспресс-спектрометра SENTERRA (Bruker) в спектральном диапазоне 45–3700 см⁻¹ с исполь-

зованием лазера с длиной волны 532 нм. Непосредственно изучали область спектров с ожидаемым наличием полос в области волнового числа 1636 см⁻¹, соответствующего деформационным колебаниям алифатических -C=C- связей (рис. 3).

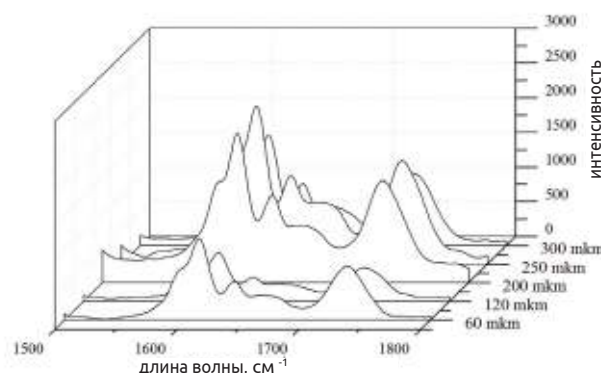


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света покрытиями различной толщины при поверхностном сканировании на спектрометре SENTERRA

На рис. 4 приведены результаты анализа интенсивности пиков в области волнового числа 1636 см⁻¹ на спектрах, полученных при сканировании толстослойных покрытий, как на поверхности, так и на глубине 100 мкм.

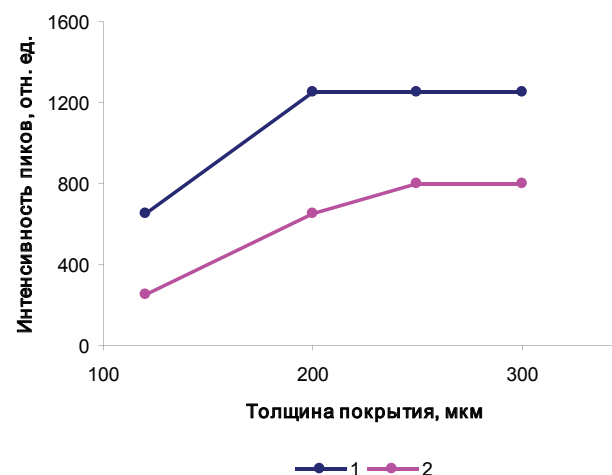


Рис. 4. Зависимость интенсивности пиков, соответствующих колебаниям -C=C- связей в спектрах комбинационного рассеяния от толщины покрытия: 1 — при сканировании на поверхности; 2 — при сканировании на глубине 100 мкм

Из представленных данных следует, что интенсивность пиков, соответствующих колебаниям двойных углерод-углеродных связей увеличивается с ростом толщины покрытия, а это свидетельствует о неравномерности отверждения в слое. Можно констатировать, что степень отверждения в поверхностном слое существенно ниже, а это можно объяснить блокирующим влиянием кислорода воздуха на процесс полимеризации.

На рис. 5 представлено распределение интенсивности пиков на спектрах комбинационного рассеяния, полученных при сканировании пленок толщиной 60 мкм, соответствующих

деформационным колебаниям алифатических $-C=C-$ связей. Сканирование проводили на поверхности и по глубине покрытия с шагом 10 мкм.

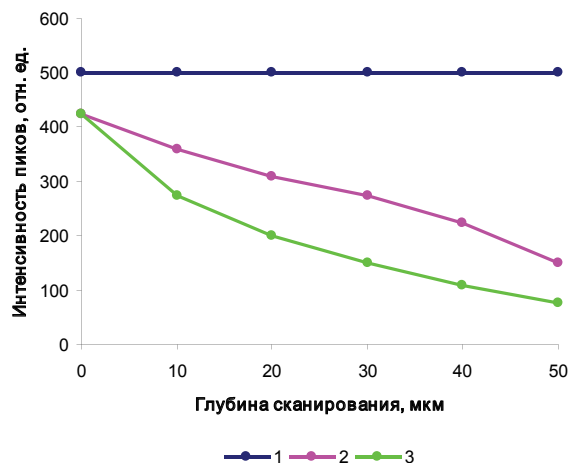


Рис. 5 Распределение интенсивности пиков, соответствующих колебаниям $-C=C-$ связей, в спектрах комбинационного рассеяния при различной глубине сканирования покрытий толщиной 60 мкм: 1 — при сканировании через 1 сут после формирования; 2 — при сканировании через 7 сут после формирования; 3 — при сканировании через 14 сут после формирования

Полученные зависимости (рис. 5) подтверждают гипотезу о том, что с течением времени (до 14 сут) в глубине тонкослойных покрытий процесс полимеризации продолжается. Результаты исследования показывают, что такой же процесс наблюдается и в толстослойных покрытиях. На рис. 6 приведены данные по конверсии двойных углерод-углеродных связей по глубине до 100 мкм покрытия толщиной 300 мкм для того же временного диапазона (до 14 сут).

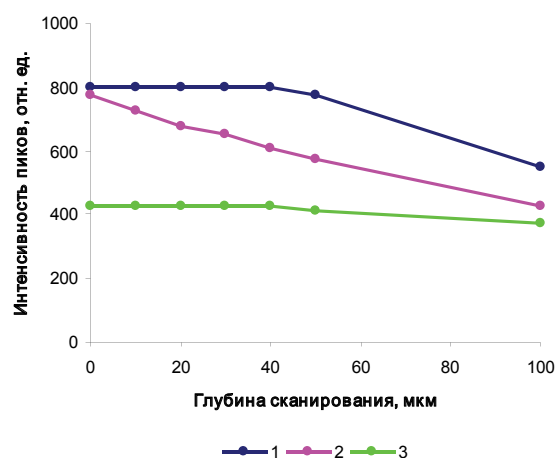


Рис. 6. Распределение интенсивности пиков, соответствующих колебаниям $-C=C-$ связей, в спектрах комбинационного рассеяния при различной глубине сканирования покрытий толщиной 300 мкм: 1 — при сканировании через 1 сут после формирования; 2 — при сканировании через 7 сут после формирования; 3 — при сканировании через 14 сут после формирования

Полученные данные достоверно подтверждают гипотезу о негативном влиянии на адгезионную прочность покрытий эффекта продолжающейся после прекращения экспозиции полимеризации, проявляющейся в процессе их светового хранения и вызывающей его усадку. При этом сравнение зависимостей на рис. 5 и рис. 6 дает основание утверждать, что в одном и том же временном диапазоне можно наблюдать разный характер процесса раскрытия двойных связей

с течением времени в покрытиях разной толщины. Для тонкослойных покрытий (рис. 5) даже после 14 сут хранения наблюдается неравномерность отверждения по глубине слоя, в то время как для толстослойных покрытий на тех же глубинах (до 50 мкм) на 14-е сутки наблюдается одинаковая степень конверсии двойных связей по глубине слоя. Более того, практически такая же степень конверсии наблюдается и на большей глубине — до 100 мкм.

Результаты исследования позволяют сделать следующие выводы:

- световое хранение покрытий, получаемых технологией UV LED-отверждения, всегда сопровождается продолжающейся после окончания экспозиции полимеризацией, эффективность которой будет определяться не только рецептурным составом композиции, но и толщиной формируемого покрытия;
- постэкспозиционная полимеризация более эффективно проходит в глубине слоя и практически не проявляется на поверхности, что объяснимо ингибированием процесса кислородом воздуха;
- для тонкослойных покрытий процесс светового хранения провоцирует проявление эффекта продолжающейся полимеризации в глубине слоя и приводит к неравномерности отверждения; при этом максимальная степень конверсии двойных связей достигается на глубине слоя 50 мкм после светового хранения в течение 14 сут;
- для толстослойных покрытий неравномерность отверждения присуща изначально, с момента формирования покрытия под воздействием иницирующего излучения. Она проявляется значительным количеством нераскрывшихся двойных связей на глубине >50 мкм. Световое хранение толстослойных покрытий также приводит к эффекту продолжающейся полимеризации, при этом выравнивается степень конверсии двойных связей по толщине покрытия на глубину до 100 мкм в течение 14 сут.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества»/Scientific research were performed at the Center for Optical and Laser Research of Research park of St. Petersburg State University по соглашению № СО-НП-9 от 10.02.2016.

Список литературы

1. Великуденичева В.П., Бабкина Л.А. Изучение физико-механических характеристик и адгезионных свойств полимерных покрытий LED-отверждения // Инновационные материалы и технологии в дизайне: Материалы II Всерос. науч.-техн. конф. (с участием молодых ученых). 24–25 марта 2016 г. — СПб.: СПбГИКиТ, 2016. — С. 27–33.
2. Бабкин О.Э., Ильина В.В., Бабкина Л.А., Сиротинина М.В. Покрытия ультрафиолетового отверждения для функциональной защиты // Журнал прикладной химии. — 2016. — Т. 89, Вып. 1. — С. 83–89.
3. Сусоров И.А., Бабкин О.Э. Анализ закономерностей синтеза олигомерных и высокомолекулярных соединений методом цепной полимеризации. — СПб.: СПбГИКиТ, 2015. — 238 с.
4. Бабкин О.Э., Бабкина Л.А., Ильина В.В. Роль активных разбавителей жидких фотополимеризующихся композиций в регулировании свойств получаемых покрытий // Химическая технология. 2016. — № 11. — С. 498–502.
5. Babkin O.E., Zhdanova A.V. The effect of oligomers and monomers on the properties of UV-curable adhesive for cold embossing of foil // Polymer Science, series D. — 2016. — Vol. 9, N 3. — P. 260–266.
6. Бабкин О.Э., Бабкина Л.А., Ильина В.В. Композиции УФ-отверждения для антикоррозионной защиты // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2014. — № 3. — С. 70–72.
7. Бабкин О.Э., Бабкина Л.А., Летунович О.А., Яценко И.А. Винилированные алкиды в покрытиях УФ-отверждения // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2014. — № 5. — С. 61–63.
8. Айкашева О.С., Бабкин О.Э., Бабкина Л.А., Есеновский А.Г., Проскуряков С.В. Химическая сборка покрытия на поверхности металла УФ-отверждением // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2010. — № 11. — С. 39–41.
9. Максимова М.А., Бабкин О.Э., Бабкина Л.А. Влияние размеров и формы частиц пигментов на реактивность УФ-композиций // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2013. — № 4. — С. 44–46.