

PRINCIPLES OF COMPOSITION OF RECIPES, DETERMINING THE PROPERTIES OF PHOTO-POLYMER COATINGS AND ARTICLES

St.Petersburg State University of Film and Television, 13 Pravdi str., St.Petersburg, 191119, Russia
«S&H Tecnology» Ltd, St.Petersburg
Leninsky Prospect 140, St. Petersburg, 198216, Russia
«PPG Industries» Ltd, Lipetsk,
The territory of the special economic zone «Lipetsk», bld. 2, vil. Casinka, Gryazinsky district, Lipetsk region, 399071, Russia. e-mail: ilina-victory@yandex.ru

The article discusses the principles of recipes of compositions, with polymerizing under the action of ultraviolet radiation and use for the production of coatings and products for various purposes. *The analysis of the influence of the composition of the compositions on the properties of the resulting coatings and products is presented. Identified dependencies make it possible to effectively predict the properties of the resulting coatings and products.*

Keywords: UV curing compositions, photopolymers, cover.

Введение

Цепная полимеризация – процесс, известный достаточно давно, если учесть, что прообраз полимеризации, инициированной ультрафиолетом, был известен еще в древнем Египте. В настоящее время технология фотополимеризации широко используется и в России, и за рубежом. Преимуществом процесса является скорость, а также эффективное использование производственных площадей за счет компактности оборудования [1].

На современном этапе развитие технологии ультрафиолетового отверждения (УФ-отверждения) дало возможность использования наполненных фотополимеризующих композиций (ФПК), что значительно расширило границы применения технологии. Принцип составления рецептур таких композиций базируется на подборе фотоиницирующей системы для каж-

ПРИНЦИПЫ СОСТАВЛЕНИЯ РЕЦЕПТУР, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ СВОЙСТВА ФОТОПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ И ИЗДЕЛИЙ

Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения, ул. Правды, 13, Санкт-Петербург, 191119, Россия

S&H Technology Ленинский пр., 140, Санкт-Петербург, 198216, Россия

PPG Industries Липецк, территория ОЭЗ ППТ «Липецк», зд.2, ., с. Казинка, Грязинский р-н, 399071, Липецкая обл., Россия. e-mail: ilina-victory@yandex.ru

В статье рассмотрены принципы составления рецептур полимеризующихся под действием ультрафиолета композиций для получения покрытий и изделий различного назначения. Представлен анализ влияния состава композиций на свойства получаемых покрытий и изделий. Выявленные зависимости позволяют эффективно прогнозировать свойства получаемых покрытий и изделий.

Ключевые слова: композиции УФ-отверждения, фотополимеры, покрытия.

дой композиции пленкообразователей, а также индивидуальный подбор функциональных и технологических добавок, выбор которых определяет размер частиц – для добавок, вводимых в твердой фазе, или наличие в молекуле функциональных групп – для добавок, вводимых в жидкой фазе [2-7]. Одним из направлений развития технологии является совершенствование техники эмитируемого ультрафиолетового излучения: на современном этапе это – использование светодиодных (LED) излучателей, характеризующихся узким спектром эмиссии. Соответственно, под такие излучатели необходимы ФПК с определенной композицией пленкообразователей и использование специфических фотоиницирующих систем, учитывающих возможный синергизм действия фотоинициаторов различных классов [8].

1. Бабкин Олег Эдуардович, д-р техн. наук, профессор, каф. фотографии и народной художественной культуры СПбГИКиТ, e-mail: obabkin@rambler.ru
Oleg E. Babkin, Dr Sci. (Eng.), Professor, Department of Photography and Folk Art Culture, St. Petersburg State University of Film and Television
2. Бабкина Любовь Анатольевна, канд. техн. наук, доцент, S&H Technology, главный технолог, e-mail: lubov.babkina@shteh.ru
Lyubov A. Babkina, Ph.D (Eng.), Associate Professor, «S&H Tecnology» Ltd
3. Айкашева Ольга Сергеевна, канд. техн. наук, PPG Industries Липецк, руководитель направления судовых покрытий, e-mail: aikasheva-os@yandex.ru
Olga S. Aykasheva, Ph.D (Eng.), «PPG Industries» Ltd, Lipetsk
4. Ильина Виктория Валентиновна, канд. техн. наук, доцент, каф. фотографии и народной художественной культуры СПбГИКиТ, e-mail: ilina-victory@yandex.ru
Viktoria V. Ilina, Ph.D, Associate Professor, Department of Photography and Folk Art Culture, St. Petersburg State University of Film and Television

Дата поступления 27 ноября 2018 года

Разработками в области УФ-полимеризуемых и LED-полимеризуемых материалов различного назначения (для антикоррозионной защиты, влагозащиты, получения декоративных покрытий, материалов для косметологии, стереолитографии, голографии и др.) занимается научно-педагогическая школа «Технологии функциональных композитных материалов» (НШ-103-62.2016.3 реестра ведущих научных и научно-педагогических школ Санкт-Петербурга).

Целью данной работы является изучение влияния и взаимовлияния ингредиентов жидких фотополимеризующихся композиций, определяющих свойства формируемых из данных композиций покрытий. В частности, задачами исследования являлось выявление степени влияния функциональности и молекулярной массы полимеризующихся олигомеров, функциональности и природы сополимеризующихся с ними мономеров на свойства формируемых технологией ультрафиолетового отверждения покрытий, а также изучения влияния вводимых в систему фотоинициаторов и вводимых функциональных добавок.

Теоретическая часть

Для правильного подбора компонентов в ФПК необходимо изначально прогнозировать функции покрытия или изделия. ФПК представляют собой многокомпонентную систему олигомеров, мономеров, фотоинициаторов и добавок различного назначения, варьируя соотношения которых, а также используя компоненты различной природы, можно регулировать свойства и самих композиций, и получаемых из них покрытий и изделий.

Определяющим является выбор олигомера, т.к. его природой, а точнее – наличием в молекуле двойных – $C=C$ – связей определяются основные свойства формируемого покрытия или изделия: химическая стойкость, устойчивость к истиранию, эластичность, твердость при изгибе и растяжении и др. Следовательно, решая вопрос о том, какой из пленкообразующих компонентов более предпочтителен, следует учитывать сферу применения разрабатываемого покрытия и условия его эксплуатации. Полиэфиракрилаты характеризуются высокой реакционной способностью, а получаемые из ФПК с таким олигомером покрытия являются устойчивыми к истиранию и химическим воздействиям. Аминомодифицированные полиэфиракрилаты обладают низкой вязкостью, а композиции на их основе – хорошей смачиваемостью к подложкам и устойчивостью к химическим воздействиям. Уретанакрилаты обладают высокой реакционной способностью, а покрытия из композиций на их основе эластичны, атмосферостойки, характеризуются низкой усадкой и хорошей адгезионной прочностью. Из ФПК на основе эпоксиакрилатов можно получить твердые, химически стойкие покрытия.

На рисунке 1 представлено сравнение некоторых основных характеристик покрытий, сформированных из композиций на основе эпоксиакрилата (1), уретанакрилата (2) и полиэфиракрилата (3).

Для регулирования свойств получаемых покрытий и изделий распространен способ модификации пленкообразователей различными соединениями-носителями дополнительных функциональных групп: $-OH$, $-COOH$, $-CONH$, $-CONH_2$, $-OCONH$. Например, наличие дополнительных уретановых групп способствует повышению адгезионной прочности формируемого покрытия.

Важную роль в формировании свойств играет выбор реактивного мономера, при этом учитывают его

строение, количество полимеризационно-способных групп (функциональность) и наличие в молекуле заместителей с различной полярностью [6, 7], определяющих гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) композиции, и, следовательно, когезию, адгезию, смачивание и другие характеристики, важные для формирования покрытий.



Рисунок 1. Характеристики покрытий, сформированных из композиций на основе различных акриловых пленкообразователей: 1 - эпоксиакрилат, 2 - уретанакрилат, 3 - полиэфиракрилат

В таблице 1 приведены некоторые характеристики мономеров, используемых в качестве активных разбавителей ФПК.

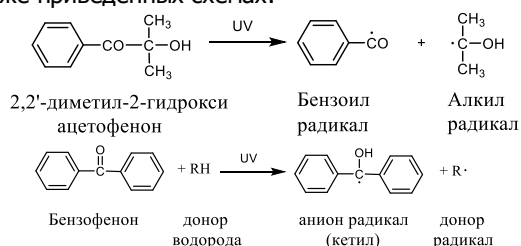
Таблица 1. Реактивные мономеры, используемые в рецептурах ФПК

Реактивный мономер	Молекулярная масса, г/моль	Функциональность	Собственная вязкость, η , Па·с
Полипропиленгликольакрилат	420	1	0,090
Полиэтиленгликольакрилат	336	1	0,045
Изоборнилакрилат	208	1	0,009
Фенолэтоксилат-моноакрилат	265	1	0,020
Гидроксизетилметакрилат	130	1	0,008
Этоксилированный диакрилат	500	2	1,400
Пропоксилированный диакрилат неопентилгликоля	330	2	0,015
Дипропиленгликольдиакрилат	250	2	0,010
Бутандиолдиакрилат	200	2	0,005
Гександиолдиакрилат	226	2	0,010
Трипропиленгликольдиакрилат	300	2	0,015
Триметилпропандиаллилэфир	210,7	2	0,015
Пропоксилированный триметилпропантриакрилат	475	3	0,095
Этоксилированный триметилпропантриакрилат	430	3	0,070
Глицеринтриакрилат	428	3	0,095

Варьируя выбор мономеров, можно обеспечить более высокий уровень реакционной способности, твердости и эластичности покрытия. При этом следует учитывать, что избыточное содержание мономеров в составе композиции почти всегда негативно влияет на адгезионную прочность покрытий. Это обусловлено способностью подвижных низкомолекулярных соединений проникать в

микротрещины и адсорбироваться на активных центрах поверхности.

Основным критерием выбора фотоинициатора является его спектральная чувствительность, она должна совпадать с наиболее интенсивными линиями спектра источника излучения. Фотоинициаторы радикальной полимеризации по химической природе классифицируют на два типа: фотоинициаторы I типа (типичный представитель – 2,2-диметил-2-гидроксиацетофенон) и II типа (типичные представители – бензофенон и его алкилпроизводные, хиноны, ксантоны) [9]. Механизмы образования радикалов фотоинициаторами обоих типов представлены на ниже приведенных схемах:



Сочетание фотоинициаторов I и II типа используют для уменьшения ингибирующего эффекта кислорода при радикальной полимеризации.

Методы исследования

Приготовление ФПК осуществлялось в лабораторной бисерной мельнице типа МБЛ. Покрyтия наносили аппликатором на предварительно подготовленные стеклянные пластины размером 90 × 120 мм и отверждали на установке ОРК-2М с лампой ДРТ-400. Интенсивность излучения в четырех диапазонах (UV-A, UV-B, UV-C, UV-V) регистрировали с помощью УФ-фотометра UV Power Puck II. Реакционную способность композиций оценивали по значению твердости покрытий, которую определяли по ГОСТ 16838-7 на микротвердометре PMT-3. Вязкость композиций определяли на ротационном вискозиметре Brookfield-DVE по ГОСТ 1929-87. Адгезионную прочность покрытий определяли на приборе Neurtek KN-10 (ИСО 4624). Стойкость покрытий к статическому воздействию соляного раствора (3 % раствор NaCl) определяли по ГОСТ 20.50.406-81, метод 215-3, в камере соляного тумана фирмы «DYCOMETAL» серии SSC. Прочность покрытий определяли ударным способом на маятниковом приборе типа ТМЛ по ГОСТ 4765-73.

Экспериментальная часть

В таблице 2 приведена базовая рецептура ФПК.

Таблица 2. Базовая рецептура фотополимеризующихся композиций

Компонент	Основная функция / использованное сырье	Концентрация, % мас.
Олигомер	Контролирует свойства покрытия / использованы 1-,2-,3-функциональные олигомеры	0 - 50
Активный разбавитель	Снижает вязкость композиции / использованы 1- и 2-функциональные мономеры	0 - 50
Фотоинициатор или фотоиницирующая смесь	Иницирует полимеризацию / использованы инициаторы I типа	5 - 10
Добавки	Придают специфические свойства покрытию / использованы антикоррозионные добавки	0 - 2,5

На первом этапе работы изучали ФПК на основе алифатического уретанакрилата с инициаторами разного типа (таблица 3). Рецептуры составлены с учетом использования моно- и бифункциональных мономеров для композиций на основе олигомеров разной молекулярной массы.

Таблица 3. Характеристики фотоинициаторов

Фотоинициатор	Внешний вид	Молекулярный вес, г/моль	Максимумы поглощения, нм	Масса, г/см ³
2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид	Желтый порошок	348,37	295, 368, 380, 393	1,2
1-гидроксиклоргексилфенилкетон	От белого до грязно-белого кристаллический порошок	204,27	244, 280, 330	1,1 - 1,2
Бензофенон	Белые кристаллические хлопья	182,00	251, 333	1,1

Анализ результатов показал, что в режиме реального времени (до 2 мин.) отверждается только ФПК с фотоинициатором 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксидом, усадка слоя составила 1-2 %.

На рисунках 2 и 3 приведены данные о твердости покрытий, сформированных из ФПК на основе алифатического уретанакрилата с молекулярной массой 1000 (рисунок 2) и молекулярной массой 2000 (рисунок 3). В качестве активных разбавителей использованы: изоборнилдиакрилат (ИБА), гесандиолдиакрилат (ГДДА) и трипропиленгликольдиакрилат (ТПГДА). Фотоинициатор введен в количестве 7 % мас. Наибольшей твердостью характеризуются покрытия из ФПК на основе алифатического уретанакрилата с молекулярной массой 2000 с ГДДА.

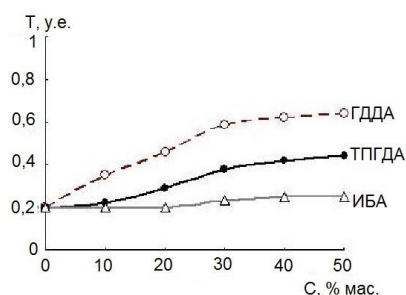


Рисунок 2. Изменение твердости покрытий, сформированных из ФПК на основе алифатического уретанакрилата с молекулярной массой 1000, в зависимости от концентрации и типа используемого в рецептуре активного разбавителя

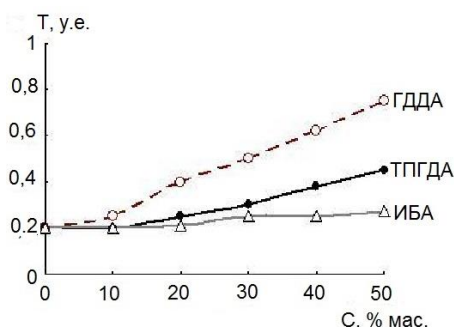


Рисунок 3. Изменение твердости покрытий, сформированных из ФПК на основе алифатического уретанакрилата с молекулярной массой 2000, в зависимости от концентрации и типа используемого в рецептуре активного разбавителя

Приготовленные композиции характеризовали по их вязкости и реакционной способности. На рисунке 4 приведены зависимости вязкости изучаемых композиций на основе алифатического уретанакрилата с молекулярной массой 2000 с мономерами ГДДА и ТПГДА, поскольку введение однофункционального ИБА не оказывает значимого влияния на твердость формируемого покрытия. На рисунке 5 приведены зависимости реакционной способности изучаемых композиций на основе алифатического уретанакрилата с молекулярной массой 2000 от количества вводимых в композицию мономеров ГДДА и ТПГДА.

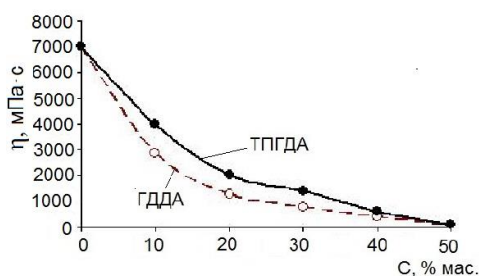


Рисунок 4. Изменение вязкости ФПК на основе алифатического уретанакрилата с молекулярной массой 2000 в зависимости от концентрации и типа используемого в рецептуре активного разбавителя

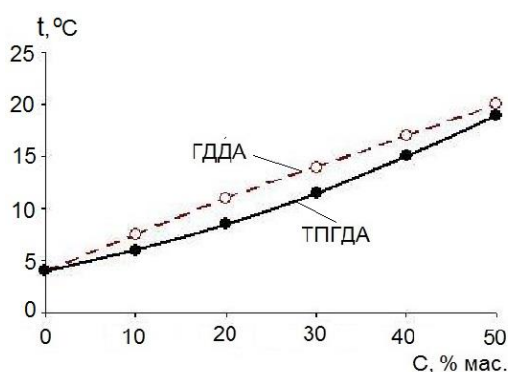


Рисунок 5. Изменение реакционной способности ФПК на основе алифатического уретанакрилата с молекулярной массой 2000 в зависимости от концентрации и типа используемого в рецептуре активного разбавителя

По полученным зависимостям можно констатировать, что мономер с более низкой молекулярной массой (ГДДА), обладающей собственной низкой вязкостью, дает менее вязкие композиции, причем вязкость композиции уменьшается по экспоненциальному закону при увеличении введенного в композицию мономера. При этом реактивность исследуемых композиций практически

прямо пропорциональна количеству вводимого в композицию бифункционального мономера, а молекулярная масса вводимого мономера не влияет на интенсивность прироста скорости формирования покрытия при увеличении его содержания в композиции.

На рисунке 6 приведена зависимость адгезионной прочности покрытий, сформированных из ФПК на основе алифатического уретанакрилата с молекулярной массой 2000 с мономером ГДДА.

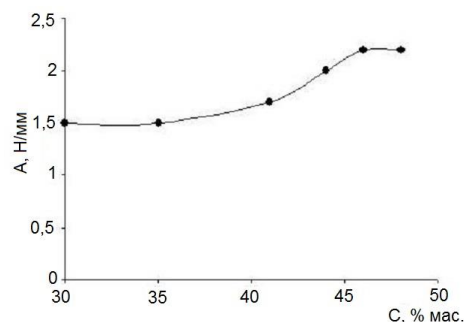


Рисунок 6. Изменение адгезионной прочности покрытий, сформированных из ФПК на основе алифатического уретанакрилата с молекулярной массой 2000 в зависимости от концентрации активного разбавителя гександиолдиакрилат

На втором этапе работы изучали способ увеличения стойкости покрытия к соляному туману за счет использования смеси мономеров. На рисунке 7 представлены зависимости для покрытий, сформированных из композиций с активным разбавителем ДПГДА и со смесью активных разбавителей разной функциональности: ДПГДА и ИБА, вводимых при сохранении соотношения олигомер : мономер (смесь мономеров) в композиции.

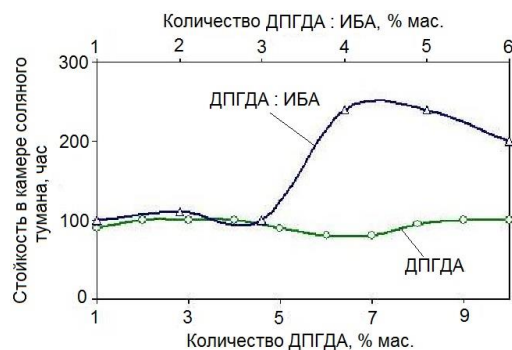


Рисунок 7. Изменение стойкости к соляному туману покрытий, сформированных из ФПК на основе алифатического уретанакрилата с молекулярной массой 2000 с разным количеством введенного в рецептуру активного разбавителя (или смеси активных разбавителей)

На третьем этапе изучали возможность введения в композицию дисперсных добавок. В качестве объектов исследования использовали антикоррозионные добавки: фосфат цинка, фосфат хрома и смесь фосфата цинка с молибдатом цинка. В таблице 4 приведены параметры стойкости покрытий в камере соляного тумана для композиций с разными добавками.

Наибольший прирост показателя стойкости в камере соляного тумана в диапазоне изученных концентраций наблюдается у композиций с антикоррозионной добавкой – смесь фосфата цинка с молибдатом цинка. В остальных случаях сколь либо значимого увеличения стойкости покрытия не наблюдали.

Таблица 4. Стойкость покрытий в камере соляного тумана

Концентрация добавки, % мас.	Стойкость в камере соляного тумана, ч		
	смесь фосфата цинка с молибдатом цинка	фосфат цинка	фосфат хрома
0	240	240	240
0,5	240	240	240
1,0	250	240	240
1,5	250	240	240
2,0	260	250	240
2,5	280	250	240

Выводы

В работе, на примере формирования твердого лакового покрытия с функцией защиты от коррозии, рассмотрены основные принципы составления рецептур для фотополимеризующихся композиций.

Доказано, что значимыми являются функциональность и молекулярная масса олигомеров, функциональность и природа мономеров и тип фотоинициатора, а также тип вводимой добавки, при этом получены конкретные зависимости влияния компонентов фотополимеризующихся композиций.

В том числе, доказана эффективность применения бифункциональных мономеров в качестве сополимеризующихся пленкообразователей и отвергнута гипотеза о рациональности использования в подобных композициях однофункциональных мономеров – вывод сделан на анализе изменения твердости покрытий, формируемых из получаемых систем.

Определен экспоненциальный характер снижения вязкости композиции в случае использования бифункциональных мономеров с низкой молекулярной массой.

Определена прямо пропорциональная зависимость реактивности фотополимеризующихся композиций от количественного соотношения в системе сополимеризующихся олигомеров и мономеров, при этом доказано отсутствие прямого влияния молекулярной массы мономера на интенсивность прироста скорости формирования покрытия.

В ряду изученных добавок выявлено, что наиболее эффективной антикоррозионной добавкой для фотополимеризующихся композиций на основе алифатических уретанакрилатов, является смешанная добавка фосфата и молибдата цинка, а также определено оптимальное количество этой добавки, приводящее к заметному повышению коррозионной стойкости покрытия.

Разработана рецептура композиции с реактивностью 20 с, позволяющая сформировать покрытие твердостью 0,8 у.е., адгезионной прочностью 1,2 Н/мм², стойкостью к соляному туману 280 ч.

Литература

1. Бабкин О.Э., Бабкина Л.А. Лаки УФ-отверждения // Лакокрасочные материалы и их применение. 2009. № 5. С. 33-35.
2. Бабкин О.Э., Ильина В.В., Бабкина Л.А., Сиротина М.В. Покрытия ультрафиолетового отверждения для функциональной защиты // Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89. № 1. С. 83-89.
3. Максимова М.А., Бабкин О.Э., Бабкина Л.А. Рецептурные особенности эмалей УФ-отверждения // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. № 6. С. 56-59.

4. Айкашева О.С., Бабкин О.Э., Бабкина Л.А., Есеновский А.Г., Проскуряков С.В. УФ-отверждаемые покрытия с использованием силанов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2010. № 5. С. 22-25.

5. 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.

6. Бабкин О.Э., Жданова А.В. Влияние соотношения полярных и неполярных групп в мономерах на свойства УФ-отверждаемого защитного покрытия // Лакокрасочные материалы и их применение. 2016. № 5. С. 46-48.

7. 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.

8. Бабкин О.Э., Бабкина Л.А., Арабей А.В., Биркс И. Рецептурные особенности создания LED-отверждаемых композиций // Лакокрасочные материалы и их применение. 2016. № 3. С. 42-47.

9. Сусоров И.А., Бабкин О.Э. Анализ закономерностей синтеза олигомерных и высокомолекулярных соединений методом цепной полимеризации. СПб.: СПбГИ-КиТ, 2015. 238 с.

References

1. Babkin O.Eh., Babkina L.A. Laki UF-otverzhdeniya // Lakokrasochnye materialy i ikh primenenie. 2009. № 5. S. 33-35.
2. Babkin O.Eh., Il'ina V.V., Babkina L.A., Sirotnina M.V. UV-Cured Coatings for functional Protection // Russian Journal of Applied Chemistry. 2016. Vol. 89. № 1. S. 114-119.
3. Maksimova M.A., Babkin O.Eh., Babkina L.A. Retsepturnye osobennosti ehmalej UF-otverzhdeniya // Lakokrasochnye materialy i ikh primenenie. 2012. № 6. S. 56-59.
4. Ajkasheva O.S., Babkin O.Eh., Babkina L.A., Esenovskij A.G., Proskuryakov S.V. UF-otverzhdaemye pokrytiya s ispol'zovaniem silanov // Lakokrasochnye materialy i ikh primenenie. 2010. № 5. S. 22-25.
5. Maksimova M.A., Babkin O.Eh., Babkina L.A. Vliyanie razmerov i formy chastits pigmentov na reaktivnost' UF-kompozitsij // Lakokrasochnye materialy i ikh primenenie. 2013. № 4. S. 44-46.
6. Babkin O.Eh., Zhdanova A.V. Vliyanie sootnosheniya polyarnykh i nepolyarnykh grupp v monomerakh na svoystva UF-otverzhdaemogo zashhitnogo pokrytiya // Lakokrasochnye materialy i ikh primenenie. 2016. № 5. S. 46-48.
7. Babkin O.Eh., Babkina L.A., Il'ina V.V. Rol' aktivnykh razbavitelej zhidkikh fotopolimerizuyushchikh kompozitsij v regulirovanii svoystv poluchaemykh pokrytij // Khimicheskaya tekhnologiya. 2016. № 11. S. 498-502.
8. Babkin O.Eh., Babkina L.A., Arabey A.V., Birks I. Retsepturnye osobennosti sozdaniya LED-otverzhdaemykh kompozitsij // Lakokrasochnye materialy i ikh primenenie. 2016. № 3. S. 42-47.
9. Susorov I.A., Babkin O.Eh. Analiz zakonornostej sinteza oligomernykh i vysokomolekulyarnykh soedinenij metodom tsepoj polimerizatsii. SPb.: SPbGIKIT, 2015. 238 s.