На правах рукописи

Казаченко Наталья Николаевна

Двухкомпонентные полиуретановые покрытия УФ-отверждения для влагозащиты плат

05.17.06. – Технология и переработка полимеров и композитов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2015

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения» на кафедре кинофотоматериалов и регистрирующих систем.

Научный руководитель: Олег Эдуардович Бабкин,
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: Игорь Андреевич Толмачев
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)», профессор кафедры химической технологии органических покрытий

Сергей Анатольевич Дринберг
кандидат технических наук,
ООО «НИПРОИНС» (СПб), консультант

Ведущая организация:
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий»

Защита диссертации состоится «26» марта 2015 года в 12:00 на заседании диссертационного совета Д 210.021.01 на базе Санкт-Петербургского государственного института кино и телевидения по адресу: 191119, Санкт-Петербург, ул. Правды, д.13.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте СПбГИКиТ
Автореферат разослан «___» _____ 2015 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 210.021.01 К. Ф. Гласман

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Уретановые покрытия, в том числе полученные из двухкомпонентных систем, обладают высокой влагостойкостью, что позволяет использовать их как влагозащитные, в частности – для печатных плат. Сейчас в мире интенсивно развивается технология получения полимерных покрытий с использованием технологии УФ-отверждения, достоинствами которой являются высокая производительность, малые затраты энергии, небольшие габариты оборудования и экологичность производства, при этом создаваемые покрытия долговечны, соле- и водостойки, обладают высокой адгезией, стойкостью к удару и высокой твердостью.

Современный рынок предлагает промышленности олигомеры с двойными связями, с изоцианатными или гидроксильными группами. Подобные материалы позволяют реализовать двухступенчатую технологию УФ-отверждения (двойного УФ-отверждения) – технологию УФ-инициируемой радикальной полимеризации с последующим полиприсоединением с ускоренным набором защитных свойств покрытия.

В традиционных двухкомпонентных уретановых системах соотношение гидроксильных и изоцианатных групп олигомеров не всегда стехиометрическое, но это не ухудшает защитных свойств формируемых покрытий. Технология двойного УФ-отверждения перспективна, но пока не изучен вопрос о влиянии содержания гидроксильных и изоцианатных групп на характеристики покрытий, а именно на влагостойкость и диэлектрические характеристики, которые необходимы для защиты печатных плат. Кроме того, актуален вопрос модификации отверждаемых композиций, например, винилалкоксисиланами, которые при полимеризации могли бы встраиваться в полимерную сетку, влияя на физико-механические свойства формируемых покрытий, а в дальнейшем, вследствие экссудирования из полимерной матрицы за счет химически привитых фрагментов могли бы положительно влиять на водо-, солестойкость и паропроницаемость покрытий.

Цели и задачи исследования

Цель работы заключалась в разработке двухкомпонентной уретановой композиции УФ-отверждения с высокими влагозащитными и диэлектрическими характеристиками.

В перечень задач исследования входило:

1. Комплексно изучить влияние строения исходных олигомеров (молекулярная масса, функциональность) на защитные свойства полиуретановых покрытий из двухкомпонентных систем УФ-отверждения.
2. Изучить влияние количественного соотношения изоцианатных и гидроксильных групп олигомеров УФ-отверждаемой уретановой композиции на характеристики получаемого покрытия.
3. Рассмотреть возможность модификации двухкомпонентной УФ-отверждаемой композиции винилалкоксисиланами, с целью повышения скорости формирования покрытия и влагозащитных свойств.
4. Разработать технологию производства двухкомпонентного полиуретанового лака УФ-отверждения.

Научная новизна

1. Предложен и научно обоснован выбор природы олигомеров для использования их в двухкомпонентной уретановой композиции УФ-отверждения для влагозащиты плат.
2. Показано, что наилучшие защитные характеристики полиуретанового двухкомпонентного УФ-отверждаемого покрытия (стойкость в камере соляного тумана – 250 ч, электрическая прочность – 69 кВ/мм) достигаются при соблюдении стехиометрического соотношения изоцианатных и гидроксильных групп олигомеров.
3. Доказано, что увеличение молекулярной массы полиольного олигомера в уретановой двухкомпонентной УФ-отверждаемой композиции приводит к повышению стойкости покрытий в камере соляного тумана.

4. Выявлено, что введение винилтри(2-метоксиэтокси)силана в количестве 2 масс.% в рецептуру двухкомпонентной уретановой композиции УФ-отверждения со стехиометрическим соотношением изоцианатсодержащих и гидроксилсодержащих групп олигомеров приводит к увеличению скорости формирования покрытия до 10 с, повышению стойкости покрытия в камере соляного тумана до 500 ч, без существенного изменения диэлектрических характеристик.

Практическое значение работы

1. Разработана рецептура и технология производства влагозащитного двухкомпонентного лака УФ-отверждения «Акрокор УФ 2К» ТУ 2316-019-50003914-2006.
2. Выпущена опытная партия лака «Акрокор УФ 2К» в ООО НПФ «ИНМА».

Положения, выносимые на защиту

1. Обосновано применение состава двухкомпонентной уретановой фотополимерной композиции для повышения эффективности влагозащиты плат.
2. Соотношение изоцианатных и гидроксильных групп олигомеров двухкомпонентной уретановой фотополимеризующейся композиции существенно влияет на характеристики получаемых технологией УФ-отверждения покрытий; оптимальным является стехиометрическое соотношение изоцианатных и гидроксильных групп.
3. Природа и строение винилалкоксисиланов влияют на защитные свойства полимерных покрытий, получаемых технологией двойного УФ-отверждения.
4. Концентрация винилалкоксисилана в двухкомпонентной уретановой композиции влияет на физико-механические показатели покрытий, получаемых технологий двойного УФ-отверждения.
5. Обоснование параметров технологии производства двухкомпонентного лака УФ-отверждения.

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в постановке и последующей конкретизации исследовательских и практических задач, разработке методов их решения; теоретическом и практическом обосновании выбранных направлений исследования; а также в получении основных результатов, изложенных в диссертации. При активном участии автора, совместно с руководителем работы и соавторами научных публикаций было проведено обсуждение результатов и их подготовка к публикации.

Апробация работы

Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на Всероссийской научно-практической конференции «Прошлое-настоящее-будущее Санкт-Петербургского Государственного Университета Кино и Телевидения» (Санкт-Петербург, 29-30 октября 2013 г.); на Отборочном этапе проектов по программе «УМНИК» фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Санкт-Петербург, 27 ноября 2013 г.); на Научной конференции студентов и аспирантов «Молодые ученые университета для яркого будущего страны» (Санкт-Петербург, 28-29 ноября 2013 г.); на Межвузовской научно-практической конференции «Наукоемкие технологии» (Санкт-Петербург, 20 марта 2014 г.); на Международной научной конференции и олимпиаде молодых ученых «Композиционные и наноструктурные материалы» (Санкт-Петербург, 11-14 мая 2014 г.); на Международной научно-практической конференции «Наукоемкие технологии функциональных материалов» (Санкт-Петербург, 18-20 июня 2014 г.).

Публикации

Основные положения и результаты диссертационного исследования опубликованы в 9 печатных работах, в том числе в 2 статьях в ведущих российских научных периодических изданиях, включенных в Перечень, определенный ВАК для публикации результатов научных исследований.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка цитируемой литературы (85 наименований) и приложений.

Диссертация содержит 99 страниц текста, 25 рисунков и 31 таблицу.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, представлена ее общая характеристика, сформированы цель и задачи исследования, дана оценка научной новизны и практической ценности полученных результатов.

В первой главе представлен обзор литературных источников, в котором описаны процессы и механизмы технологии УФ-отверждения. Рассмотрены представленные на современном рынке УФ-отверждаемые лакокрасочные материалы, поведена сравнительная характеристика их достоинств и недостатков, областей применения, представлены принципы построения рецептур. Описаны способы увеличения защитных свойств получаемых технологией УФ-отверждения покрытий модификацией кремнийорганическими соединениями, в частности – органоалкоксисиланами. Обобщение и анализ научно-технической литературы позволили сформулировать цель и основные направления работы.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования выбраны двухкомпонентные системы «основа-отвердитель». В качестве основы рассматривали изоцианатсодержащие олигомеры, в качестве отвердителя – гидроксилсодержащие сложные полиэфиракрилаты (таблицы 1, 2).

Таблица 1 – Характеристики исследуемых изоцианатсодержащих олигомеров

	ММ, г/моль	η, Па*с	[NCO], масс.%	f (C=C)	f (NCO-групп)
Desmolux XP 2510	1200	15,0	7	2	2
Desmolux XP 2396	1200	12,5	7,5	1	2,2
Laromer LR 9000	-	1,2	15	2	2

Таблица 2 – Характеристики исследуемых гидроксилсодержащих олигомеров

	ММ, г/моль	η, Па*с	[OH], масс.%	ρ, г/см³	f (C=C)
Bayer Desmolux 2733 (Компонент А)	1500	18,0	1	1,17	7,5
Bayer Desmolux 2732 (Компонент В)	1000	2,5	1	1,15	4,6

Основа изготавливалась в скоростном диссольвере в течение 30 мин.

Модификацию основы (состав: алифатический уретанакрилат – 90,7 масс.% ; 2,4,6-триметилбензоилдифенил-фосфиноксид – 1 масс.%; 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропанон – 7 масс.%; пеногаситель Tego Airex 980 – 0,1 масс.%; смачиватель Dow Corning 57 Additive – 1,2 масс.%) проводили винилтриэтоксисиланом и винилтри(2-метоксиэтокси)силаном.

После смешения основы с отвердителем композиции наносили методом пневмораспыления на пластины и отверждали на установке ОРК-21 М1 с ртутной лампой ДРТ400. Интенсивность ультрафиолетового излучения (Н) в UV-A, UV-B, UV-C, UV-V областях регистрировали с помощью прибора УФ-фотомера UV Power Puck II. Интенсивность ультрафиолетового излучения составила: H_A = 135 мВт/см^2, H_B = 150 мВт/см^2, H_C = 24 мВт/см^2, H_V = 90 мВт/см^2.

Изучение композиции и сформированных пленок проводили методами: определения динамической вязкости на приборе Brookfield DV-E по ГОСТ 1929-87; определения твердости на маятниковом приборе ТМЛ-2124 по ГОСТ 5233-89; определения паропроницаемости по методике рег. № 1-2006; стойкости в камере соляного тумана Dycometal SSC 140 по ГОСТ 9.401 и ГОСТ 20.57.406-8 метод 215-3; определения водостойкости по ГОСТ 9.403-80 метод А; определения адгезионной прочности по ГОСТ 15140-78 методом параллельных надрезов; определения эластичности пленки на изгиб на приборе ШГ-1 по ГОСТ 6806-73; определения прочности пленки при ударе на приборе У-1 по ГОСТ 4765-73. Для определения кинетики отверждения пленок использовали ИК-спектрометр Avatar 370, оснащённый приставкой НПВО iTR (Thermo Nicolet). Удельное объемное электрическое сопротивление и поверхностное электрическое сопротивление определяли по ГОСТ 50499-93; электрическую прочность – по

ГОСТ 27427-87; диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь – по ГОСТ 6433.4-71.

В первом разделе третьей главы представлены результаты исследования покрытий, полученных из УФ-полимеризующихся композиций на основе различных изоцианатсодержащих олигомеров.

Задачей исследований стоял выбор оптимального состава двухкомпонентной композиции без применения реактивных разбавителей, введение которых недопустимо из-за наличия теневых участков на объемных изделиях сложной формы, где не проходит УФ-инициируемое отверждение. Результаты визуальной оценки получаемых композиций по балльной шкале качества наносимого покрытия приведены в таблице 3. Испытания показали, что наилучшими характеристиками обладает двухкомпонентная система на основе олигомера Laromer LR 9000 с вязкостью 1,2 Па▪с, с функциональностью 2 по изоцианатным группам.

Таблица 3 – Оценка покрытий на основе различных изоцианатсодержащих олигомеров

	η, Па*с	Оценка покрытия, балл
Desmolux XP 2510	15,0	+
Desmolux VP LS 2396	12,5	+
Laromer LR 9000	1,2	+++

Во втором разделе третьей главы представлены результаты исследований покрытий, формируемых из двухкомпонентной уретановой системы на основе выбранного ранее изоцианатсодержащего олигомера с гидроксилсодержащими компонентами в стехиометрическом соотношении NCO/OH групп.

Критериальными параметрами качества формируемых полимерных покрытий являются степень отверждения, определяющая комплекс физико-механических и защитных свойств покрытия, и скорость набора твердости, показывающая степень готовности изделия к эксплуатации. Методом ИК-спектроскопии проводилась оценка изменения относительного содержания

изоцианатных групп в отвержденных покрытиях по ходу их выдержки в среде с заданной влажностью. Испытания показали, что выбор гидроксилсодержащего компонента при соотношении NCO/OH групп (1:1) не влияет на скорость формирования покрытия (рисунок 1), при этом композиция с компонентом А (с большим количеством двойных связей) обладает большей твердостью (0,68 у.е.), в сравнении, твердость композиции с компонентом В – 0,61 у.е. Изучение других параметров формируемых покрытий дало следующие результаты:

1) Изучение паропроницаемости показало, что композиция с компонентом А образует менее паропроницаемую пленку: паропроницаемость пленки толщиной 50 мкм из композиции с компонентом А составила $4{,}8 \cdot 10^{-3}$ г/м^2▪сут, в сравнении с аналогичными пленками из композиций с компонентом В – $7{,}0 \cdot 10^{-3}$ г/м^2▪сут.
2) Изучение солестойкости покрытий показало лучшие результаты в случае использования композиций с компонентом А: в камере соляного тумана покрытия толщиной 50 мкм простояли: с компонентом А – 250 ч, с компонентом В – 200 ч.
3) Изучение гидрофобности покрытий показали сравнимые результаты на композициях с разными гидроксилсодержащими компонентами: значение поверхностной энергии пленок на основе композиции с компонентом А составило 37 мДж/м^2, с компонентом В – 39 мДж/м^2.

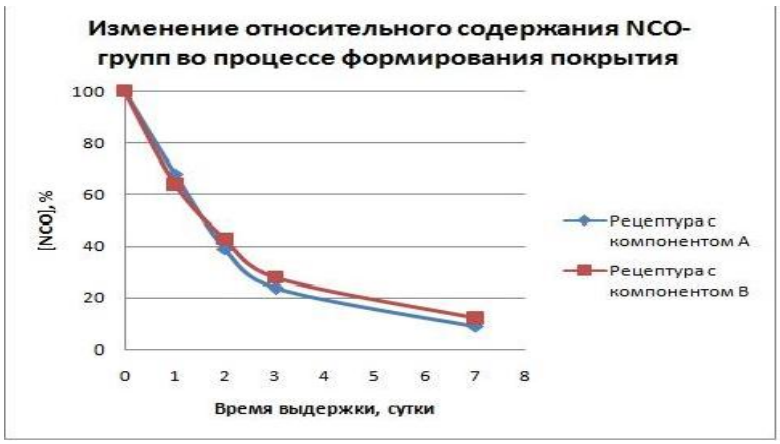


Рисунок 1 – Графическое представление изменения относительного содержания изоцианатных групп в пленках влагозащитного покрытия

Изучение покрытий на электрическую прочность и электрическое сопротивление в исходном состоянии, и после имитации длительного хранения, показало высокие диэлектрические характеристики покрытий (таблица 4).

Таблица 4 – Диэлектрические характеристики и электрическая прочность покрытий из композиций с различными гидроксилсодержащими олигомерами

	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом*см		Поверхностное электрическое сопротивление, Ом		Электрическая прочность, кВ/мм	
	Исходное состояние	После имитации длительного хранения	Исходное состояние	После имитации длительного хранения	Исходное состояние	После имитации длительного хранения
Компонент А	$4{,}14*10^{15}$	$7{,}5*10^{14}$	$1{,}39*10^{14}$	$2{,}5*10^{13}$	69	58
Компонент В	$3{,}24*10^{15}$	$6{,}9*10^{14}$	$1{,}39*10^{14}$	$2{,}9*10^{14}$	70	56

По результатам проведенных испытаний сделан вывод о целесообразности использования в качестве гидроксилсодержащего компонента уретановых композиций УФ-отверждения компонента А.

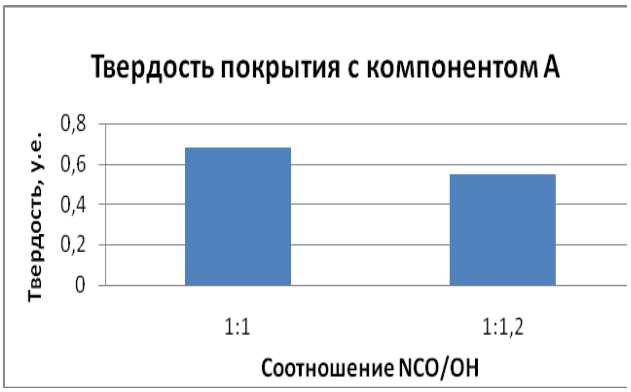
В третьем разделе третьей главы представлены результаты исследования влияния соотношения NCO/OH групп на защитные и физико-механические свойства покрытий на основе композиции с компонентом А.

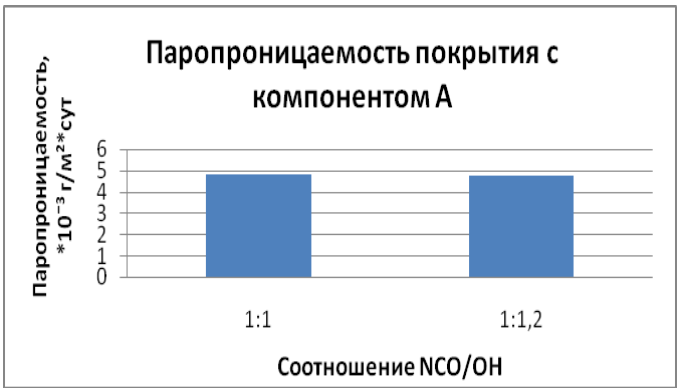
В традиционных полиуретановых покрытиях, сформированных без использования технологии УФ-отверждения, возможно получение покрытий с высокими физико-механическими характеристиками за достаточно короткое время в широком диапазоне соотношений функциональных NCO/OH групп: от 1:0,8 до 1:1,2.

Определение времени полного отверждения покрытий, полученных по технологии двойного УФ-отверждения, показали, что из композиций с 20% превышением гидроксилсодержащего олигомера в соотношении NCO/OH групп происходило более быстрое формирование покрытия (9 сут.), в то время как композиции с эквивалентным содержанием NCO/OH групп набирали свои физико-механические характеристики в течение 13 сут., а из композиций с 20% превышением изоцианатного компонента формирование покрытия с полным

набором свойств происходило за 16 сут., что технологически не оправдано. Для дальнейшего изучения были выбраны композиции с соотношением NCO/OH групп 1:1 и 1:1,2.

Одним из способов направленного воздействия на свойства получаемого покрытия является изменение количества гидроксилсодержащего олигомера в системе. При несоблюдении стехиометрического соотношения NCO/OH групп олигомеров (в сторону превышения содержания гидроксильных групп в системе) получаемое покрытие отличается большей эластичностью, но комплекс результирующих свойств покрытий при этом малоудовлетворителен: покрытие менее стойко к воздействию воды, растворителей и химикатов, обладает меньшей твердостью и большей гидрофильностью поверхности (рисунок 2).





а) б)

в)

Рисунок 2 – Влияние соотношения NCO/OH групп в УФ-полимерующейся уретановой композиции на: а) твердость; б) паропроницаемость; в) поверхностную энергию покрытия

Стойкость в камере соляного тумана покрытия на основе УФ-полимеризующейся двухкомпонентной уретановой композиции со стехиометрическим соотношением NCO/OH групп составляет 250 ч (в сравнении,

при соотношении NCO/OH групп 1:1,2 – 120 ч). К тому же, избыток гидроксилсодержащего компонента приводит к ухудшению диэлектрических характеристик: удельное объемное электрическое сопротивление падает до $1{,}11*10^{14}$ Ом*см, поверхностное электрическое сопротивление снижается до $8{,}72*10^{13}$ Ом, а электрическая прочность снижается с 69 до 20 кВ/мм.

По результатам проведенных испытаний сделан вывод о целесообразности использования при составлении рецептур двухкомпонентных уретановых композиций УФ-отверждения гидроксилсодержащих и изоцианатсодержащих олигомеров в стехиометрическом соотношении.

В четвертом разделе третьей главы представлены результаты исследования влияния винилалкоксисиланов на защитные и физико-механические и диэлектрические свойства покрытий на основе композиции с компонентом А со стехиометрическим соотношением NCO/OH групп.

УФ-отверждаемые уретановые композиции поддаются структурной модификации, которая заключается в изменении строения сетки полимера при введении соединений, встраивающихся в ее состав.

В результате проведенных исследований доказано, что введение винилалкоксисиланов влияет на время формирования готовых покрытий: при введении винилтриэтоксисилана в количестве до 2 масс.% происходит сокращение времени полного отверждения с 13 до 8 сут., но при дольшейшем увеличении концентрации модификатора (свыше 2 масс.%) происходит увеличение времени полного отверждения до 15 сут.

Введение в композицию модификатора винилтри(2-метоксиэтокси)силан в количестве до 2 масс.% также приводит к сокращению времени отверждения покрытия (с 13 до 10 сут.), а дальнейшее увеличение концентрации никак не влияет на время формирования покрытия (рисунок 3).

Выявлено, что введение винилтриалкоксисиланов в двухкомпонентную УФ-отвеждаемую композицию приводит к уменьшению твердости получаемого покрытия. При введении в композицию в количестве до 2 масс.% модификатора винилтри(2-метоксиэтокси)силан, твердость покрытия уменьшается с 0,68 до 0,53

у.е., а при дальнейшем увеличении концентрации модификатора твердость практически остается постоянной. Использование винилтриэтоксисилана также приводит к снижению твердости готовых покрытий, но в менее выраженном диапазоне значений (с 0,68 до 0,57 у.е.).

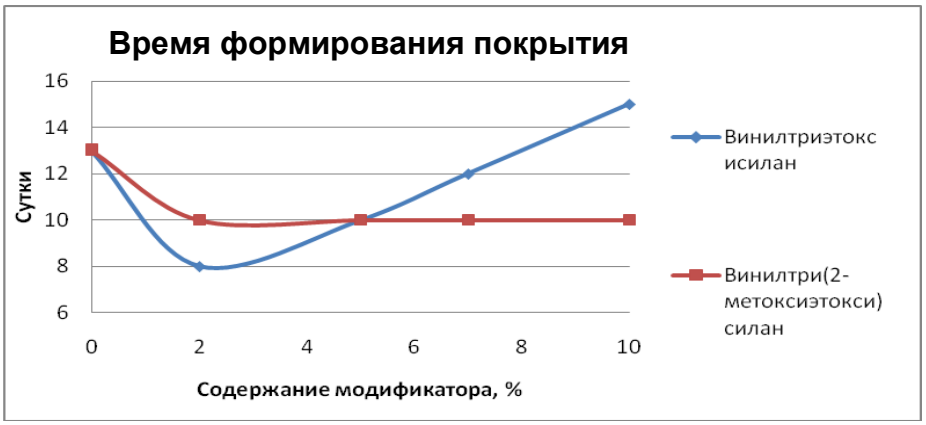
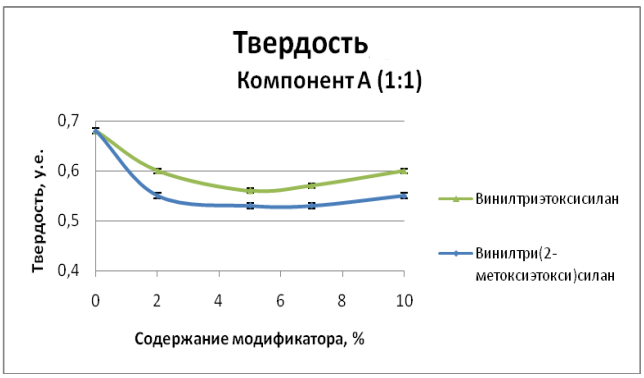


Рисунок 3 – Влияние кремнийорганических модификаторов на время формирования покрытия

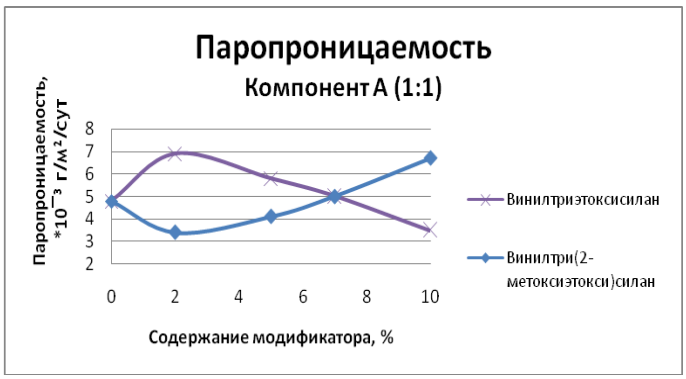
Выявлено, что введение винилтриалкоксисиланов в двухкомпонентную УФ-отвеждаемую композицию приводит к изменению паропроницаемости покрытий, при этом наблюдаются противоположные эффекты в зависимости от строения модификатора. Введение в композицию винилтри(2-метоксиэтокси)силана в количестве 2-5 масс.% позволяет получить покрытия с более низкой паропроницаемостью, в сравнении с исходной рецептурой, а дальнейшее увеличение концентрации приводит к увеличению паропроницаемости. Введение винилтриэтоксисилана в количестве до 5 масс.%, наоборот, приводит к увеличению паропроницаемости, а при содержании винилтриэтоксисилана свыше 5 масс.% паропроницаемость падает.

Исследование влияния вводимых модификаторов на гидрофобность покрытий, оцениваемую по значению поверхностной энергии, показало, что оно незначительно, поскольку значимых показателей изменения значений поверхностной энергии от количества вводимых модификаторов разного строения не наблюдается. Несущественное снижение значения поверхностной энергии пленок (на 5 мДж/м^2) показано в случае использования винилтри(2-метоксиэтокси)силана (рисунок 4).

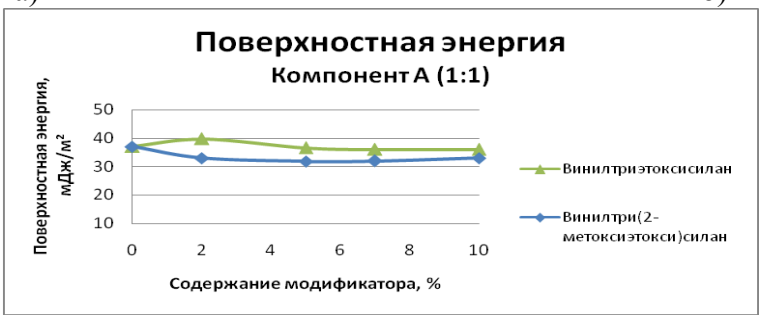
Исследование влияния винилалкоксисиланов на диэлектрические характеристики и электрическую прочность покрытий представлено в таблице 5.



а)



б)



в)

Рисунок 4 – Влияние винилалкоксисиланов на:

а) твердость; б) паропроницаемость; в) поверхностную энергию покрытий

Таблица 5 – Электрическое сопротивление и электрическая прочность покрытия на основе композиции с компонентом А со соотношением NCO/OH 1:1

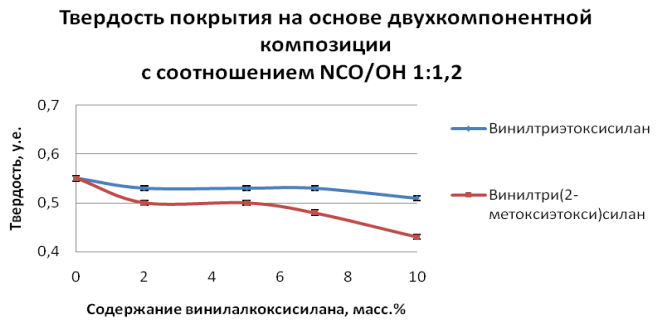
	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом*см		Поверхностное электрическое сопротивление, Ом		Электрическая прочность, кВ/мм	
Содержание модификатора	0%	2%	0%	2%	0%	2%
Винилтриэтоксисилан	$4{,}14*10^{15}$	$3{,}89*10^{15}$	$1{,}39*10^{14}$	$1{,}54*10^{14}$	69	63
Винилтри(2-метоксиэтокси)силан	$4{,}14*10^{15}$	$4{,}02*10^{15}$	$1{,}39*10^{14}$	$1{,}14*10^{14}$	69	61

Исследование влияния винилалкоксисиланов на солестйкость показали, что предпочтительным является использование винилтри(2-метоксиэтокси)силана в качестве модификатора двухкомпонентной уретановой УФ-полимеризующейся композиции: покрытия из композиции, содержащей 2 масс.% винилтриэтоксисилана, выдержали в камере соляного тумана 400 ч, покрытия из композиции с 2 масс.% винилтри(2-метоксиэтокси)силана – 500 ч.

В пятом разделе третьей главы представлены результаты исследования влияния винилалкоксисиланов на защитные и физико-механические и диэлектрические свойства покрытий на основе композиции с компонентом А со соотношением NCO/OH групп 1:1,2.

Введение в уретановую двухкомпонентную УФ-отвердаемую композицию с компонентом А, с соотношением NCO/OH групп 1:1,2 винилтриэтоксисилана приводит к незначительному снижению твердости (с 0,55 до 0,50 у.е.) в диапазоне концентраций 0-10 масс.%. В том же диапазоне концентраций винилтри(2-метоксиэтокси)силана твердость снижается более значимо (с 0,55 до 0,45 у.е.).

При содержании в исследуемой композиции винилтриэтоксисилана в количестве 0-5 масс.% паропроницаемость неизменна, и незначительно возрастает при увеличении концентрации модификатора свыше 7 масс.% . В случае использования винилтри(2-метоксиэтокси)силана наблюдается незначительное повышение паропроницаемости (рисунок 5).



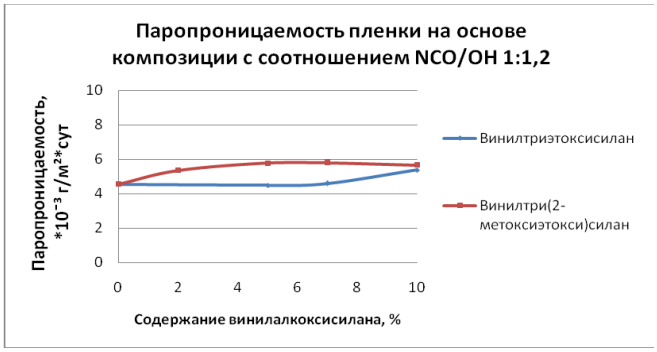


Рисунок 5 – Влияние винилалкоксисиланов на твердость и паропроницаемость покрытий

Изучение электрических характеристик показало существенное уменьшение электрической прочности с 69 кВ/мм (при стехиометрическом соотношении NCO/OH групп) до 20 кВ/мм (при соотношении NCO/OH групп 1:1,2). При этом, введение до 2 масс.% модификаторов-винилалкоксисиланов практически не повлияло на электрическую прочность (таблица 6).

Таблица 6 – Стойкость в камере соляного тумана покрытий толщиной 50 мкм, полученных из модифицированных виниалкоксисиланами композиций с компонентом А в соотношениях NCO/OH групп 1:1 и 1:1,2

Композиция с компонентом А	Стойкость в камере соляного тумана, час	
соотношение NCO/OH групп	1:1	1:1,2
Без модфикаторов	250	120
С винилтриэтоксисиланом (2 масс.%)	400	120
С винилтри(2-метоксиэтокси)силаном (2 масс.%)	500	120

В результате исследования выявлено, что наилучшими защитными и диэлектрическими характеристиками обладает покрытие, полученное из композиции с компонентом А в стехиометрическом соотношении NCO/OH групп, содержащее 2 масс.% винилтри(2-метоксиэтокси)силана.

В шестом разделе описана технология производства и применения двухкомпонентного лака «Акрокор УФ 2К». Основу лака изготавливают в скоростном диссольвере в соответствии с рецептурой (таблица 7).

Таблица 7 – Рецептура двухкомпонентного лака «Акрокор УФ 2К»

№	Название	Содержание, %
1	Laromer LR9000	88,7
2	2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропанон	7,0
3	2,4,6-триметил бензоилдифенилфосфиноксид	1,0
4	Смачиватель: силикон акрилат (Dow Corning 57 Additive)	1,2
5	Пеногаситель: органомодифицированный полисилоксан (Tego Airex 980)	0,1
6	Винилтри(2-метоксиэтокси)силан	2,0
	Основа	100
7	Отвердитель: Ненасыщенный сложный полиэфиракрилат (Bayer Desmolux 2733)	80

Изоцианатсодержащий олигомер Laromer LR9000 диспергируют с 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропаноном и 2,4,6-триметилбензоилдифенил-фосфиноксидом. После диспергирования компонентов в аппарат загружают пеногаситель, смачиватель и винилтри(2-метоксиэтокси)силан. Полученную смесь перемешивают в течение 30 мин.

Таблица 8 – Технические характеристики основы и отвердителя двухкомпонентного лака «Акрокор-УФ 2К»

Наименование показателя	Изоцианатный компонент (основа)	Полиольный компонент (отвердитель)
Динамическая вязкость по Brookfield RVDV-E, sp.2/50 rpm at 23C, mPa/s	1150 – 1350	17500 – 18400
Плотность, г/см^3	1,11 – 1,15	1,15 – 1,19
Внешний вид	Бесцветная жидкость	Бесцветная жидкость

Основу и отвердитель лака «Акрокор УФ 2К» тщательно перемешивают и наносят на сухую поверхность методом пневматического распыления при температуре 10-30ºС. Полученное покрытие должно соответствовать требованиям, представленным в таблице 9.

Таблица 9 – Технические характеристики двухкомпонентного лака УФ-отверждения

№ п/п	Наименование показателя	Метод испытания	Значения по НТД
1	2	3	4
1	Внешний вид	ГОСТ 29319-92	После отверждения должен образовывать однородную глянцевую без механических включений пленку
2	Адгезия, балл, не более	ГОСТ 15140 разд. 2	1
3	Прочность пленки при ударе по прибору У-1, см, не менее	ГОСТ 4765	40
4	Твердость пленки по ТМЛ-2124 метод А, у.е., не менее	ГОСТ 5233	0,45
5	Эластичность пленки при изгибе, мм, не более	ГОСТ 6806	1
6	Стойкость к воздействию 5% соляного тумана при толщине покрытия 50 мкм, ч, не менее	ГОСТ 20.57.406-81 Метод 215-3	500
7	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом*см, не менее	ГОСТ 50499-93	$1*10^{14}$
8	Диэлектрическая проницаемость, не более	ГОСТ 6433.4-71	4,5
9	Тангенс угла диэлектрических потерь, не более	ГОСТ 6433.4-71	0,03
10	Электрическая прочность, кВ/мм, не менее	ГОСТ 27427-87	60

В **заключении** сформулированы основные результаты работы:

1. На основании комплексного подхода, включающего теоретические и экспериментальные исследования, предложен и научно обоснован способ

улучшения защитных свойств покрытий, получаемых технологией УФ-отверждения, увеличения их стойкости к растворам солей и воде. Способ заключается в выборе олигомеров композиции на основе данных о количестве функциональных NCO/OH групп, вводимых в стехиометрическом соотношении, а также введении в композицию кремнийорганического модификатора винилтри(2-метоксиэтокси)силан.

2. Изучено интегральное влияние природы олигомеров с различными функциональными NCO/OH группами на защитные и физико-механические свойства покрытий на примере гидроксилсодержащих полиэфиракрилатов различных молекулярных масс и функциональностью по двойным связям и изоцианатсодержащего акрилата с функциональностью 2 по изоцианатным группам.
3. Выявлено влияние природы исходных олигомеров двухкомпонентной уретановой композиции УФ-отверждения на свойства получаемого покрытия. Доказано, что при использовании в качестве основы композиции изоцианатсодержащего акрилата с вязкостью 1,2 мПа▪с, функциональностью 2 по изоцианатным группам, с содержанием изоцианатных групп 15 масс.%, оптимальным гидроксилсодержащим олигомером является сложный полиэфиракрилат молекулярной массой 1500 г/моль с содержанием 1 масс.% гидроксильных групп и функциональностью 7,5 по двойным связям.
4. Показано влияние количества гидроксилсодержащего олигомера в композиции на свойства двухкомпонентных УФ-отверждаемых полиуретановых покрытий. В композициях двойного УФ-отверждения является неприемлемым использование в композиции избытка гидроксилсодержащего компонента, что приводит к уменьшению влагостойкости и потере диэлектрические характеристик покрытия. Составление двухкомпонентных УФ-отверждаемых уретановых композиций рационально осуществлять при соблюдении стехиометрического соотношения NCO/OH групп.

5. Установлено, что структурной модификацией УФ-отверждаемых уретановых композиций возможно получение покрытий с высокими защитными свойствами. Введение 2 масс.% винилтри(2-метоксиэтокси)силана в композицию позволяет сократить время формирования покрытия, уменьшить паропроницаемость, увеличить гидрофобность покрытий, увеличить стойкость в камере соляного тумана до 500 ч, без ухудшения диэлектрических характеристик.
6. Разработана научно-техническая документация на двухкомпонентный лак УФ-отверждения «Акрокор УФ 2К» и налажено его производство лака на ООО «НПФ «ИНМА».

По материалам диссертации публикованы следующие работы:

Статьи в изданиях, определенных перечнем ВАК

1. Казаченко, Н.Н. Влагозащитные покрытия на основе УФ-лаков двойного отверждения [Текст] / Н.Н. Казаченко, О.Э. Бабкин, Л.А. Бабкина, А.Г. Есеновский, С.В. Проскуряков // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2010. – № 12. – С. 24-27.

2. Бабкин, О.Э. Защитные покрытия двойного УФ-отверждения [Текст] / О.Э. Бабкин, Л.А. Бабкина, Н.Н. Казаченко, А.В. Арабей // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2014. – № 6. – С. 58-61.

Публикации в других изданиях:

3. Казаченко, Н.Н. Влагозащита для плат [Текст] / Н.Н. Казаченко, О.Э. Бабкин, Л.А. Бабкина // Наука и современность-2011: сборник материалов XIII Международной научно-практической конференции: в 3-х частях. – Новосибирск: изд-во НГТУ, 2011. – С. 88-93.

4. Казаченко, Н.Н. Полиуретановые покрытия УФ-отверждения [Текст] / Н.Н. Казаченко, О.Э. Бабкин, Л.А. Бабкина, А.В. Арабей // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Прошлое – настоящее – будущее Санкт-Петербургского Государственного Университета Кино и Телевидения». 29-30 октября 2013 г. – СПб.: СПбГУКиТ, 2013. – С. 86-90.

5. Казаченко, Н.Н. Защитные покрытия печатных плат [Текст] / Н.Н. Казаченко, О.Э. Бабкин, Л.А. Бабкина, А.В. Арабей // Материалы научной конференции студентов и аспирантов «Молодые ученые - для яркого будущего страны». 28-29 ноября 2013 г. – СПб.: СПбГУКиТ, 2013. – С. 68-72.

6. Казаченко, Н.Н. Функциональные полиуретановые покрытия УФ-отверждения [Текст] / Н.Н. Казаченко, О.Э. Бабкин // Материалы международной научной конференции и X Всероссийской олимпиады молодых ученых «Композиционные и наноструктурные материалы». 11-14 мая 2014 г. – СПб.: СПГУТД, 2014. – С.91.

7. Казаченко, Н.Н. Функциональные покрытия, получаемые по технологии двойного УФ-отверждения [Текст] / Н.Н. Казаченко, О.Э. Бабкин, Л.А. Бабкина // Материалы международной научно-технической конференции «Наукоемкие технологии функциональных материалов». 18-20 июня 2014 г. – СПб.: СПбГУКиТ, 2014. – С. 72-73.

8. Бабкин, О.Э. Защитные УФ-отверждаемые покрытия [Текст] / О.Э. Бабкин, Л.А. Бабкина, Н.Н. Казаченко // Материалы межвузовской научно-практической конференции «Наукоемкие технологии», 20 марта 2014г. – СПб.: СПбГУКиТ, 2014. – С. 102-106.

9. Бабкин, О.Э. Защитные двухкомпонентные покрытия УФ-отверждения [Текст] / О.Э. Бабкин, Л.А. Бабкина, Н.Н. Казаченко // Промышленные покрытия. – 2014. № 9-10. – С. 70-73.