

Kseniya V. Izotova¹, Oleg E. Babkin², Lyubov A. Babkina³,
Olga S. Aykasheva⁴

К.В. Изотова¹, О.Э. Бабкин², Л.А. Бабкина³,
О.С. Айкашева⁴

UV-CURING COMPOSITE MATERIALS FOR REPAIR WORKS

«S&H Tecnology» Ltd, St.Petersburg
Leninsky Prospect 140, St. Petersburg, 198216, Russia
St.Petersburg State University of Film and Television, 13
Pravdi str., St.Petersburg, 191119, 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: obabkin@rambler.ru

The article describes one of the types of UV-curable composite materials - filled compositions for repair work. A study was made of the thickness of reinforcing fabrics (fiberglass, carbon cloth, aramid fabric) on the throughput of photopolymerizable systems, and it was concluded that it is possible to obtain reinforced photopolymerizable compositions with 0.1 mm thick fiberglass (single-layer reinforcement) using LED radiation sources. The effect of different types of pyrogenic silicon dioxide on the adhesive strength of the resulting UV-curable composite materials was studied. The conclusion is drawn about the efficiency of using pyrogenic silicon dioxide with a particle size of 7,0 µm (Zeothix 95 brand).

Keywords: UV curing, composite materials, reinforcing fabrics, pyrogenic silicon dioxide.

Введение

Основой УФ-отверждаемых композиционных материалов (их матриц), служат металлы или сплавы (композиционные материалы на металлической основе), керамика, керамические и углеродные материалы (композиционные материалы на неметаллической основе). Именно матрица связывает композицию и придает ей форму. Главным образом, от свойств матрицы в основном зависят технологические режимы получения композиционных материалов, а также такие важные эксплуатационные характеристики, как рабочая температура, сопротивление усталостному разрушению и воздействию окружающей среды, плотность и удельная прочность [1].

УФ-ОТВЕРЖДАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РЕМОНТНЫХ РАБОТ

S&H Technology Ленинский пр., 140, Санкт-Петербург, 198216, Россия Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения, ул. Правды, 13, Санкт-Петербург, 191119, Россия
PPG Industries Липецк, территория ОЭЗ ППТ «Липецк», зд.2, ., с. Казинка, Грязинский р-н, 399071, Липецкая обл., Россия. e-mail: obabkin@rambler.ru

В статье рассмотрен один из видов УФ-отверждаемых композиционных материалов – наполненные композиции для ремонтных работ. Проведено исследование толщины армирующей тканей (стеклоткань, углеткань, арамидная ткань) на пропускную способность фотополимеризующихся систем и сделан вывод о возможности получения армированных фотополимеризующихся композиций со стеклотканью толщиной 0,1 мм (одно-слойное армирование) с использованием светодиодных источников излучения. Изучено влияние разных типов пирогенного диоксида кремния на адгезионную прочность получаемых УФ-отверждаемых композиционных материалов. Сделан вывод об эффективности использования пирогенного диоксида кремния с размером частиц 7,0 мкм (марка Zeothix 95).

Ключевые слова: УФ-отверждение, композиционные материалы, армирующие ткани, пирогенный диоксид кремния.

Целью данной работы является изучение влияния типа матрицы на пропускную способность слоя фотополимеризующейся композиции для инициирующего процесс полимеризации излучения и влияния дисперсного наполнителя (пирогенного диоксида кремния) на адгезионную прочность формируемого материала.

Теоретическая часть

В зависимости от выбранного материала матрицы, композиционные материалы классифицируют на три типа: металлические, керамические и полимерные [2]. На данном этапе развития технологий, приоритетно использование полимерных композиционных материалов, которые имеют ряд преимуществ:

1. Изотова Ксения Владимировна, технолог, S&H Technology
Kseniya V. Izotova, technologist, «S&H Tecnology» Ltd
2. 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
3. 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, chief technologist, «S&H Tecnology» Ltd
4. 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

Дата поступления – 27 ноября 2018 года

- сочетают ряд уникальных свойств, нехарактерных для других материалов (прочностных, адгезионных, ударных, реологических, температурных, теплопроводных и др.);
- существует возможность управления свойствами материала способом изменения его состава и/или условий получения;
- сохраняются преимущественные характеристики полимерных материалов – в том числе, возможность переработки;
- сохраняется немаловажный для композиционных материалов физический параметр – низкая плотность.

Полимерные композиционные материалы могут быть наполнены разными армирующими наполнителями: стеклянными волокнами (стеклопластики); металлическими волокнами (металлопластиковые); органическими волокнами (органопластики); углеродными волокнами (углепластики). Большое распространение получили композиционные материалы, которые в качестве армирующего наполнителя используют стекловолокно. Такой материал характеризуется оптимальным соотношением цены и качества: при относительно невысокой себестоимости он обладает конкурентоспособными прочностными характеристиками.

Всеми предпосылками к развитию и дальнейшему распространению на рынке ремонтных материалов получили в настоящее время наполненные жидкие фотополимеризующиеся композиции (ФПК), отверждаемые ультрафиолетом (УФ-отверждаемые), в основном – благодаря следующему набору преимуществ [3]:

- быстрое формирование покрытия;
- высокая скорость монтажа;
- экономичность технологического оборудования, в том числе его низкая энергозатратность;
- высокое качество конечного продукта;
- экологичность технологии (используются только 100 % реакционноспособные вещества, т.е. отсутствуют растворители).

Ультрафиолетовое излучение используют в основном при получении материалов, которые способны отверждаться за счет реакции полимеризации. Принцип отверждения основан на способности ультрафиолетовых лучей инициировать реакцию полимеризации олигомерных материалов, которые имеют определенную химическую структуру [4].

Материалы из армированных ФПК обладают высокими показателями прочности, имеют хорошие адгезионные и когезионные свойства, а также сохраняют стабильность своих свойств при перепадах температур. Это позволяет использовать такие материалы во многих областях, начиная от жилищно-коммунального хозяйства и заканчивая космическими технологиями [5]. Для полного прохождения реакции полимеризации армирующий материал, который используется в композиционном материале, должен иметь высокую пропускную способность ультрафиолетового света.

В работе изучено влияние природы армирующего материала на пропускающую способность квантов света UV- и UVLED-источников излучения. Излучение этих источников имеет высокую энергию, которая необходима для расщепления фотоинициатора и инициирования радикальной полимеризации. Чаще всего используют ртутный излучатель высокого давления, эмитирующий характерный спектр от 254 нм до 456 нм. Но такая ртутная лампа имеет ряд недостатков:

низкий коэффициент полезного действия (КПД), высокую нагреваемость поверхности, а также является экологически небезопасной. Сейчас на смену таким ртутным излучателям приходят светодиодные технологии (UVLED технологии). UVLED-источники излучения характеризуются рядом преимуществ: большой срок службы, низкое энергопотребление, повышенная прочность, а также экологическая безопасность [6].

Методы исследования

Было изучено три вида армирующих наполнителей – армирующих тканей: стеклоткань, углеткань и арамидная ткань (таблица 1).

Таблица 1. Характеристики армирующих материалов

Вид ткани	Разрывная нагрузка, Н	Поверхностная плотность, г/м ²	Толщина, мм
Стеклоткань	588	110	0,1(×5)
Углеткань	1800	320	0,5
Арамидная ткань	2450	160	0,5

Объектом исследования являлась ФПК на основе ароматических эпоксиакрилатов и алифатических уретанакрилатов с использованием изоборнилакрилата, дипропиленгликольдиакрилата (ДПГДА), эпоксилированного триметилпропантриакрилата (ТМППТА) в качестве активных разбавителей [7] с наполнителями. Характеристика наполнителей приведена в таблице 2. Содержание пирогенного диоксида кремния в исследуемых композиционных материалах составляло 7,4 мас. %, 14,7 мас. %, 22,0 мас. %.

Таблица 2. Характеристика наполнителей

Торговая марка	S, м ² /г	D, мкм	pH	Содержание SiO ₂ после прокаливания	Поверхность	Содержание влаги, %
Aero-sil R 805	150	0,012	3,5-5,5	≥98,5	Гидрофобная	≤0,5
Haisu n B 616		5,5	5,5-7,0	≥98,5	Гидрофобная химически обработанная	≤5,0
Haisu n B 618		6,5	5,5-7,0	≥98,5		≤5,0
Haisu n B 520		7,0	5,5-7,0	≥98,5		≤5,0
Haisu n UK 708		7,0	3,5-6,0	≥98,5		≤5,0
Zeo-thix 95	180	7,0	7,0		Гидрофобная	≤5,0

Интенсивность ультрафиолетового излучения проходящего потока квантов света самой лампы, и проходящего через ткань фиксировали при помощи УФ-фотометра UV Power Puck.

Отверждение ФПК осуществляли с помощью промышленного UV LED -источника УФО-36/220 и промышленного UV-источника ДРТ-400.

Экспериментальная часть

На первом этапе работы была рассмотрена пропускная способность слоя армирующей ткани толщиной 0,5 мм для разных областей спектра излучения ультрафиолетового источника. Разбиение потока излучения по областям спектра вызвано технологическими особенностями UV- и UVLED-источников излучения. UV LED-источник излучения emits узкую область спектра UVV с длиной волны 380-450 нм, UV-источник излучения – гораздо более широкую область, 100-450 нм, которую условно делят на четыре узкие области:

- UVC-излучение (100-280 нм) – обеспечивает отверждение в верхних слоях;
- UVB-излучение (280-315 нм) – обеспечивает отверждение в более глубоком слое;
- UVA-излучение (315-380 нм) – обеспечивает отверждение в толстом слое покрытия;
- UVV-излучение (380-450 нм) – обеспечивает отверждение пигментированных составов [8].

Полученные результаты по величине пропускной способности армирующих тканей для UV-источника излучения представлены на рисунке 1, для UVLED-источника излучения – на рисунке 2.



Рисунок 1. Интенсивность излучения квантов света UV-источника излучения через армирующие ткани

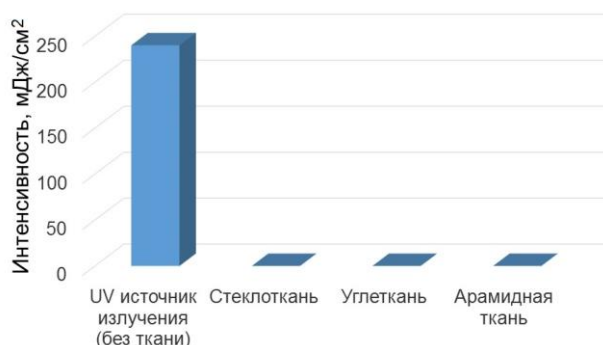


Рисунок 2. Интенсивность излучения квантов света UVLED-источника излучения через армирующие ткани

На гистограммах (рисунки 1, 2) видно, что пропускная способность всех видов армирующих тканей (стеклоткани, углеткани и арамидной ткани) как для UV-источника излучения, так и для UVLED-источника излучения равна нулю.

На втором этапе работы исследовали один из видов армирующих тканей, а именно стеклоткань, так

как на рынке армирующих наполнителей имеется стеклоткань с толщиной всего 0,1 мм. Была рассмотрена пропускная способность разных слоев тканей – толщиной 0,1, 0,2, 0,3 и 0,4 мм. Результаты для UV-источника излучения представлены на рисунке 3, для UVLED-источника излучения – на рисунке 4.

На рисунке 3 видно, что при использовании ртутного источника излучения свет проходит лишь UVV-область при толщине стеклоткани 0,1 мм. При толщине 0,2 мм и более пропускная способность стеклоткани равна нулю.

На рисунке 4 видно, что при использовании UVLED-источника излучения стеклоткань пропускает 60 % UVV-потока при толщине 0,1 мм, несколько процентов при толщине 0,2 мм, а при использовании стеклоткани 0,3 мм и более, ткань уже не пропускает излучение.

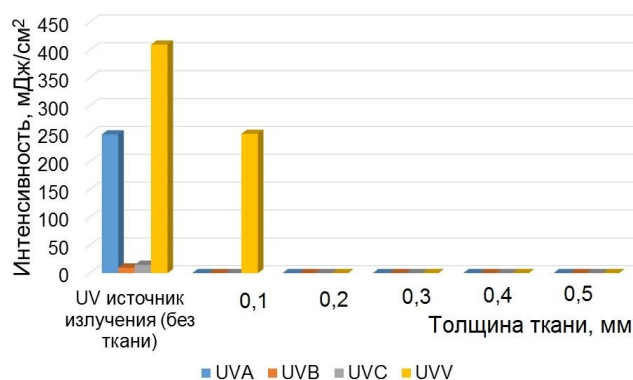


Рисунок 3. Интенсивность излучения квантов света UV-источника излучения через стеклоткань разной толщины

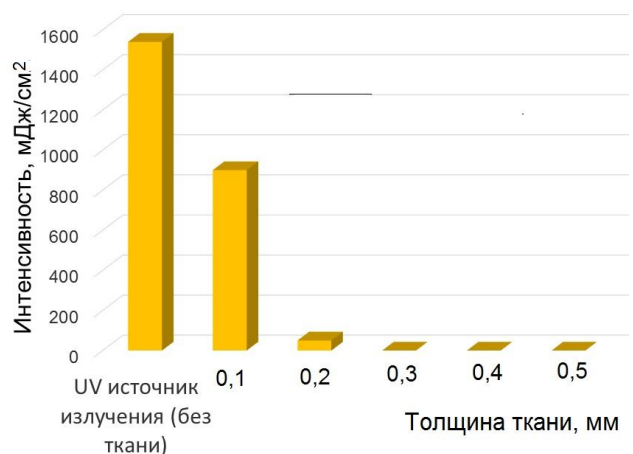


Рисунок 4. Интенсивность излучения квантов света UVLED-источника излучения через стеклоткань разной толщины

По результатам полученных данных можно сделать вывод о том, что стеклоткань пропускает кванты света в UVV-области излучения и задерживает в областях UVA, UVB, UVC. Исходя этого, целесообразно использовать светодиодные источники излучения (UVLED-источники) для отверждения композиционного материала с армирующим наполнителем – стеклоткань.

На третьем этапе работы изучали влияние дисперсного наполнителя ФПК (пирогенного диоксида кремния) на вязкость композиции.

Считается [1-3], что регулирование вязкости УФ-отверждаемой композиции возможно путем добав-

ления в состав дисперсного наполнителя, вводимого в жидкие ФПК для улучшения физико-механических, электрических и водоотталкивающих свойств, а также снижению усадки.

За основной критерий оценки качества полученных УФ-отверждаемых композиционных материалов была принята адгезионная прочность материала (Н/мм^2). Помимо этого, была проведена оценка внешнего вида материала, степени его отверждения и плотности (кг/м^3).

Результаты экспериментов приведены в таблицах 3-5.

Таблица 3. Влияние марки дисперсного наполнителя ФПК на технологичность при пропитке стеклоткани

Марка дисперсного наполнителя	D, мкм	Степень наполнения, мас. %			Технологичность при пропитке стеклоткани
		7,4	14,7	22,0	
Aerosil R 805	0,012	Пропитывает стеклоткань, средняя вязкость лака		Пропитывает стеклоткань, значительная вязкость лака	
Haisun B 616	5,5	Пропитывает стеклоткань, низкая вязкость лака		Пропитывает стеклоткань, средняя вязкость лака	
Haisun B 618	6,5	Пропитывает стеклоткань, средняя вязкость лака		Пропитывает стеклоткань, значительная вязкость лака	
Haisun B 520	7,0	Пропитывает стеклоткань, низкая вязкость лака		Пропитывает стеклоткань, средняя вязкость лака	
Haisun UK 708	7,0	Пропитывает стеклоткань, низкая вязкость лака		Пропитывает стеклоткань, средняя вязкость лака	
Zeothix 95	7,0	Пропитывает стеклоткань, средняя вязкость лака		Пропитывает стеклоткань, значительная вязкость лака	

Таблица 4. Влияние марки дисперсного наполнителя ФПК на липкость получаемого покрытия

Марка	D, мкм	Степень наполнения, мас. %		
		7,4	14,7	22,0
		Липкость отвержденного покрытия, балл		
Aerosil R 805	0,012	2	2	3
Haisun B 616	5,5	1	1	1
Haisun B 618	6,5	1	2	3
Haisun B 520	7,0	1	1	1
Haisun UK 708	7,0	1	1	2
Zeothix 95	7,0	1	2	2

Согласно полученным данным, для наполнителей с размерами частиц 5,5-7,0 мкм наблюдается уменьшение адгезионной прочности с увеличением степени наполнения. Это можно объяснить тем, что повышенное содержание наполнителя препятствует проникновению в слой иницирующего процесс полимеризации UVLED-излучения и, следовательно, способствует уменьшению прочности сцепления покрытия с поверхностью. При этом для наполнителя с размером частиц 0,012 мкм, напротив, наблюдается увеличение адгезионной прочности с увеличением степени напол-

нения. В этом случае частицы с меньшим размером активно встраиваются в структуру покрытия, уменьшая, таким образом, усадку и способствуя росту адгезионной прочности. Оптимальная адгезионная прочность достигается при использовании наполнителя марки Zeothix 95.

Таблица 5. Влияние марки дисперсного наполнителя ФПК на адгезионную прочность композиционного материала

Марка	D, мкм	Степень наполнения, мас. %		
		7,4	14,7	22,0
		Адгезионная прочность, Н/мм^2		
Aerosil R 805	0,012	0,4	0,6	1,0
Haisun B 616	5,5	1,3	1,1	1,0
Haisun B 618	6,5	1,4	1,0	0,8
Haisun B 520	7,0	1,4	1,2	0,8
Haisun UK 708	7,0	1,3	1,0	0,7
Zeothix 95	7,0	2,2	2,0	1,7

Выводы

Полученные в ходе исследования результаты позволяют утверждать, что существует реальная возможность получения армированных стеклотканью жидких УФ-полимеризующихся композиций и применения их для целей ремонта.

Доказано, что армированные стеклотканью жидкие фотополимеризующиеся композиции способны пропускать кванты UVLED (светодиодного) излучения в количестве, достаточном для полной полимеризации слоя ремонтного материала. Рекомендуемая толщина стеклоткани не должна превышать 0,1 мм.

Выявлено, что использование UV-источников излучения (ртутные лампы) неэффективно, и неприемлемо для отверждения армированных тканями жидких фотополимеризующихся композиций.

Показано, что введение дисперсных добавок (на примере пирогенного диоксида кремния) не ограничивает применимость жидких фотополимеризующихся композиций, в случае, если размер частиц не превышает 7,0 мкм.

Рекомендовано использование в жидких фотополимеризующихся композициях для целей ремонта пирогенного диоксида кремния марки Zeothix 95, введение которого приводит к значительному увеличению адгезионной прочности ремонтного материала.

Литература

1. Тялина Л.Н., Минаев А.М., Прочкин В.А. Новые композиционные материалы: учеб. пособие. Тамбов: ТГТУ, 2011. 80 с.
2. Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии. СПб.: Профессия, 2008. 560 с.
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., Бапкина Л.А., Ильина В.В. Композиции УФ-отверждения для антикоррозионной

защиты // Лакокрасочные материалы и их применение. 2014. № 3. С. 70-72.

5. Арабей А.В., Бабкин О.Э., Бабкина Л.А., Зыбина О.А., Танклевский Л.Т. УФ-отверждаемые армированные защитные покрытия – защита конструктивных элементов корабля // Известия Российской академии ракетных и артиллерийских наук. 2016. № 3 (93). С. 159-164.

6. Сергеев В.А., Ершов В.В., Подымало Д.К. Ультрафиолетовые светодиодные облучатели для отверждения композиционных материалов // Известия ЮФУ. Технические науки. 2014. С. 71-77.

7. Силкина А.Ю., Бабкин О.Э., Бабкина Л.А., Есеновский А.Г., Проскуряков С.В. Влияние активного разбавителя на защитные покрытия УФ-отверждения // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. № 7. С. 42-46.

8. Бабкин О.Э., Бабкина Л.А. Лаки УФ-отверждения // Лакокрасочные материалы и их применение. 2009. № 5. С. 33-35.

References

1. Tyalina L.N., Minayev A.M., Pruchkin V.A. Novyye kompozitsionnyye materialy: uchebnoye posobiye. Tambov: TGTU. 2011. 80 s.

2. Kerber M.L. Polimernyye kompozitsionnyye materialy. Struktura. Svoystva. Tekhnologii. SPb.: Professiya. 2008. 560 s.

3. Susorov I.A., Babkin O.E. Analiz zakonmer-nostey sinteza oligomernykh i vysokomolekulyarnykh soyedineniy metodom tsepnoy polimerizatsii: monografiya. SPb.: SPbGKIIT. 2015. 238 s.

4. Babkin O.E., Babkina L.A., Ilina V.V. Kompozitsii UF-otverzhdeniya dlya antikorrozionnoy zashchity // Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye. 2014. № 3. С. 70-72.

5. Arabey A.V., Babkin O.E., Babkina L.A., Zybina O.A., Tanklevskiy L.T. UF-otverzhdayemye armirovannyye zashchitnyye pokrytiya – zashchita konstruktivnykh elementov korablya // Izvestiya Rossiyskoy akademii raketnykh i artilleriyskikh nauk. 2016. №3 (93). С. 159-164.

6. Sergeyev V.A., Ershov V.V., Podymalo D.K. Ultrafiolotovyye svetodiodnyye obluchateli dlya otverzhdeniya kompozitsionnykh materialov // Izvestiya YuFU. Tekhnicheskiye nauki. 2014. С. 71-77.

7. Silkina A.Yu., Babkin O.E., Babkina L.A., Esenovskiy A.G., Proskuryakov S.V. Vliyaniye aktivnogo razbavitelya na zashchitnyye pokrytiya UF-otverzhdeniya // Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye. 2012. № 7. С. 42-46.

8. Babkin O.E., Babkina L.A. Laki UF-otverzhdeniya // Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye. 2009. № 5. С. 33-35.