Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения»
Кафедра кинофотоматериалов и регистрирующих систем

На правах рукописи

Казаченко Наталья Николаевна

Двухкомпонентные полиуретановые покрытия УФ-отверждения для влагозащиты плат

05.17.06. – Технология и переработка полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор О. Э. Бабкин

Санкт-Петербург – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение……...4
1 Литературный обзор……9
1.1 Существующие влагостойкие покрытия……..9
1.1.1 Полиакриловые……..……9
1.1.2 Эпоксидные……10
1.1.3 Полиуретановые……12
1.1.4 Кремнийорганические……15
1.1.5 Париленовые……...16
1.1.6 Многополимерные системы……..19
1.2 Получение покрытий с помощью УФ-отверждения……20
1.2.1 Полимеризующиеся пленкообразователи……..23
1.2.1.1 Эпоксиакрилаты……24
1.2.1.2 Сложные полиэфирные акрилаты……....25
1.2.1.3 Простые полиэфирные акрилаты……25
1.2.1.4 Уретановые акрилаты……....26
1.2.2 Активные разбавители……..27
1.2.3 Фотоинициаторы…….....28
1.3 Системы двойного отверждения……30
1.4 Регулирование электрических свойств полимерных материалов……...32
1.5 Силаны в полимерных покрытиях……..36
2 Объекты и методы исследования……..42
2.1 Характеристика исходного сырья, материалов и полупродуктов……...42
2.2 Получение композиций и пленок на их основе для исследования……43
2.3 Методы исследования……..45
2.3.1 Определение реактивности получаемых покрытий……...46
2.3.2 Определение паропроницаемости полимерных пленок по методике Рег. № 1-2006……47
2.3.3 Определение поверхностной энергии по краевому углу смачивания…..49
3 Экспериментальная часть……..51

3.1 Изучение покрытий на основе полиуретановой двухкомпонентной фотополимерной композиции с различными алифатическими уретанакрилатами компонентами…… 51
3.2 Изучение покрытий на основе полиуретановой двухкомпонентной фотополимерной композиции с различными гидроксилсодержащими компонентами…… 53
3.3 Изучение влияния соотношения изоцианатных и гидроксильных групп на защитные и диэлектрические свойства покрытий……. 63
3.4 Изучение влияния винилтриалкоксисиланов на защитные и диэлектрические свойства покрытий на основе двухкомпонентной композиции с стехиометрическим соотношением NCO/OH групп …….. 67
3.5 Изучение влияния винилтриалкоксисиланов на защитные и диэлектрические свойства покрытий на основе двухкомпонентной композиции с соотношением NCO/OH групп 1:1,2……. 73
3.6 Технология производства двухкомпонентного лака УФ-отверждения «Акрокор УФ 2К»……78
Заключение……80
Список использованной литературы……...82
Приложения 1……90
Приложения 2……95

ВВЕДЕНИЕ

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».

Методология и методы исследования

Методологической основой диссертационной работы явились научные труды российских и зарубежных специалистов в области технологии УФ-отверждения и технологий создания функциональных материалов.

При решении в диссертационной работе поставленных задач были использованы следующие методы исследования:

- визуальная оценка состояния получаемых покрытий;
- определение реактивности получаемых покрытий;
- определение паропроницаемости полимерных пленок;
- определение поверхностной энергии по краевому углу смачивания;
- определение твердости покрытия;
- определение адгезионной прочности методом параллельных надрезов;
- определение стойкости покрытия в камере соляного тумана.

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.

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

По главам диссертации опубликовано 9 печатных работ: две статьи в рецензируемых и рекомендованных ВАК журналах, три статьи в сборниках материалов международных научно-практических конференций, одна статья в сборнике материалов всероссийской научно-практической конференции, одна статья в сборнике материалов межвузовской научно-практической конференции, одна статья в сборнике материалов научной конференции «Молодые ученые для яркого будущего страны», одна статья в научно-техническом журнале «Промышленные покрытия».

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка цитируемой литературы (85 наименований) и приложений. Диссертация содержит 95 страниц текста, 25 рисунков и 31 таблицу.

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.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Существующие влагостойкие покрытия

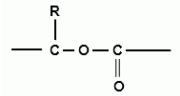
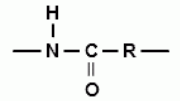
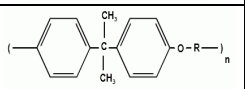
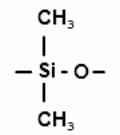
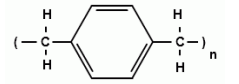
Существует пять основных классов полимеров, которые можно использовать для влагозащиты печатных узлов:

- полиакриловые,
- эпоксидные,
- полиуретановые,
- кремнийорганические,
- париленовые,

а также их сочетания [1].

Сравнительная характеристика базовых полимеров приведена в таблице 1.

Таблица 1 – Сравнение свойств базовых полимеров

Полимер	Фрагменты структуры	Модуль упругости	Устойчивость к растворителям	Адгезия	Ремонтопри-годность	Максимальная температура применения, ^{0}C
Полиакрилат		Высокий	Отличная	Хорошая	Трудная	125
Полиуретан		Высокий	Хорошая	Хорошая	Трудная	125
Эпоксидная смола		Высокий	Отличная	Хорошая	Трудная	150
Силикон		Низкий	Средняя	Хорошая	Легкая	175
Поли-пара-ксилены		Высокий	Отличная	Хорошая	Трудная	150

1.1.1 Полиакриловые (AR)

Существуют два типа полиакриловых лаков:

1) лаки на основе реактопластов;

2) лаки на основе термопластов.

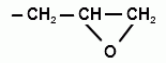
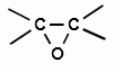
Для этих двух типов лаков характерно наличие функциональных группировок –$CH_2CH(COOR)$– в полимерной цепи пленкообразователя. Их

различие – в структуре полимеров. При полимеризации реактопластов происходит необратимая реакция, заключающаяся в образовании сетчатой структуры, с молекулярной массой, близкой к бесконечности. Термопласты способны многократно переходить в вязкотекучее состояние при нагревании и в стеклообразное – при охлаждении. Различия в структуре обуславливают различия в свойствах акриловых полимеров и в свойствах покрытий на их основе.

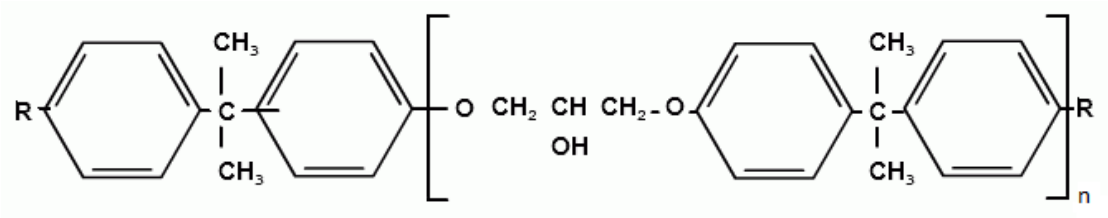
Термопласты удобны в применении, из них можно получать покрытия естественной сушки. Покрытия, сформированные из композиций на основе акриловых полимеров и сополимеров, характеризуются высокой атмосферостойкостью и светостойкостью; эластичны, стойки к удару, обладают высокой адгезией; сохраняют растворимость в органических растворителях, легко удаляются нагреванием до 150 ^{0}C ; ремонтопригодны; но при этом имеют более низкий уровень физико-механических свойств, в отличие от покрытий. сформированных из реактопластов.

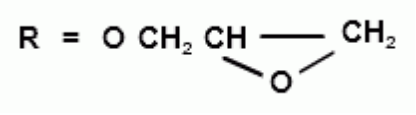
Термореактивные пленкообразователи получают при сополимеризации акрилатов или метакрилатов с акриловыми мономерами, содержащими функциональные группы (гидроксильные, карбоксильные, амидные) и виниловым мономером, например, стиролом [2]. В таблице 1 приведены некоторые свойства акриловых полимеров, используемых для создания влагозащитных покрытий (зарубежный опыт). В России полиакриловые лаки пока не получили широкого распространения, и используются, в основном, для получения покрытий на металлических поверхностях.

1.1.2 Эпоксидные (ER)

Покрытия на основе эпоксидных смол получили широкое применение в технике. Эпоксидные смолы – олигомеры, которые содержат в молекуле одну или более глицидиловых  или эпоксидных  групп, которые под действием отвердителей превращаются в сшитые (сетчатые) полимеры. Чаще всего используются эпоксидные смолы на основе 2,2-ди(4-

гидроксифенил)пропана (дифенилолпропана, диана, бисфенола А) – так называемые диановые эпоксидные смолы общей формулы:



где  .

Чтобы получить покрытия с улучшенными эксплуатационными характеристиками, диановые смолы подвергают модификации жирными кислотами растительных масел или введением специальных сшивающих добавок.

В процессе формирования покрытия обычно происходят значительные объемные усадки и возникновение усадочных напряжений. Эпоксидные смолы обладают минимальной химической усадкой (3-6 %), что позволяет широко использовать их в заливочных компаундах, а также в качестве полимерной основы влагозащитных покрытий. Покрытия на основе эпоксидных смол обладают хорошей адгезией, высокими твердостью, химической стойкостью и электроизоляционными свойствами.

Для отверждения эпоксидных смол используют химические соединения, функциональные группы которых способны реагировать с эпоксидными или гидроксильными группами смолы с образованием полимеров пространственного строения (амины, многоосновные кислоты и их ангидриды, полиамиды, изоцианаты, фенолоформальдегидные смолы и др.). Для получения влагозащитных покрытий чаще всего используют отвердители аминного типа. Активность эпоксидной смолы при ее отверждении аминами характеризуется эпоксидным числом (количеством кислоты (Hhal) в молях, необходимое для гидрогалогенирования α-эпоксидных групп, содержащихся в 100 г продукта), которое для эпоксидных смол варьируется от 0,02 до 0,5.

Наибольшее распространение на отечественном рынке получил отвердитель, представляющий собой 50% раствор гексаметилендиамина в этиловом спирте (выпускается под названием «Отвердитель № 1»). Например, Отвердитель № 1 используется во влагозащитном лаке ЭП-730 (ГОСТ 20824-81). К его недостаткам относятся высокая токсичность и раздражающее действие на кожные покровы.

При разработке рецептурного соотношения основы и отвердителя эпоксидных лакокрасочных материалов следует учитывать, что недостаток, так же как и избыток отвердителя по отношению к эпоксидной смоле, приводят к ухудшению качества получаемого покрытия.

В российской промышленности для влагозащиты печатных узлов используют еще один эпоксидный лак – ЭП-9114 (ТУ 6-21-3-89), несущественно отличающийся от ЭП-730 по техническим характеристикам. Его достоинством является высокое содержание нелетучих компонентов (~85 %), что позволяет получать покрытия толщиной более 70 мкм при однослойном нанесении. В качестве отвердителя в этом лаке используется аддукт аминного типа «ИМЭП-1».

Использование для влагозащиты печатного монтажа лакокрасочных материалов с повышенным сухим остатком приводит к появлению «пузырьковой сыпи». Чтобы избежать появления этого дефекта в работе [3] предложено дополнительно разбавлять лак, который используется для нанесения первого слоя. Такой вывод входит в явное противоречие с использованием для влагозащиты лакокрасочных материалов с повышенным сухим остатком. Двухслойное или многослойное покрытие эффективнее однослойного той же толщины, поскольку часть пор первого слоя перекрывается при нанесении второго слоя и так далее [4].

1.1.3 Полиуретановые (UR)

Полиуретаны – гетероцепные полимеры, содержащие незамещенные и/или замещенные уретановые группы –N(R)−C(O)O−, где R = H, алкил, арил или ацил. Традиционный способ синтеза полиуретанов заключается во взаимодействии

соединений, содержащих изоцианатные группы, с би- и полифункциональными гидроксилсодержащими соединениями [5]:

$$n\ OCN{-}R{-}NCO + n\ HO{-}R_1{-}OH \rightarrow [\ {-}R{-}NHC(O)OR_1{-}]_n.$$

При эквимолярном соотношении двух бифункциональных исходных компонентов образуются линейные полимеры, в других случаях получаются сетчатые полимеры. В лаковых покрытиях реализуются преимущественно сетчатые полиуретаны.

В настоящее время существуют разнообразные полиуретатавые лакокрасочные покрытия, которые сочетают декоративные свойства с износостойкостью, оптимальными физико-механическими показателями и простотой применения. Кроме традиционных двухкомпонентных ароматических и алифатических материалов, в настоящее время разработаны одноупаковочные системы, способные отверждаться различными способами. В однокомпонентных полиуретановых лакокрасочных материалах пленкообразователями являются изоцианатсодержащие (NCO-функциональные) преполимеры, которые до и после нанесения ЛКМ реагируют с влагой воздуха с образованием полимочевины. Недостатком изоцианатов является их высокая токсичность, которую можно снизить блокированием реакционноспособных групп. Блокированные (скрытые) изоцианаты, как правило, представляют собой продукты взаимодействия изоцианатов с соединениями, содержащими активный водород (фенолы, спирты, е-капролактам, др.). Блокированные полиизоцианаты можно использовать в составе однокомпонентных материалов горячей сушки: взаимодействие полиола и отвердителя начинается при температуре выше 100°С и протекает с выделением блокирующего агента. Использование блокированных изоцианатов позволяет реализовать одноупаковочные полиуретановые лаки, которые при комнатной температуре обладают практически неограниченной жизнеспособностью. Недостатком подобных систем является их способность отверждаться только при излишне высоких для печатных узлов температурах, поэтому чаще всего лаки на основе блокированных изоцианатов используют для эмалирования медных проводов [6].

Для получения лакокрасочного покрытия также применяются термопластичные полиуретановые смолы, которые не содержат функциональных групп. Такие системы отверждаются за счет испарения растворителя, в качестве которого применяют органические соединения или воду. Водные полиуретановые дисперсии более предпочтительны из-за их безопасности для окружающей среды.

Физико-механические свойства и химическая стойкость полиуретановых покрытий обусловлены химической структурой трехмерного полимера, образующегося в процессе отверждения: возникающие уретановые и мочевинные связи стабильны при воздействии УФ-излучения, водных растворов кислот и щелочей. При правильном выборе полиола и изоцианата образующиеся полиуретановые покрытия обладают хорошей химстойкостью к действию многих веществ и могут быть использованы для эксплуатации на открытом воздухе.

Существуют и другие лакокрасочные материалы, позволяющие достичь столь же хорошей или лучшей химической стойкости, но ни один класс гетероцепных полимеров не проявляет такого многообразия свойств, как полиуретаны. Покрытия, получаемые на основе полиуретановых лакокрасочных материалов, обладают наиболее полным комплексом защитных и декоративных характеристик. Предположительно это вызвано способностью уретановой групп – HNCOO– образовывать межмолекулярные водородные связи, которые разрушаются при растяжении, обеспечивая эластичность покрытия, и восстанавливаются при релаксации, поддерживая высокую плотность сшивки.

Полиуретановые покрытия атмосферостойки, стойки к воздействию воды и растворителей, характеризуются низкой газопроницаемостью и высокими диэлектрическими характеристиками. Покрытия на основе полиуретанов обладают очень хорошей адгезией к металлическим и неметаллическим поверхностям, характеризуются высокими физико-механическими показателями, в частности, очень высокой устойчивостью к истиранию.

Изоцианаты – высоко реакционноспособные, но токсичные соединения. В отечественной промышленности чаще всего используются 2,4-толуилендиизоцианат (продукт 102Т) и диэтиленгликольуретан (ДГУ),

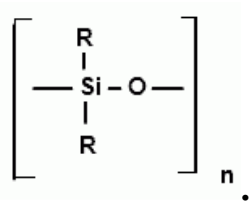
получаемый в результате взаимодействия диэтиленгликоля с 2,4-толуилендиизоцианатом. Диэтиленгликольуретан из-за большей молекулярной массы менее летуч, как следствие, менее токсичен.

Благодаря высокой реакционной способности, изоцианатные группы могут реагировать с любыми соединениями, содержащими активный водород, включая воду, с образованием одноупаковочных систем, содержащих форполимер с изоцианатными группами. Отверждение таких систем происходит при температуре 20-60°С в результате взаимодействия изоцианатных групп форполимера с влагой воздуха с образованием полиуретанмочевины [7].

Одноупаковочные полиуретановые влагозащитные лаки (HumiSeal 1A33, HumiSeal l A68, HumiSeal 1 A20) в настоящее время используются за рубежом для влагозащиты печатных узлов в военной технике, в авиации, в промышленной электронике [8]. Следует иметь в виду, что максимальный уровень физико-механических, а, следовательно, и защитных свойств таких покрытий достигается в отдаленном будущем (от 7 до 30 дней). Чтобы приблизить это будущее используют кратковременный нагрев печатных узлов до температуры +85 ^{0}С.

1.1.4 Кремнийорганические (SR)

Кремнийорганические полимеры (силиконы), как это следует из их названия, выделяются из общего ряда своей элементорганической природой. В качестве пленкообразователей используются преимущественно олигоорганосилоксаны с молекулярной массой от 1000 до 2000:



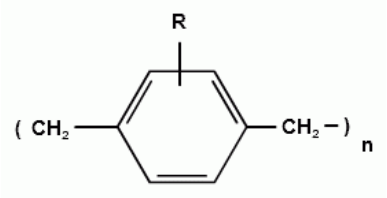
Оптимальные свойства покрытий достигаются, когда в молекулах в качестве заместителей R присутствуют одновременно и метильные, и фенильные группы. Многие олигоорганосилоксаны содержат концевые гидроксильные

группы, следствием чего является возможность их отверждения влагой воздуха или другими реакционноспособными соединениями.

Покрытия на основе кремнийорганических полимеров характеризуются очень высокой термостойкостью (немодифицированные – до 400 °С, модифицированные – до 220-250 ^{0}С), хорошей свето- и атмосферостойкостью, высокой гидрофобностью и отличными электроизоляционными свойствами [9]. Для улучшения физико-механических свойств, снижения температуры и ускорения отверждения кремнийорганические покрытия можно модифицировать другими пленкообразователями (алкидными, эпоксидными, полиакрилатами, поливинилбутиралем и др.).

1.1.5 Париленовые (XY)

Полипараксилилены – линейные полимеры общей формулы:



Промышленное значение имеют: полипараксилилен (парилен N), полимонохлорпараксилилен (парилен С), полидихлорпараксилилен (парилен D), для которых R−H, C1 и 2C1 соответственно [10]. Полипараксилиленовые (париленовые) покрытия в различных модификациях впервые использовала фирма Union Carbide (США). В настоящее время такие покрытия используются в различных областях техники, и в первую очередь в радиоэлектронной аппаратуре аэрокосмического назначения и военной технике.

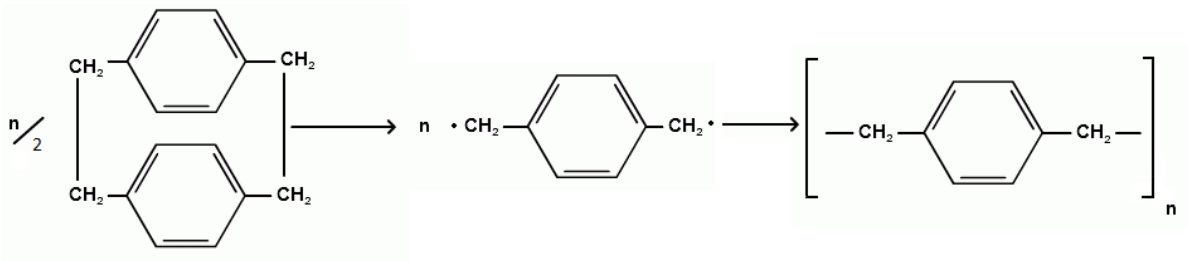
Париленовые покрытия выделяются своими уникальными свойствами. Способ получения париленов основан на вакуумной пиролитической полимеризации. Технология нанесения покрытия включает три основные стадии [2]:

1. Возгонка в вакууме димера (дипараксилилена) при температуре 150 ^{0}С и остаточном давлении порядка 1 мм.рт.ст.

2. Термическое разложение (пиролиз) параксилилена с образованием двух бирадикалов. При остаточном давлении 0,5 мм.рт.ст. и температуре 680 °С.

3. Осаждение бирадикалов на холодной поверхности печатного узла с одновременной полимеризацией. Осаждение происходит в условиях еще более глубокого вакуума (0,1 мм.рт.ст.), при нормальной температуре.

Схематично получение париленов (на примере парилена N) можно изобразить следующим образом:



Регулирование температуры печатного узла и скорости подачи мономера дает возможность влиять на свойства получаемого покрытия. Свойства париленовых покрытий представлены в таблице 2.

Париленовые покрытия отличаются низким уровнем водопоглощения, низкой паропроницаемостью, хорошими электроизоляционными свойствами. Париленовые покрытия толщиной 6-40 мкм по защитным свойствам соответствуют лаковым покрытиям толщиной 50-125 мкм [9].

Благодаря тому, что осаждение покрытия происходит из газовой фазы, в нем отсутствуют заторможенные внутренние напряжения, поэтому париленовое покрытие характеризуется постоянством толщины по всей покрываемой поверхности, включая углы, и не содержит сквозных пор.

Хорошая адгезия к подложке – одно из обязательных требований к полимерным покрытиям, используемым для влагозащиты печатного монтажа. Известно, что функциональные группы снижают адгезию полимеров в следующей последовательности: COOH, OH, COONH2, …, C1, …, H [4]. Например, присутствие хлора в молекулах парилена D, обеспечивает ему лучшую адгезию к подложке, чем парилена N.

Чтобы обеспечить достаточный уровень адгезии парилена N, используют подслой праймера, чаще всего – силаны, которые наносят двумя методами: либо из растворов, либо из газовой фазы непосредственно перед конденсацией парилена.

Таблица 2 – Свойства париленовых покрытий

Показатели	Значения	
	Парилен N	Парилен D
1	2	3
Диэлектрическая проницаемость при 60 Гц	2,65	3,15
Электрическая прочность, В/м	$2,6 * 10^8$	$1,45 * 10^8$
Удельное объемное сопротивление в нормальных условиях, Ом*м	10^{15}	$8 * 10^{14}$
Тангенс угла диэлектрических потерь при 60 Гц	0,0002	0,02
Температура плавления, ^{0}С	400	310 – 330
Температура стеклования, ^{0}С	60 – 70	110
Предел прочности при растяжении, Мпа	63	42
Относительное удлинение при разрыве, %	30 – 200	200
Водопоглощение за 24 часа, %	0,01	0,06
Влагопроницаемость, г/(см^2*ч)	0,3	-

По одной из отечественных технологий [3] изделие в течение 10 мин выдерживают в 0,1% растворе АГМ-9 (γ-аминопропилтриметоксисилан) в толуоле. Затем сушат при нормальной температуре в течение 30 мин., подвергают термообработке при 100-120 °С в течение 30 мин и наносят на него покрытие. Адгезия покрытия по такому подслою увеличивается с 3-4 баллов до 1- 2 баллов. Эта технология не исключает вероятность остатков несвязанного (свободного) γ-аминопропилтриметоксисилана между поверхностью печатной платы и париленовым покрытием. Довольно высокая для печатных узлов температура термообработки, судя по результатам испытаний, гарантирует образование прочной химической связи между праймером и поверхностью печатного узла. Высокая температура термообработки гарантирует еще и удаление растворителя (толуола), но не гарантирует удаление высококипящего несвязанного γ-аминопропилтриметоксисилана.

Г-аминопропилтриметоксисилан – полярное, водорастворимое соединение. Наличие такого соединения между покрытием и подложкой печатной платы

может привести к снижению уровня сопротивления изоляции в цепях печатных узлов в условиях воздействия влаги. Париленовое покрытие химически инертно, и в отличие от эпоксидной смолы не имеет реакционноспособных гидроксильных групп, способных химически связать свободный у-аминопропилтриметоксисилан. Возможно, этим объясняются неудачные попытки реализовать технологию нанесения париленовых покрытий с использованием отечественных материалов.

Для технологии [3] требуется введение дополнительных операций для удаления избытка γ-аминопропилтриметоксисилана: отмывка печатного узла в растворителе и сушка.

Перспективным направлением является использование париленовых покрытий в качестве межслойной изоляции в производстве изделий микроэлектроники. Термостабильность тетразамещенного политетрафторпара-ксилилена составляет 450 ^{0}C, а технология его нанесения аналогична применяемым в производстве чипов твердотельным технологиям. За рубежом такой полимер известен под торговой маркой Parylene AF-4 [10].

1.1.6 Многополимерные системы

За рубежом находят применение полимерные влагозащитные покрытия, включающие несколько различных по своей природе полимеров: акриловые и уретановые, акриловые и силиконовые и др.[11]. Связь между этими полимерами может быть и химической, и топологической благодаря образованию взаимопроникающих полимерных сеток [12].

Использование акрилатов в «многополимерных» системах – не случайность, а осознанная закономерность. Развитие техники идет в направлении создания новых материалов, свободных от растворителей и отверждающихся значительно быстрее, чем традиционные материалы. Свидетельство этого – массовое использование в технологии изготовления печатных плат защитных полимерных масок. Использование акрилатов позволяет легко реализовать «сверхбыструю» технологию отверждения покрытий под действием ультрафиолетового света. В

некоторых случаях использование акрилатов позволяет получить еще и сверхэффект. Так влагозащитные покрытия типа acrylic/silicone практически не уступают по термостойкости покрытиям на основе «чистых» кремнийорганических полимеров. Другие модификаторы значительно снижают термостойкость кремнийорганических покрытий.

Типичным «многополимерным» покрытием является отечественный эпоксидно-уретановый лак УР-231 ТУ 6-21-14-90 [12], широко распространенный в производстве военной техники. В композиции лака УР-231 присутствуют фрагменты структуры, характерные для трех классов полимеров: алкидных и эпоксидных смол и полиуретанов. Поставку двухкомпонентного лака составляет раствор алкидно-эпоксидной смолы Э-30 (модифицированная жирными кислотами растительного масла диановая смола) и отвердитель (70% раствор диэтиленгликольуретана в циклогексаноне). При отверждении эпоксидной смолы диэтиленгликольуретаном происходит взаимодействие изоцианатных групп и гидроксильных групп смолы с образованием полиуретановых связей.

В настоящее время изготавливается две модификации лака: лак УР-231 и лак УР-231Л [13]. Лак УР-231 изготавливается с использованием смеси тунгового и льняного масел (50:50), лак УР-231Л изготавливается только из льняного масла. По техническим характеристикам лак УР-231 является предпочтительным.

Для замены этиленгликольуретана была проведена разработка отвердителя АТ-1 [14], который не содержит токсичного и высококипящего циклогексанона, более технологичен в производственных условиях, однако широкого распространения отвердитель АТ-1 не получил.

1.2 Получение покрытий с помощью УФ-отверждения

Получение покрытий способом УФ-отверждения получил промышленное развитие в конце 60-х годов прошлого века и в настоящее время является одним из наиболее перспективных. В течение многих лет наблюдался рост производства радиационно-отверждаемых лакокрасочных покрытий, превышающий общий

уровень роста, так как они вытеснили менее производительные или менее экологически безопасные технологии [15,16].

ЛКМ УФ-отверждения обладают следующими преимуществами перед другими типами материалов [17]:

1) быстрая скорость отверждения (0,01-0,5 с) и формирования покрытия с максимальными защитными и декоративными свойствами;
2) установки УФ-отверждения более компактны по сравнению с оборудованием для термического отверждения
3) ЛКМ УФ-отверждения не содержат растворителей (содержание нелетучих веществ – 100%).

Также из достоинств покрытий УФ-отверждения можно отметить:

4) отсутствие времени жизни
5) возможность переработки
6) низкие затраты энергии
7) хорошая химическая стойкость и механические свойства отвержденных покрытий

К недостаткам относятся:

1) усадка при отверждении может вызвать проблемы с адгезией (к металлу, пластику)
2) трудность отверждения сложных форм
3) отсутствие или плохое отверждение в теневых участках
4) высокие инвестиции в оборудование
5) активные разбавители обладают раздражающим действием

Для УФ-отверждаемых систем используют следующие сырьевые компоненты:

1. Связующее/олигомер: обеспечивает необходимые свойства пленки, такие как стойкость к царапанию, абразивная стойкость, атмосферостойкость и др.
2. Реактивный разбавитель: реактивные разбавители представляют собой низковязкие акрилаты, используемые в основном для уменьшения

вязкости. Функциональность и концентрация двойных связей реактивных разбавителей также оказывает влияние на свойства отвержденной лакокрасочной пленки

3. Фотоинициатор: поглощает УФ-излучение, распадается на радикалы и инициирует радикальную полимеризацию
4. Добавки/наполнители: например для улучшения растекания, деаэрации, блеска, атмосферостойкости и т.д. [18,19].
5. Пигменты [20, 21].

Большинство УФ-отверждаемых лакокрасочных покрытий основано на химии акрилатов и сшиваются за счет радикальной полимеризации. При УФ-инициируемой радикальной полимеризации жидкая система пленкообразователь – мономер практически мгновенно превращается в твердую (сшитую) пленку покрытия [21,22]. Полимеризация инициируется радикалами, которые образуются фотоинициаторами [23, 24].

Наиболее высокой адгезионной прочностью обладают покрытия из мономерных и олигомерных пленкообразователей, превращаемые в полимерное (трехмерное) состояние непосредственно на подложке.

В таблице 3 приведены некоторые характеристики изучаемых пленкообразователей [25]. В зависимости от типа этих основных веществ различают эпоксиакрилаты, сложные полиэфирные акрилаты, простые полиэфирные акрилаты и уретановые акрилаты [26].

Пленкообразователи отличаются по химической структуре и числу двойных связей (функциональностью) в молекуле. Чем выше функциональность и чем более доступны двойные связи для реакции со следующей молекулой, тем быстрее может проходить полимеризация [16].

Таблица 3 - Физико-химические свойства акриловых пленкообразователей

№	Хим. Название	Олигомеры	ММ, г/моль	Функциональность	η, Па·с	Твердость	Эластичность	Реакционная способность	Хим. Стойкость	Адгезия
Уретан акрилаты										
1	Ароматич. Уретановый акрилат	Photomer 6611F	1000	2	13	■■	■■■■	■■	■■	■■■■
		Photomer 6619F	1000	6	138	■■■■	■	■■■■	■■■■	■
2	Алифатич. Уретановый акрилат	Desmolux U200	2000	3,9	7,0	■■	■■■■	■■	■■	■■■■
		Desmolux U100	1100	3	8,0	■■	■■■■	■■	■■	■■■■
		Desmolux LS 2265	650	3,4	8,0	■■	■■■■	■■	■■	■■■■
3	Ароматич. Уретановый акрилат в ГДДА	Photomer 6613F	2000	3	40	■■■	■■	■■■	■■■	■■■
Эпоксиакрилаты										
4	Бисфенол –А эпоксиакрилат разбавленный ТПГДА	Photomer 3016-25R	500	2	12,0	■■	■■	■■■■	■■■	■■
5	Эпокси-акриловый олигомер	Ebecryl 3300	550	2	1,1	■■■	■■	■■■■	■■	■■■
6	Эпоксиэфир акрилат	Desmolux VP LS 2266	700	3,5	8,0	-	15 Н/мм²	35 м/мин (5%) 20 м/мин (2,5%)	■■■	-
Акрилаты										
7	Кислотно-функциональный акрилат	Photomer 4173F	-	-	4,0	-	-	-	-	-
Акрилаты сложных полиэфиров										
8	Модифицированный полиэфир	Photomer 5960F	600	2,5	90	■■■	■■	■■	■■	■■
		Photomer 5662F	900	4	3000	■■	■■■	■■■■	■■	■■■
		Laromer LR 8996	480	2,9	0,05 - 0,09	■■	■■	■■■	■■■	-
9	Тетраакрилат сложного полиэфира	Photomer 5429F	1000	4	250	■■■	■■	■■■	■■■	■■
10	Полиэфир акрилат	Laromer LR 9004	1100	2,6	20-50	■■	■■■	■■■	■■■	-
		Laromer PE 9024V	1100	2,6	10-30	■■	■■■	■■■	■■■	-

1.2.1 Полимеризующиеся пленкообразователи

Важнейшей частью отверждаемых покрытий является пленкообразователь. Это пленкообразующее вещество, содержащее встроенные –С=С– двойные связи. Наличие этих связей определяет такие основные свойства пленки, как устойчивость к истиранию, химическая стойкость, эластичность, твердость,

прочность при изгибе и растяжении. Молекулярный вес пленкообразующих составляет от 500 до 2500 г/моль. Дальнейшее увеличение молекулярной массы приводит к увеличению вязкости, которое, как правило, нежелательно при переработке.

Для получения реакционноспособных пленкообразователей предлагаются низкомолекулярные поликонденсаты или продукты полиприсоединения. Важнейшими УФ-пленкообразователями для радикальной полимеризации в области покрытий являются:

1. Ненасыщенные полиэфиры;
2. Эпоксиакрилаты;
3. Сложные полиэфирные акрилаты;
4. Простые полиэфирные акрилаты;
5. Аминомодифицированные полиэфирные акрилаты;
6. Уретанакрилаты [27].

Это смолы с высокой молекулярной массой и расширенным молекулярно-массовым распределением.

1.2.1.1 Эпоксиакрилаты

Эпоксиакрилаты получают, главным образом, при взаимодействии жидких эпоксидных смол на основе бисфенол-А-диглицидилового эфира с акриловой кислотой.

Оассматриваются пленкообразующие с высокой реакционной способностью, на основе которых возможно получение твердых и химически стойких покрытий [28]. Благодаря наличию свободных гидроксильных групп эпоксиакрилаты обладают хорошей смачивающей способностью по отношению к пигментам. Кроме того, эпоксиакрилаты имеют хорошую адгезию к различным древесным субстратам и пластикам и исключительную химическую стойкость [29]. На их основе могут быть созданы упруго эластичные, твердые, высокореактивные УФ-отверждаемые покрытия.

Эпоксиакрилаты, содержащие ароматические структурные фрагменты склонны к пожелтению при воздействии тепла. Недостатком также является высокая вязкость эпоксиакрилатов, а при технической переработке их нужно разбавлять органическими растворителями и/или активными разбавителями (мономерами).

По сравнению с ароматическими алифатические эпоксиакрилаты на основе глицидиловых эфиров бутандиола менее вязкие.

1.2.1.2 Сложные полиэфирные акрилаты

Классические сложные полиэфирные смолы получают из полиспиртов и двухосновных карбоновых кислот в две или три стадии [30]. На первой стадии в качестве промежуточного продукта получают сложный полиэфир (полиэфирполиол), содержащий гидроксильные группы. На второй стадии этот полиэфир взаимодействует с акриловой кислотой, и на третьей стадии остатки акриловой кислоты соединяются с низкомолекулярными эпоксидными смолами. Полученные таким образом полиэфирные акрилаты содержат до 98% нелетучих веществ [31].

Диапазон измерения вязкости представленных на рынке сложных полиэфирных акрилатов по сравнению с ароматическими эпоксиакрилатами и простыми полиэфирными акрилатами занимает средний уровень. Для достижения необходимой для переработки вязкости обычно добавляют активные разбавители и/или органические растворители. В целом этот класс пленкообразователей имеет оптимальное соотношение цены и коэффициента эффективности.

1.2.1.3 Простые полиэфирные акрилаты

Потребность в низковязких УФ-пленкообразователях, которые могут обходиться без добавления мономеров – активных разбавителей для регулировки вязкости – привела к созданию класса смол на основе простых полиэфиров и акрилатов. Композиции на основе простых полиэфиров и акрилатов обладают

целым рядом положительных свойств, и в последнее время интенсивно используются. Они обладают низкой вязкостью и хорошими характеристиками для переработки, высокой УФ-активностью. С их помощью получают обедненные мономерами материалы, практически не имеющие запаха. Они используются и как разбавители для других типов акрилированных пленкообразователей [32]. При синтезе смол на основе простых полиэфиров и акрилатов удается избежать образования остаточных мономеров, так как вместо низкомолекулярных многоосновных спиртов используются этоксилированные и/или пропоксилированные полиолы с высоким молекулярным весом [33].

Простые полиэфирные акрилаты получают, например, этерификацией простых полиэфирных полиспиртов избытком акриловой кислоты с кислотным катализатором при температуре от 80 до 130 ºС.

1.2.1.4 Уретановые акрилаты

Уретановые акрилаты получают взаимодействием поли- или моноизоцианатов с полиспиртами и гидроксиакрилатами [34]. Разнообразие продуктов очень велико, так как могут использоваться ароматические и алифатические изоцианаты, полиспирты и сложные полиэфирные полиолы [35-38]. По этой причине среди пленкообразователей этого класса нет доминирующей на рынке смолы, но существует большое количество специализированных смол. Можно целенаправленно синтезировать высокофункциональные твердые химически стойкие пленкобразователи на базе ароматических изоцианатов или бифункциональных пластичных и эластичных уретановых акрилатов.

Известные на рынке уретановые акрилаты характеризуются достаточно высокой вязкостью. Считается, что главной причиной является образование мостиковых водородных связей между уретановыми группами. Как правило, уретановые акрилаты, можно довести до пригодного состояния добавлением органических растворителей, активных разбавителей или низковязких акрилированных простых полиэфиров.

1.2.2 Активные разбавители

Большинство акриловых преполимеров, за исключением полиэфирных акрилатов, как правило, нельзя наносить в концентрированном виде из-за их высокой вязкости. Пленкообразователи должны обладать требуемой рабочей вязкостью, которая регулируется с помощью подходящих веществ. В повседневной практике эти исходные вещества называют активными разбавителями, или мономерами, так как в процессе УФ-отверждения они встраиваются в полимерную структуру покрытия. Для установления вязкости имеются моно-, ди-, три- и полифункциональные соединения.

Технически важные активные разбавители относятся к классу эфиров акриловой кислоты. При выборе можно руководствоваться следующими критериями:

1) Высокая реакционная способность;
2) Хорошая способность к растворению;
3) Низкая вязкость;
4) Небольшое давление пара;
5) Незначительная токсичность;
6) Незначительное раздражающее действие на кожу и повышение чувствительности;
7) Функциональность.

Важнейшими акриловыми мономерами являются в первую очередь, трипропиленгликольдиакрилат (ТПГДА), а также гександиолдиакрилат (ГДДА) и дипропиленгликольдиакрилат (ДПГДА). Самым значимым трифункциональным акрилатом является триметилолпропантриакрилат (ТМПТА) [28].

Монофукциональные акрилаты – самый распространенный класс активных разбавителей для УФ-отверждаемых ЛКМ [18]. За счет молекулярной подвижности эфирных групп они обладают хорошей растворяющей способностью, образуют относительно эластичные пленки. Недостатком монофункциональных акрилатов является пониженная атмосферостойкость

образующихся пленок, высокая летучесть и неприятный запах.

Полифункциональные акрилаты сочетают хорошую растворяющую способность с высокой активностью при отверждении. Следует учитывать, что чем выше функциональность эфиров, тем хуже их способность к растворению пленкообразователей. Ценное свойство полифункциональных акрилатов – низкая летучесть при комнатной температуре. Они не имеют класса токсичности по вдыханию из воздуха, но при контакте с кожей и слизистой оболочкой вызывают аллергическую реакцию, в результате этого их применение ограничено [39, 40].

С увеличением функциональности активных разбавителей увеличивается реакционная способность, твердость, а эластичность конечного покрытия уменьшается.

1.2.3 Фотоинициаторы

Так как энергия применяемых в промышленности источников УФ-излучения недостаточна для непосредственного гомолитического расщепления двойных углерод-углеродных связей УФ-пленкообразователей и мономеров, то необходимо использовать так называемые фотоинициаторы [41].

Для расщепления двойной углерод-углерод связи нужно излучение с длиной волны до 200 нм. Стандартные источники УФ-излучения эмитируют в этой области очень ограничено. Причем излучение с длиной волны до 200нм поглощается кислородом воздуха, и при этом образуется озон. Фотоинициаторы и фотосенсибилизаторы поглощают свет УФ-источника излучения в более длинноволновой области [42]. При этом образуются радикалы, которые инициируют радикальную полимеризацию активных компонентов УФ-пленкообразователей [43].

Фотоинициатор должен соответствовать следующим требованиям [44-45]:

1. Высокая реакционная способность;
2. Стабильность при хранении в темноте;
3. Термическая стабильность;

4. Отсутствие желтизны и приемлемая стоимость;
5. Хорошая растворимость в ЛКМ;
6. Отсутствие запаха и токсичности.

Существует два основных пути, по которым фотоинициаторы могут создавать радикалы:

- Образование радикалов при гомолитическом расщеплении связей (внутримолекулярный процесс);
- Образование радикалов при отщеплении атома водорода (межмолекулярный процесс).

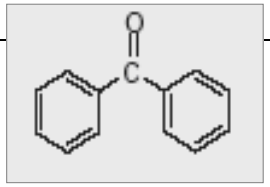
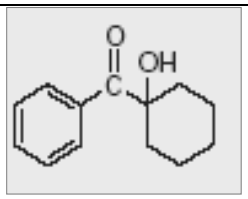
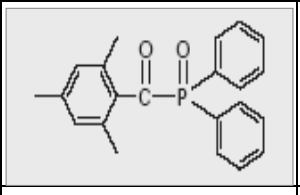
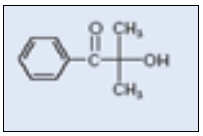
Фотоинициаторы, вызывающие радикальную полимеризацию внутримолекулярным расщеплением связей (α-расщепители), - это бензоиновые эфиры, бензилкетали, α-аминоалкилфеноны, гидроксиалкилфеноны и группа фосфиноксидов [45].

К фотоинициаторам-акцепторам водорода относятся бензофенон, тиоксантон и другие производные. Важнейшие фотоинициаторы представлены в таблице 4.

При выборе фотоинициатора необходимо учитывать состав лакокрасочного материала. Это могут быть лаки, эмали или грунты. Если лаки содержат только активные компоненты и незначительные добавки, то эмали и грунты помимо активных компонентов в рецептуре содержат ещё пигменты и наполнители, различные добавки, которые способны поглощать УФ-лучи [43]. Выбранный фотоинициатор должен обладать коэффициентами поглощения, оптимально сбалансированными для данных условий [17, 18].

Каждый фотоинициатор возбуждается к образованию радикалов только при характерных длинах волн УФ-света. То, на какую длину волны особенно реагирует инициатор, зависит от его химической структуры [41- 43]. Необходимая для образования радикала интенсивность света также зависит от типа инициатора. Поэтому для черных грунтов используются инициаторы, которые уже при малой интенсивности света образуют радикалы в грунтовочном слое [42].

Таблица 4 – Фотоинициаторы

№	Тип фотоинициатора	Торговая марка	Фирма производитель	Структура	Основные линии поглощения, нм
1	Бензофенон (жидкий)	Photomer 81	Cognis		250-350
2	Бензофенон (порошок)	Photomer BP	Cognis		
3	Бензофенон	Darocur BP	CIBA		
		Genocure BP	Rahn		
		Benzophenone	Haarman & Reimer		
4	1-гидрокси циклогексил фенилкетон	Irgacure 184	CIBA		230-300 320-340
		Additol CPK	CYTEC		
5	2,4,6- триметил бензоилдифенил фосфиноксид	Additol TPO	CYTEC		250-340 360-410
		Darocur TPO	CIBA		
6	2-гидрокси-2-метил-1-фенил-попан-1-ол	Darocur 1173	CIBA		225-300

Повышение концентрации фотоинициатора в УФ-грунте приводит сначала к более высокой скорости отверждения. Однако, при слишком высоком содержании инициатора наступает только поверхностное отверждение. Более глубоких слоев грунтов УФ-излучение достигает очень мало, так как оно большей частью абсорбируется на поверхности большим количеством инициатора.

1.3 Системы двойного УФ-отверждения

В настоящее время лаки УФ-отверждения применяются главным образом для окраски плоских поверхностей, что во многом связано с ограниченными возможностями применяемого оборудования. Применение лаков УФ-отверждения для окраски объемных изделий до недавнего времени сдерживалось отсутствием

или высокой стоимостью ламп с высокой удельной мощностью и конструкцией отражателей, рассчитанных в первую очередь для отверждения плоских изделий. Препятствием для применения УФ-технологий является наличие теневых, недоступных для лучей УФ-лампы участков на изделиях [46].

Решением этой проблемы является технология двойного УФ-отверждения, сочетающая два механизма – фотоинициированную радикальную полимеризацию и реакцию полиприсоединения [47, 48]. Сравнительная характеристика систем однократного и двойного отверждения приведена в таблице 5.

Таблица 5 – Сравнение систем однократного и двойного отверждения

УФ-отверждение (однократное)	Двойное отверждение
Радикальная полимеризация, инициированная УФ излучением	Радикальная полимеризация, инициированная УФ излучением, и последующее отверждение посредством NCO/OH реакции.
«Мгновенное отверждение», конечные свойства покрытия приобретаются практически сразу после отверждения	УФ отверждение образует не липкие поверхности, пригодные для дальнейшей обработки
Сшивка не происходит на участках, скрытых от УФ-лучей	Сшивка за счет NCO- и OH-групп на участках, не подверженных УФ-облучению
Очень высокая производительность	Высокая производительность
Высокая механическая и химическая стойкость получаемых покрытий	Высокая механическая и химическая стойкость получаемых покрытий
Отсутствие характеристики жизнеспособности, так как без воздействия УФ-излучения не происходит отверждение	Жизнеспособность ЛКМ определяется скоростью реакции NCO- и OH-групп
Возможны проблемы с адгезией покрытия	Высокая эластичность покрытия, лучшая адгезия

Введение активного разбавителя в системы двойного УФ-отверждения недопустимо из-за наличия теневых участков на объемных изделиях сложной формы, где не проходит УФ-инициируемое отверждение.

Существует ряд систем двойного отверждения, в которых осуществляется частичное отверждение при отсутствии УФ-излучения посредством отдельного механизма отверждения, обычно это реакция с участием изоцианата. Однако таким образом ограничивается диапазон применимых химических веществ, и могут появиться сложности при обеспечении того, чтобы два механизма отверждения не понижали эффективность друг друга.

Особый интерес представляют системы двойного отверждения, в которых объединяются механизмы образования пространственно сшитых структур за счет протекания реакции уретанообразования и УФ-отверждения. Их преимуществом является то, что, с одной стороны, обеспечивается возможность недорого и эффективно управлять процессом, а с другой стороны, тот факт, что покрытие химически отверждается в местах, скрытых от воздействия излучения. Разработка УФ-покрытий двойного отверждения, которые отверждаются в течение нескольких секунд под действием излучения и в течение нескольких часов в затененных зонах за счет взаимодействия с отвердителем, значительно расширило возможности применения УФ-технологий.

Существует три возможных схемы получения покрытий УФ-двойного отверждения (рисунок 1).

Схема I – это однокомпонентная система, которая сначала отверждается за счет радикальной полимеризации под действием УФ-излучения, а отверждение в теневых областях (недоступных для УФ-лучей) происходит за счет влаги воздуха. Схемы II и III представляют собой двухкомпонентные системы, где на первом этапе происходит радикальная полимеризация, инициированная УФ-излучением, а затем происходит отверждение в теневых областях при взаимодействии изоцианатной и гидроксильной группы с образованием уретана.

Такие системы не требуют повышенной температуры в процессе формирования покрытия, имеют высокую скорость отверждения, могут быть нанесены любым известным способом.

1.4 Регулирование электрических свойств полимерных материалов

Одной из областей применения полимерных материалов с высокими диэлектрическими характеристиками является производство радиопрозрачных материалов для механической защиты радиопередающих устройств. Для этих целей используются стеклопластики на основе различных смол (полиэфирных, эпоксидных, фенолформальдегидных), а также ячеистые полимерные материалы с

низкой плотностью, поскольку воздух обладает прекрасными диэлектрическими характеристиками.

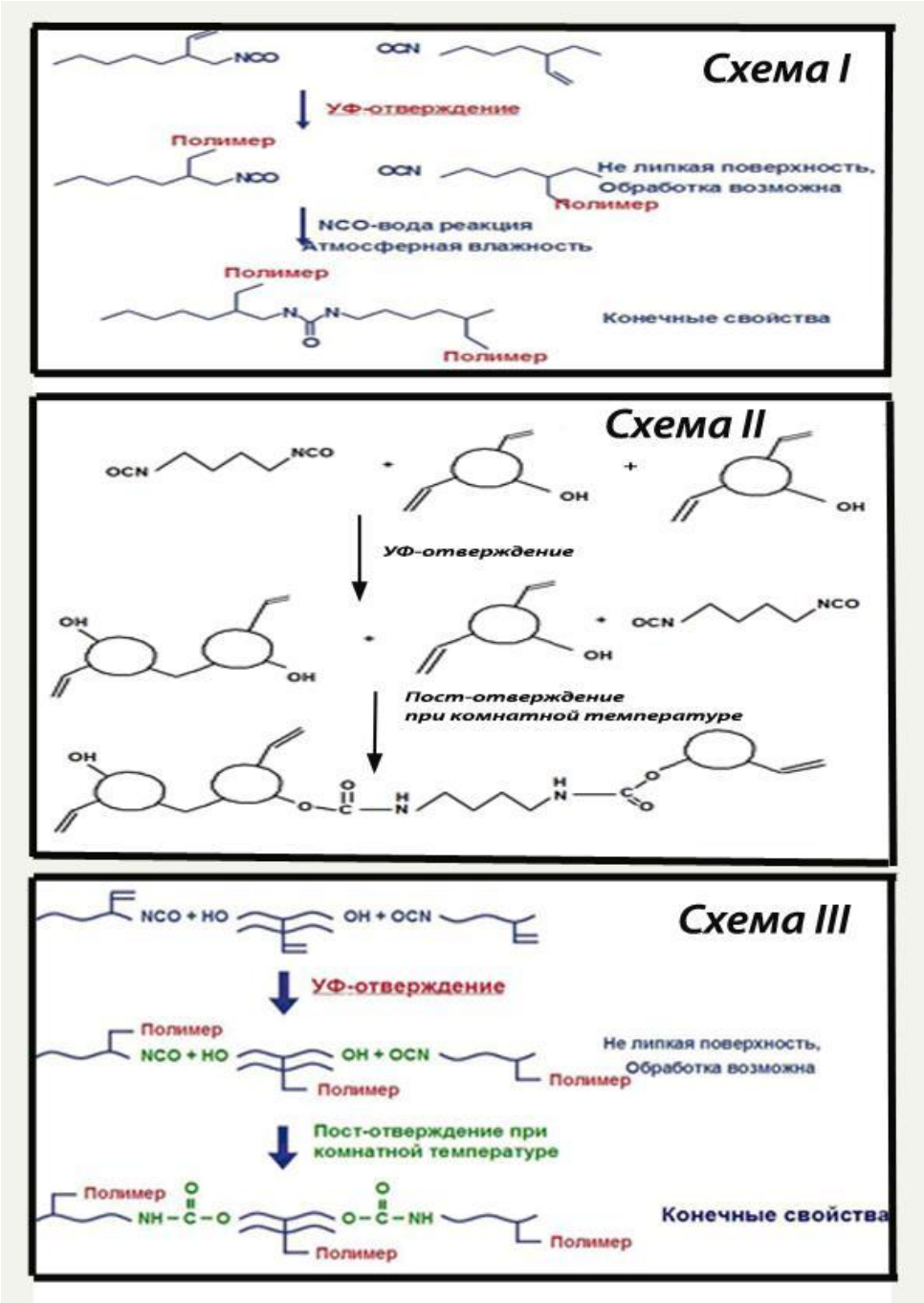


Рисунок 1 – Схема образования уретановых покрытий под воздействием УФ-излучения

Как правило, полимеры являются диэлектриками, по многим параметрам лучшими в современной технике [49]. В последние годы синтезировано множество полимеров с необычными для органических соединений свойствами: электропроводностью, парамагнетизмом, фотопроводимостью и др. И все-таки

широкое использование полимеров в технике обусловлено в первую очередь их диэлектрическими свойствами.

Электрические свойства диэлектриков характеризуются величинами удельного электрического сопротивления, электрической прочности (прочности на пробой), диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь [50].

Полимеры широко используются в электротехнике, электронных приборах, в различном оборудовании, где очень важно иметь материалы с определенными электрическими характеристиками. К таким характеристикам, значение которых бывает необходимо регулировать, относятся электропроводность, электрическая прочность, диэлектрическая проницаемость и др [51].

Электрическая проводимость существенно зависит от таких факторов, как:

- напряженность электрического поля;
- температура;
- полярность полимера;
- состав полимерной композиции.

Например, с повышением температуры увеличивается и электрическая проводимость [51]. Электропроводность является обратной величиной электрического сопротивления [52], которое зависит от объема ($r_{об}$) и от поверхности ($r_{пов}$) образца полимера. Значения величин удельного электрического сопротивления для некоторых полимеров приведены в таблице 6.

Электропроводность полимеров тесно связана с их химической чистотой, и примеси могут значительно изменять этот показатель. Например, содержание влаги в полиамиде в количестве 0,1-1,0 масс.% увеличивает электропроводность в 1000 раз. Аналогичным образом влияют пластификаторы, обладающие повышенной подвижностью ионов. Наполнители могут влиять на электропроводность по-разному в зависимости от их природы. Высокое содержание электропроводных наполнителей (металлических порошков, графита) позволяет значительно увеличить электропроводность полимерного материала. На основе таких композитов получают, например, электронагреватели сложной геометрической формы.

Таблица 6 – Значения удельного электрического сопротивления некоторых полимеров

Полимер	Сопротивление	
	Объемное, p_v, Ом*м	Поверхностное, p_s, Ом
Полиамид	10^{11} - 10^{13}	10^{12} - 10^{13}
Поливинилхлорид	10^{10} - 10^{14}	10^{13} - 10^{14}
Полиэтилентерефталат	10^{13} - 10^{14}	10^{14} - 10^{15}
Поликарбонат	10^{14} - 10^{15}	10^{14} - 10^{16}
Полиэтилен, полипропилен	10^{14} - 10^{15}	10^{15} - 10^{16}
Полистирол	10^{14} - 10^{16}	10^{16} - 10^{17}
Политетрафторэтилен	10^{15} - 10^{17}	10^{16} - 10^{17}
Полифенилоксид	10^{15} - 10^{17}	10^{16} - 10^{17}
Фенопласты	10^{7} - 10^{11}	10^{10} - 10^{14}

Каких-либо ограничений для применения полимеров в качестве связующего при создании электропроводных полимерных материалов не существует. Это могут быть жесткие термо- и реактопласты с постоянной формой изделия или резиноподобные материалы с изменяющейся при нагружении формой, т.е. материалы, способные к большим обратимым деформациям.

В качестве электропроводных наполнителей используют порошки железа, меди, алюминия, никеля, олова, висмута, кадмия, палладия, а в некоторых случаях – серебра и золота. Размер частиц металла составляет $(1\text{-}3)\times10^{-7}$ м. Механизм электропроводимости полимеров зависит от содержания металлических частиц, которое может доходить до 90 % по объему. Широко используют для получения электропроводных полимерных материалов технический углерод и графит, как в виде порошков, так и в виде волокон и тканей. В последнем случае получают электропроводные материалы с высокой прочностью, обладающие анизотропными свойствами.

Электропроводные полимерные материалы широко используются в производстве радиоэкранирующих изделий и оболочек. Радиоэкранирующие свойства таких изделий увеличиваются с ростом электропроводности полимерного материала. Углепластики, обладающие высокой

электропроводностью, используются для создания антирадарной авиационной и ракетной техники.

Диэлектрические характеристики полимеров (диэлектрическая проницаемость ε’, тангенс угла диэлектрических потерь tgδ) имеют большое значение. В частности, от них зависит способность материалов к быстрому нагреву в переменном электрическом поле высокой частоты. Эти характеристики определяются строением полимера и зависят от частоты и напряженности переменного электрического поля и температуры материала. Тангенс угла диэлектрических потерь различных полимеров изменяется от 10^{-1} (фенопласты) до 10^{-4} (фторопласт-4, полиэтилен). Диэлектрическая проницаемость зависит от полярности полимера. Этот показатель изменяется от 1,9 у неполярных полимеров (фторопласт-4) до 8,0 у полярных (полиуретан). Изменяя состав полимерной композиции, удается создавать материалы с заданными диэлектрическими свойствами [52].

1.5 Силаны в полимерных покрытиях

Кремнийорганические соединения сегодня находят широчайшее применение во всей отрасли, занимающейся производством различных покрытий [53]. Эти материалы используются в качестве компонентов или модификаторов органических смол или в качестве основного связующего компонента в рецептурах защитных покрытий [54]. Такие покрытия обладают стойкостью к повышенным температурам, погодной коррозии, биообрастанию, истиранию и другим качествам.

Силаны используются в различных частях лакокрасочных систем [55]:

- отвердители (например, судовые краски);
- смола (мономеры для синтеза смол, например, латексные краски);
- наполнители, пигменты (модификация наполнителей и пигментов);
- реакционные растворители (силан-основные покрытия)
- связующее (неорганическое связующее, например, в цинк-силикатных красках);

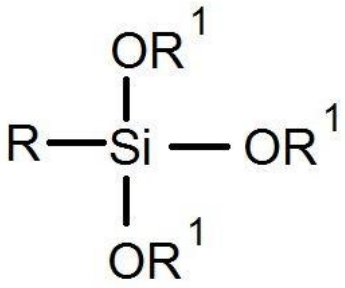
- добавки (промоторы адгезии).

Активно используются в промышленности кремнийорганические лаки, клеи, герметики и компаунды [56, 57].

Одним из эффективных подходов для повышения гидрофобности покрытий и улучшения их эксплуатационных и защитных свойств может быть создание композиционных материалов и покрытий, содержащих в небольших количествах кремнийорганические фрагменты, которые используются в виде добавок в готовые пленкообразующие системы. При плёнкообразовании добавки способны мигрировать в приповерхностные слои покрытий и придавать им гидро- и олеофобность. Это позволяет создавать композиционные материалы и покрытия с улучшенными эксплуатационными характеристиками, сочетающие в себе преимущества объемных свойств адгезированной пленки за счет полимерной матрицы и поверхностных свойств, обеспечиваемых малыми количествами используемых модификаторов, и значительно расширить сферу их применения.

Функциональные добавки, представляющие собой соединения кремнийорганической природы, в частности, органоалкоксисиланы, сегодня широко применяются при производстве лакокрасочных материалов. Общая формула органоалкоксисиланов представлена на рисунке 2.

Органоалкоксисиланы сочетают в своей структуре органическую группу и алкоксильные группы, связанные с атомом кремния, что делает возможным использовать их для создания органо-неорганических гибридных полимерных покрытий. Органоалкоксисиланы способны улучшать блеск и гладкость поверхности, износо-, водо- и абразивостойкость покрытий, усиливать их адгезию к различным субстратам, регулировать гидрофобность покрытий. Использование винильной группы в качестве R органоалкоксисилана позволяет использовать эти соединения в композициях УФ-отверждения.



OR^1 **- алкоксигруппа (метокси-, этокси- и др.)**

R **- органический радикал (алифатический, ароматический)**

Рисунок 2 – Строение силана

Кремниевая функциональная группа (алкоксигруппа) R^1O является гидролизуемой группой. В присутствии воды она подвергается гидролизу с образованием силанольной группы (SiOH). Гидролиз обычно протекает следующим образом:

$$\mathbf{CH_2{=}CH\text{-}Si(OR)_3 + H_2O \leftrightarrow CH_2{=}CH\text{-}Si(OR)_2(OH) + ROH}\ , (1)$$

При дальнейшем гидролизе образуются силантриолы:

$$\mathbf{CH_2{=}CH\text{-}Si(OR)_2(OH) + H_2O \leftrightarrow CH_2{=}CH\text{-}Si(OH)_3 + 2ROH}\ , (2)$$

Силантриолы способны к поликонденсации с образованием силоксановых связей:

$$\mathbf{2\ CH_2{=}CH\text{-}Si(OH)_3 \leftrightarrow CH_2{=}CH\text{-}Si(OH)_2\text{-}O\text{-}Si(OH)_2\text{-}CH{=}CH_2}, (3)$$

Органоалкоксисилан превращается в нерастворимый полимер с трехмерной сетчатой структурой (рисунок 3):

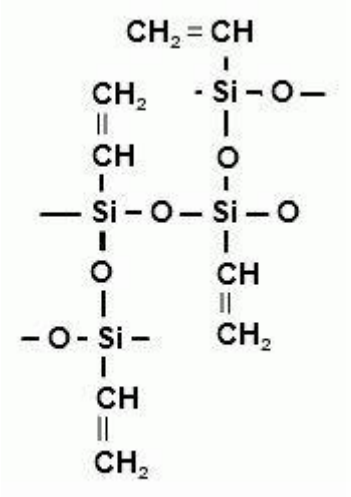


Рисунок 3 – Сшитый полисилоксан

При концентрации органоалкоксисилана 0,5-1 масс.% в фотополимерной композиции происходит одиночное распределение силана и в отсутствии паров воды его полимеризация за счет винильной группы. При концентрации силана 5-10 масс.% молекулы триалкоксисилана связываются друг с другом за счет радикальной полимеризации с раскрытием двойных связей (рисунок 4).

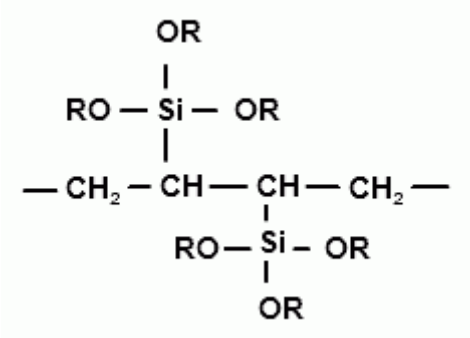


Рисунок 4 – Продукт реакции радикальной полимеризации триалкоксисилана

При гидролизе могут образовываться силоксановые связи с отщеплением -ROH. При большом R в слое образуется пористость, что приводит к ухудшению влагостойкости.

Обоснование выполнения научно-технической работы

Анализ научно-технической и патентной литературы показывает, что в настоящее время накоплен большой практический опыт по изучению модификации полимерных композиций кремнийорганическими добавками. Они способны изменять поверхностные свойства покрытий, придают гидрофобность покрытиям при добавлении непосредственно в лакокрасочный материал для повышения защитных характеристик покрытий.

В последние годы лакокрасочные материалы УФ-отверждения вызывают все больший интерес в промышленной окраске изделий. Такие ЛКМ обладают рядом преимуществ, как и в процессе нанесения, формирования покрытия, так и в процессе эксплуатации. Лакокрасочные материалы УФ-отверждения используются для окраски субстратов различной природы. А механизм двойного отверждения позволяет окрашивать изделия сложных конфигураций без использования различных отражателей.

Все выше изложенное, наряду с успехами в использовании кремнийорганических добавок для модификации фотополимерных композиций, позволяет считать актуальными и перспективными исследования, направленные на изучение кремнийорганических модификаторов и создание составов на основе двухкомпонтных полиуретановых лакокрасочных материалов УФ-отверждения, с целью повышения защитных характеристик.

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 лака УФ-отверждения.

2 Объекты и методы исследования

2.1 Характеристика исходного сырья, материалов и полупродуктов

В таблице 7 приведены характеристики исходного сырья, материалов и полупродуктов.

Таблица 7 – Характеристика исходного сырья, материалов и полупродуктов

Наименование компонента, марка, сорт	Показатели	
	Наименование	Значение
1	2	3
Алифатический изоцианатсодержащий акрилат, Desmolux XP 2510	1. Внешний вид 2. Молекулярная масса, г/моль 3. Вязкость, Па*с 4. Функциональность (C=C) 5. Функциональность (NCO-групп)	1. Бесцветная жидкость 2. 1200 г/моль 3. 15,0 4. 2 5. 2
Алифатический изоцианатсодержащий акрилат, Desmolux VP LS 2396	1. Внешний вид 2. Молекулярная масса, г/моль 3. Вязкость, Па*с 4. Функциональность (C=C) 5. Функциональность (NCO-групп)	1. Бесцветная жидкость 2. 1200 г/моль 3. 12,5 4. 1 5. 2,2
Алифатический изоцианатсодержащий акрилат, Laromer LR 9000	1. Внешний вид 2. Молекулярная масса, г/моль 3. Вязкость, Па*с 4. Функциональность (C=C) 5. Функциональность (NCO)	1. Бесцветная жидкость 2. - 3. 1,2 4. 2 5. 2
Ненасыщенный сложный полиэфиракрилат, Desmolux XP 2732	1. Внешний вид 2. Молекулярная масса, г/моль 3. Вязкость, мПа*с 4. Функциональность	1. Бесцветная жидкость 2. 1000 г/моль 3. 2,5 4. 4,6
Ненасыщенный сложный полиэфиракрилат, Desmolux XP 2733	1. Внешний вид 2. Молекулярная масса, г/моль 3. Вязкость, мПа*с 4. Функциональность	1. Бесцветная жидкость 2. 1500 г/моль 3. 18,0 4. 7,5
2,4,6-триметилбензоил-дифенилфосфиноксид, Additol TPO	1. Внешний вид 2. Температура плавления, ºС 3. Плотность, г/см³	1. Светло-желтый порошок 2. 88-92 ºС 3. 1,2 г/см³
2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропанон, Omnirad 73 CAS 7473-98-5	1. Внешний вид 2. Температура плавления, ºС 3. Плотность, г/см³ 4. Молекулярная масса, г/моль	1. Прозрачная бледно-желтая жидкость 2. 4 ºС 3.1,083 г/см^3 4. 164,20 г/моль

Продолжение табл. 7

1	2	3
Силикон акрилат, Additive 57	1. Внешний вид 2. Температура вспышки, ºС 3. Плотность, г/см³	1. Прозрачная или слегка мутная жидкость 2. 80 ºС 3. 1,03 г/см^3
Органомодифицированный полисилоксан, Tego Airex 980	1. Внешний вид 2. Чистота, %	1. Прозрачная жидкость 2. 100%
Винилтриэтоксисилан, Geniosil GF 56 CAS 78-08-0	1. Внешний вид 2. Плотность, г/м^3 3. Температура кипения, ºС 4. Молекулярный вес, г/моль 5. Чистота по ГХ, %	Бесцветная жидкость 0,905 г/м^3 161 ºС 190,32 г/моль 98 %
Винилтри(2-метоксиэтокси)силан, Geniosil GF 58 CAS 1067-53-4	1. Внешний вид 2. Плотность, г/м^3 3. Температура кипения, ºС 4. Молекулярный вес, г/моль 5. Чистота по ГХ, %	1. Бесцветная жидкость 2. 1,035 г/м^3 3. 285 ºС 4. 280,39 г/моль 5. 98 %

2.2 Получение композиции и пленок на их основе для исследования

В качестве объектов исследования применяли композиции на основе различных олигомеров алифатических изоцианатсодержащих акрилатов и различных гидроксилсодержащих сложных полиэфиракрилатов.

Компонент А – сложный гидроксилсодержащий полиэфиракрилат с молекулярной массой 1500 г/моль, содержащий 7,5 С=С-связей, функциональность равна 1 по гидроксильным группам.

Компонент В – сложный гидроксилсодержащий полиэфиракрилат, содержит 4,6 С=С-связей, с молекулярной массой 1000 г/моль, функциональность по гидроксильным группам равна 1. Характеристики используемых олигомеров указаны в таблице 8.

Основу лака УФ-отверждения готовили в скоростном диссольвере. Растворяли 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид в 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропаноне в течение 20 мин. После полного растворения смешивали пленкообразователь с фотоинициатором и другими компонентами.

Основу и отвердитель смешивали в различных соотношениях NCO/OH групп: 1:0,8; 1:1 и 1:1,2.

Также проводилась модификация полученной композиции кремнийорганическими добавками, вводимыми в количестве от 0 до 10 масс.%.

Таблица 8 – Характеристики применяемых полиэфиракрилатов в композициях двойного УФ-отверждения

Название компонентов	Вязкость (при 23 °С), Па*с	Кислотное число, мг КОН/г	Содержание ОН-групп, масс. %	Плотность, г/см^3	Температура вспышки, °С	Молекулярная масса, г/моль	Функциональность двойных связей С=С
Компонент А	18,0	≤ 4	1	около 1,17	>120	1500	7,5
Компонент В	2,5	≤ 3	1	около 1,15	>120	1000	4,6

В таблице 9 приведено рецептурное строение композиций.

Таблица 9 – Процентное содержание компонентов в рецептуре

№	Название компонента	Содержание, %			
		1	2	3	4
1	Алифатический изоцианатсодержащий акрилат	91	91	91	91
2	2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид	1	1	1	1
3	2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропанон	7	7	7	7
4	Силиконакрилат	1,2	1,2	1,2	1,2
5	Органомодифицированный полисилоксан	0,1	0,1	0,1	0,1
	Основа				100
6	Сложный гидроксилсодержащий полиэфиракрилат (компонент А)	80	100	-	-
7	Сложный гидроксилсодержащий полиэфиракрилат (компонент В)	-	-	80	100

В таблице 10 представлены основные характеристики используемых кремнийорганических модификаторов.

Таблица 10 - Характеристики кремнийорганических модификаторов

Химическая формула	$(C_2H_5O)_3Si\ CH{=}CH_2$	$(CH_3O\ CH_2\ CH_2\ O)_3Si\ CH{=}CH_2$
Название	Винилтриэтоксилан	Винилтри(2-метоксиэтокси)силан
Молекулярная масса, г/моль	190,3	280,4
Температура кипения, ^oC	158	148
Температура вспышки, ^oC	43	>80
Температура воспламенения, ^oC	265	210
Плотность, г/см^3 (25 ^oC)	0,91	1,03
Показатель преломления (25^oC)	1,397	1,427

Композиции наносили методом пневмораспыления на предварительно обезжиренные щелочным водным раствором технического моющего средства и промытые водой 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 регистрировалась с помощью прибора УФ-фотомера UV Power Puck II. Интенсивность ультрафиолетового излучения составила: H_A = 135мВт/см^2, H_B = 150мВт/см^2, H_C = 24 мВт/см^2, H_V = 90 мВт/см^2.

2.3 Методы исследования

Изучение лаковых систем проводили по методам определения: динамической вязкости на приборе Brookfield DV-E ГОСТ 1929-87 [61], твердости на маятниковом приборе ТМЛ-2124 ГОСТ 5233-89 [62], паропроницаемости по методике рег. № 1-2006 (стр. 49), адгезионной прочности ГОСТ 15140-78 [63], стойкости в камере соляного тумана Dycometal SSC 140 ГОСТ 9.401 [66] и ГОСТ 20.57.406-8 метод 215-3 [67].

Для определения времени формирования пленки, твердости и поверхностной энергии композиции наносили на стандартные стекла аппликатором толщиной 30 мкм и проводили отверждение на установке ОРК-21 М1 с ртутной лампой ДРТ400 в течение 15 с. Степень высыхания определяли по

ГОСТ 19007-73 [60]. Интенсивность ультрафиолетового излучения областей UV-A, UV-B, UV-C, UV-V регистрировали с помощью прибора УФ-фотомера UV Power Puck II. Они составили: H_A = 135 мВт/см^2, H_B = 150 мВт/см^2, H_C = 24 мВт/см^2, H_V = 90 мВт/см^2. Толщину покрытия измеряли прибором Konstanta K5. Образцы выдерживали в эксикаторе, где поддерживалась относительная влажность 50% и температура 25 ^{o}C. Раз в сутки в течение 14 сут. определяли твердость на маятниковом приборе ТМЛ-2124 по ГОСТ 5233-89.

Для определения кинетики отверждения пленок по уменьшению содержания изоцианатных групп в них использовали ИК-спектрометр Avatar 370, оснащённом приставкой НПВО iTR (Thermo Nicolet).

Для определения паропроницаемости получали свободные пленки нанесением композиций аппликатором толщиной 100 мкм на фторопластовые пластины и отверждением на установке ОРК-21М1 с ртутной лампой ДР400 в течение 15 с. Паропроницаемость пленок определяли прямым методом по методике рег. №1(2006 год) «ИНМА», заключающейся в определении количества паров воды, прошедших сквозь пленку [г/м^2*сут].

Лак УФ-отверждения изучали по методам определения: стойкости в камере соляного тумана Dycometal SSC 140 ГОСТ 9.401 и ГОСТ 20.57.406-8 метод 215-3, водостойкости ГОСТ 9.403-80 метод А [68], адгезионной прочности ГОСТ 15140-78 метод параллельных надрезов [63], эластичности пленки на изгиб на приборе шкала гибкости ШГ-1 ГОСТ 6806-73 [64], прочности пленки при ударе на приборе У-1 ГОСТ 4765-73 [65].

2.3.1 Определение реактивности получаемых покрытий

Реактивность получаемых покрытий определяется в секундах. Сущность метода состоит в определении времени отверждения, необходимого для формирования покрытия. Покрытие считается отвержденным, когда достигается максимальная твердость, и при дальнейшем облучении УФ-лучами твердость не

изменяется. Твердость определяется на маятниковом приборе ТМЛ-2124 ГОСТ 5233-89 [92].

Подготовка и проведение испытания:

Стеклянные пластинки для нанесения лакокрасочных материалов УФ подготавливают по ГОСТ 8832. Лак наносят на стеклянную пластину аппликатором и отверждают на установке ОРК-21 М1 с ртутной лампой ДРТ, время облучения 5 с. После этого измеряется твердость и образец снова подвергается облучению до тех пор, пока твердость не останется постоянной.

Определение паропроницаемости свободных пленок
по методике рег.№ 1-2006

Применяемые приборы и материалы*:*

Прибор для определения паропроницаемости полимерных пленок, состоящий из чашки, стакана, крышки, испытуемой пленки и замазки;

Эксикатор по ГОСТ 6371-73;

Аналитические весы по ГОСТ 24104-2001 [103];

Насыщенный раствор сульфита натрия;

Фосфорный ангидрид.

Паропроницаемость полимерных пленок определяется с помощью установки (рисунок 5).

Чашка предназначена для прикрепления испытуемой пленки. В ее верхней части имеются бортики, к которым крепится с помощью менделеевской замазки пленка. Низ чашки имеет шлиф, с помощью которого чашка соединяется со стаканом. В чашке сбоку имеется отверстие, закрываемое стеклянной пришлифованной пробкой, предназначенное для уравнивания давления в приборе в момент его сборки или разъема.

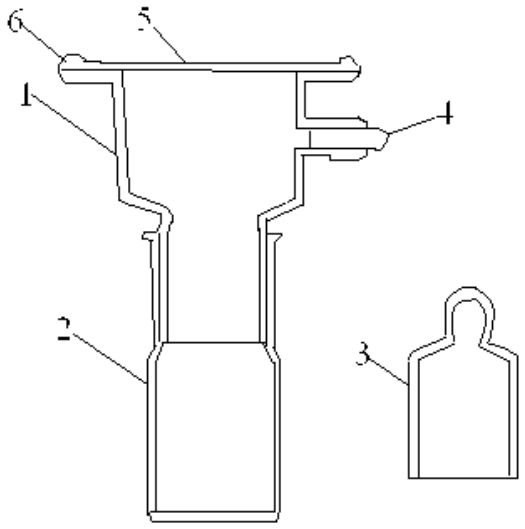


Рисунок 5 – Прибор для определения паропроницаемости пленок
1-чашка; 2-стакан; 3-крышка; 4-пробка; 5-испытуемая пленка; 6-замазка

Корпус стакана служит для помещения водопоглощающего вещества; крышка, также имеющая шлиф, применяется во время определения изменения массы водопоглощающего вещества.

Испытание проводят при температуре окружающего воздуха не ниже +18С.

Свободную пленку испытуемого материала, толщину которой определили с помощью толщиномера и диаметром 50±2мм прикрепляют к широким бортам чашки менделеевской замазкой (проводят три параллельных опыта). В стакан быстро насыпают 4-5 г фосфорного ангидрида, закрывают крышкой и взвешивают на аналитических весах. После этого крышку снимают и быстро надевают чашку с закрепленной пленкой. Затем прибор помещают в эксикатор (рисунок 6), в котором с помощью насыщенного раствора медного купороса поддерживают постоянную влажность, равную 95%. Через 24 ч стакан быстро вынимают из эксикатора, снимают чашку, закрывают стакан крышкой и взвешивают. Затем на стакан вновь устанавливают чашку с прикрепленной пленкой и помещают в эксикатор. Разница между двумя последовательными взвешиваниями равна количеству воды прошедшей через пленку за сутки. Опыт

проводят в течение 7-8 дней, вычисляя среднюю величину количества воды, проникшей через пленку за сутки.

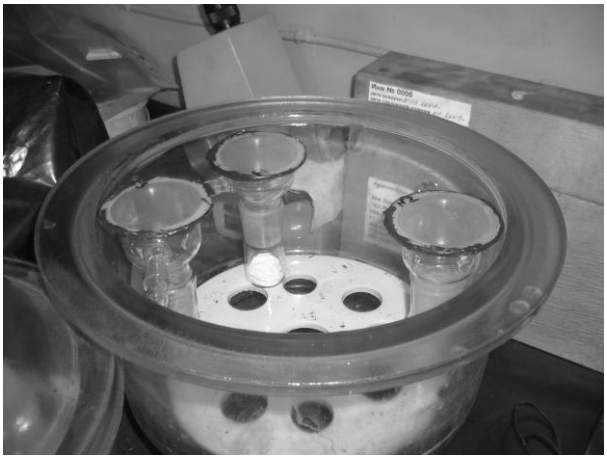


Рисунок 6 – Эксикатор для определения паропроницаемости свободных пленок

Обработка результатов:

Значение паропроницаемости рассчитывают по формуле:

$$D=\frac{A}{\frac{3{,}14d^2}{4}}*\frac{\delta}{100}=\frac{A*\delta}{78{,}5d^2}, \qquad (5)$$

где D - паропроницаемость, мг/см^2 сут;

A - среднесуточный привес фосфорного ангидрида, мг;

d - диаметр свободной от замазки части пленки, см;

δ - толщина пленки, мкм.

2.3.3 Определение поверхностной энергии по краевому углу смачивания

Определение краевого угла смачивания происходит методом лежащей капли с обеих сторон пленки с помощью установки, приведенной на рисунке 7.

Изображение капли проектируется через конденсор на экран. Увеличенное изображение контура капли на экране фотографируется.

Для получения воспроизводимых результатов необходимо наносить капли

примерно одинаковых размеров, так чтобы диаметр их основания не превышал 2-3 мм.

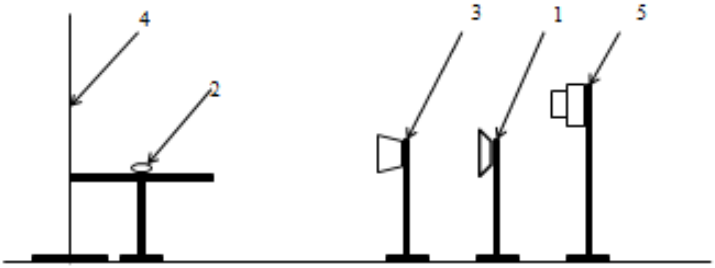


Рисунок 7 – Установка для определения угла смачивания
1- Источник света, 2 - Испытуемая поверхность (образец),
3 - Набор линз, 4 – Экран, 5 – Фотоаппарат

Между тем в различных сечениях капли значения краевых углов могут колебаться. Эти колебания вызваны энергетической неоднородностью твердой поверхности, наличием загрязнений на ней и рядом других факторов. Кроме того, параметр смачивания может быть определен с некоторыми погрешностями, поэтому необходимо производить несколько измерений и брать средние значения.

Поверхностную энергию пленок рассчитывали по уравнению Оуэнса-Вендта:

$$\cos\theta + 1 = 2[(\sigma^{d}_{тг})^{1/2} * (\sigma^{d}_{жг})^{1/2} + (\sigma^{p}_{тг})^{1/2} * (\sigma^{p}_{жг})^{1/2}] / \sigma_{жт}, \qquad (6)$$

где θ – угол смачивания воды или глицерина, σ_d и σ_p – дисперсионная и полярная составляющая поверхностной энергии на границах раздела фаз; значения углов смачивания воды и глицерина получали при помощи компьютеризованного гониометра ГЛ-1 фирмы «Open Science».

Определение диэлектрических свойств материалов (удельное объемное электрическое сопротивление, удельное поверхностное электрическое сопротивление, тангенс угла диэлектрических потерь, диэлектрическая проницаемость, электрическая прочность) проводили по методикам ГОСТ 22372-77, ГОСТ 6433.2-71 на пластинках из меди размером 100*100 мм и толщиной 0,4 мм.

3 Экспериментальная часть

3.1 Изучение покрытий на основе полиуретановых двухкомпонентных фотополимерных композиций с различными алифатическими изоцианатсодержащими акрилатами

Создание олигомеров, содержащих изоцианатные группы и группы с двойными связями позволяют расширить возможность использования фотополимерных композиций с использованием технологии УФ-отверждения (двойное отверждение). При создании УФ-композиций с двойным механизмом отверждения наибольший интерес представляет выбор олигомеров, причем здесь учитывается намного больше параметров, чем у УФ-отверждаемых композиций – это не только количество двойных С=С связей и молекулярной массы, но и количество изоцианатных и гидроксильных групп в олигомерах, а также их соотношение в композиции.

На рисунке 8 представлена двухкомпонентная система, состоящая из изоцианатсодержащего акрилата (основа) и гидроксилсодержащего компонента (отвердитель). Отверждение покрытия происходит в два этапа: на первом этапе под воздействием УФ-излучения происходит сшивки за счет радикальной полимеризации; на втором этапе, в областях, недоступных для УФ-излучения, происходит реакция полиприсоединения при взаимодействии изоцианатной и гидроксильной групп.

Свойства пленок и покрытий определяются химическим строением пленкообразователя. С целью получения покрытий с высокими защитными и физико-механическими свойствами были созданы УФ-отверждаемые полиуретановые композиции с различными олигомерами.

На современном рынке представлены различные олигомеры изоцианат-содержащих акрилатов, которые отличаются вязкостью, молекулярной массой и функциональностью. Наличие ассортимента позволяет проанализировать и разработать оптимальную рецептуру лакокрасочного материала УФ-отверждения.

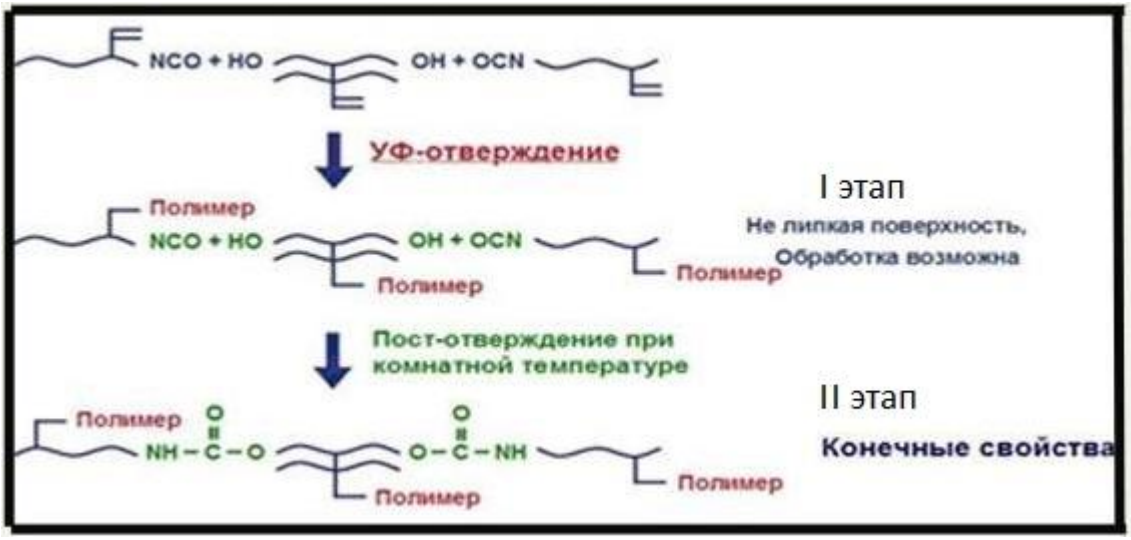


Рисунок 8 – Схема получения покрытия по технологии двойного УФ-отверждения

Композиции готовили в соответствии с рецептурами, представленными в таблице 11.

Таблица 11 – Процентное содержание компонентов в рецептуре

№	Название компонента	Содержание, %		
		1	2	3
1	Алифатический изоцианатсодержащий акрилат Desmolux XP 2510	91	-	-
	Алифатический изоцианатсодержащий акрилат Desmolux VP LS 2396	-	91	-
	Алифатический изоцианатсодержащий акрилат Laromer LR 9000	-	-	91
2	2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид	1	1	1
3	2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропанон	7	7	7
4	Силиконакрилат	1,2	1,2	1,2
5	Органомодифицированный полисилоксан	0,1	0,1	0,1
	Основа	100	100	100
6	Сложный гидроксилсодержащий полиэфиракрилат Desmolux 2733	72,8	72,2	100

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 12.

Таблица 12 – 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	+++

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 (рисунок 8).

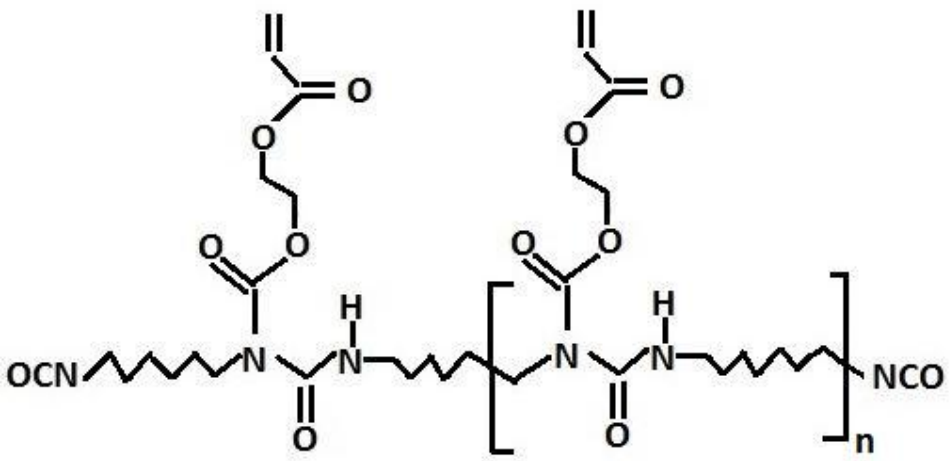


Рисунок 8 – Строение олигомера по патенту WO 00/39183

3.2 Изучение покрытий на основе полиуретановых двухкомпонентных фотополимерных композиций с различными гидроксилсодержащими компонентами

Для созданий покрытий двойного отверждения были использованы композиции на основе изоцианатсодержащего акрилата с функциональностью равной 2 по изоцианатным группам и гидроксилсодержащих сложных полиэфиракрилатов: компонент А – с содержанием гидроксильных групп 1 масс.%, молекулярной массой около 1500 г/моль, содержание двойных связей

7,5; и компонент В – содержание ОН-групп 1 масс.%, содержание двойных связей 4,6, с молекулярной массой около 1000 г/моль.

Степень отверждения покрытия определяет комплекс его физико-механических и защитных свойств и поэтому является важным показателем качества покрытий. Для материалов УФ-отверждения важна скорость набора твердости, которая показывает готовность изделия к эксплуатации. Ежесуточное измерение твердости покрытия позволяет определить время формирования покрытия.

На рисунке 9 изображено время полного отверждения покрытия на основе двухкомпонентной полиуретановой композиции УФ-отверждения. Испытания показали, что выбор гидроксилсодержащего компонента при соотношении NCO/OH (1:1) не влияет на скорость формирования покрытия.

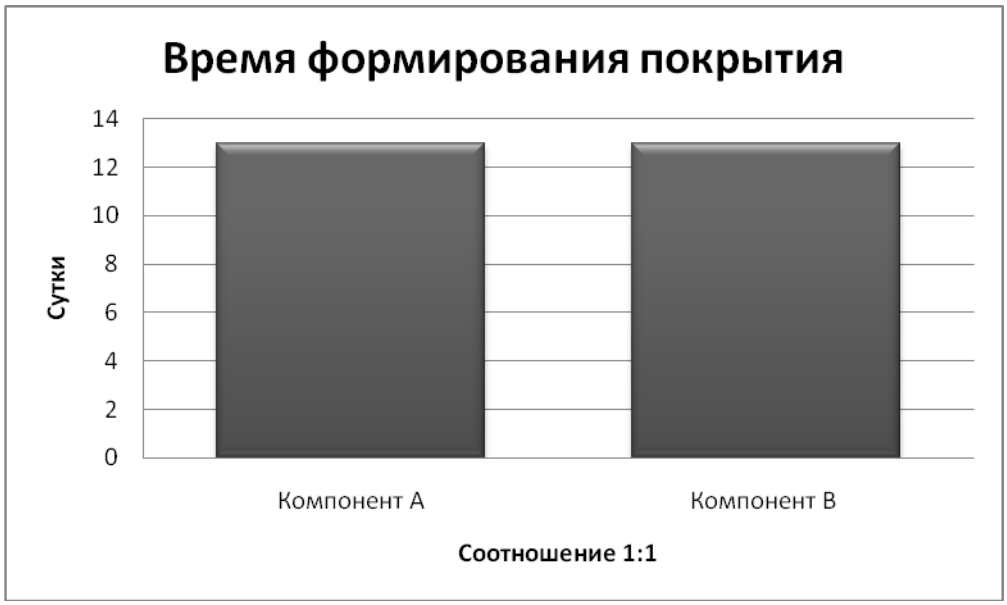


Рисунок 9 – Влияние состава композиции на время полного отверждения покрытия

Другим способом определения формирования покрытия стал ИК-спектральный анализ. ИК-спектроскопия дает возможность получать количественные данные о содержании тех или иных групп атомов, связей и их сочетании в молекуле. Методом ИК-спектрального анализа проводилась оценка изменения относительного содержания изоцианатных групп в фотоотверждённых

пленках влагозащитных покрытий по ходу их выдержки в среде с заданной влажностью.

Работа проведена на плёнках влагозащитных покрытий двух рецептур № 2 (с компонентом А) и № 4 (с компонентом В) (с.46, таблица 9), изготовленных поливом на фторопластовую подложку с последующим фотоотверждением. Из состава рецептуры 1 были изготовлены плёнки №№ 1-4 и 9-12, из состава рецептуры 2 были изготовлены плёнки №№ 5-8 и 13-16. Непосредственно сразу после фотополимеризации были зарегистрированы ИК-спектры плёнок в исходном состоянии. После чего плёнки проходили выдержку в среде с влажностью 75%.

Данные ИК-спектроскопии получены на ИК-спектрометре Avatar 370, оснащённом приставкой НПВО iTR (Thermo Nicolet). Обработка и представление спектральной информации в среде ПО OMNIC.

Относительная концентрация изоцианатных групп (-NCO) оценивалась полуколичественным методом. Аналитическая полоса – валентные колебания изоцианатной группы вблизи 2265 $см^{-1}$. Внутренний стандарт – полоса поглощения вблизи 2932 $см^{-1}$ - антисимметричные валентные колебания связей С-Н в $-CH_2-$ фрагментах. Опорные точки при проведении базовых линий:

для пика 2265 $см^{-1}$ - 2100÷2500 $см^{-1}$;

2932 $см^{-1}$ - 2700÷3100 $см^{-1}$;

Таким образом, содержание изоцианатных групп оценивалось отношением интенсивностей указанных полос $I_{2265\,см^{-1}}/ I_{2932\,см^{-1}}$. За 100% принято исходное содержание изоцианатных групп, которое было рассчитано как среднее арифметическое для 8-ми значений $I_{2265\,см^{-1}}/ I_{2932\,см^{-1}}$, полученных на свежеприготовленных пленках каждой рецептуры.

Данные ИК-спектрального анализа, результаты их обработки и графические представления полученных оценок представлены: для плёнок рецептуры 2 в таблице 12 и на рисунках 10 и 12; для плёнок рецептуры 4 в таблице 13 и на рисунках 11 и 12.

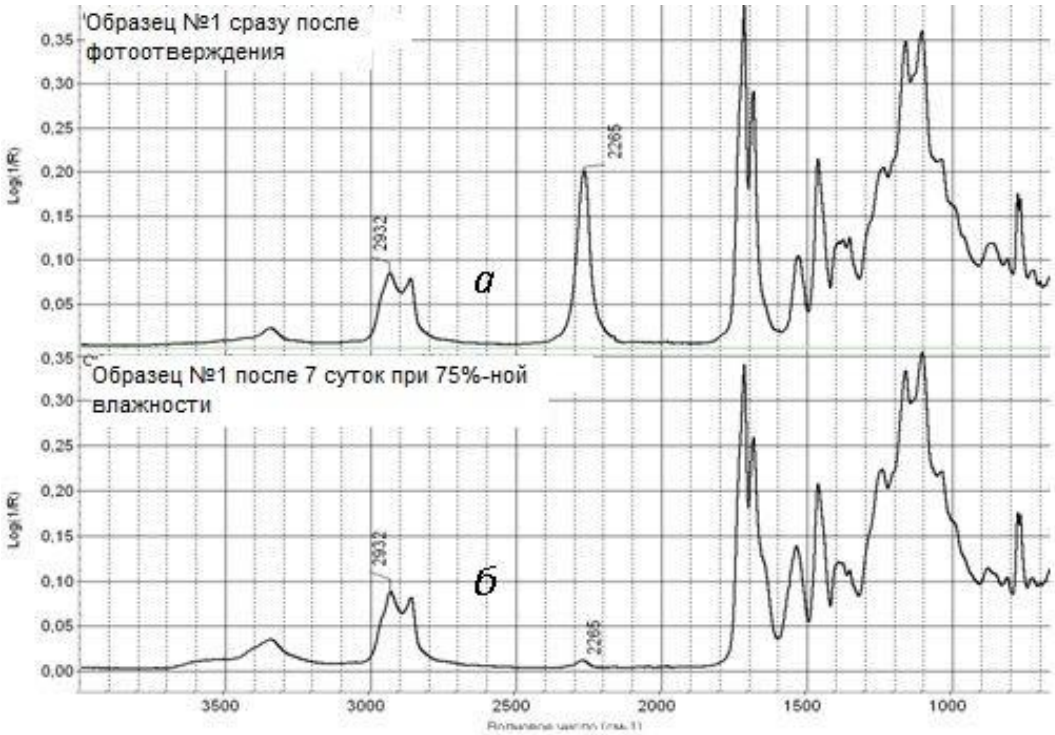


Рисунок 10 – Типичные ИК-спектры образцов рецептуры 2

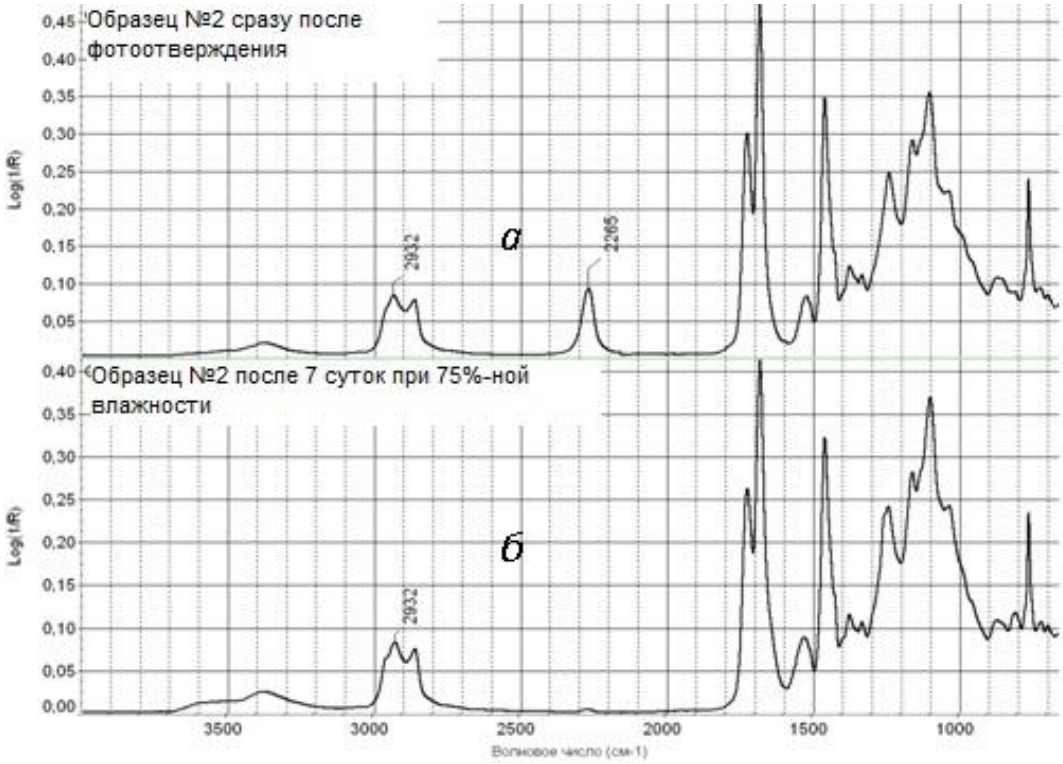


Рисунок 11 – Типичные ИК-спектры образцов рецептуры 4

Таблица 12 – Содержание изоцианатных групп в плёнках рецептуры 2 (с. 46, таблица 9)

№ образца	$I_{2932\ см}^{-1}$	$I_{2265\ см}^{-1}$	Отношение $I_{2265\ см}^{-1} / I_{2932\ см}^{-1}$		Относительное содержание групп **NCO, %** (от исходного)
			расчетное	среднее	
1	2	3	4	5	6
Исходные пленки (сразу после фотоотверждения)					
1	0,0790	0,1960	2,4810	2,4960	100
9	0,0760	0,1900	2,500		
2	0,0760	0,1890	2,4868		
10	0,0780	0,1970	2,5256		
3	0,0780	0,1970	2,5256		
11	0,0780	0,1920	2,4615		
4	0,0780	0,1980	2,5385		
12	0,0780	0,1910	2,4487		
После выдержки 1 сутки					
1	0,0817	0,1380	1,6891	1,6990	68,1
9	0,0820	0,1417	1,7280		
2	0,0823	0,1390	1,6889		
10	0,0825	0,1410	1,7091		
3	0,0807	0,1390	1,7224		
11	0,0813	0,1359	1,6716		
4	0,0821	0,1408	1,7150		
12	0,0816	0,1361	1,6679		
После выдержки 2 суток					
1	0,0769	0,0795	1,0338	0,9745	39,0
9	0,0793	0,0774	0,9760		
2	0,0791	0,0799	1,0101		
10	0,0783	0,0790	1,0089		
3	0,0781	0,0789	1,0102		
11	0,0788	0,0682	0,8655		
4	0,0795	0,0765	0,9623		
12	0,0786	0,0730	0,9288		
После выдержки 3 суток					
1	0,0799	0,0375	0,4693	0,5893	23,6
9	0,0747	0,0369	0,4940		
2	0,0799	0,0418	0,5232		
10	0,0833	0,0546	0,6555		
3	0,0678	0,0597	0,8805		
11	0,0679	0,0439	0,6465		
4	0,0784	0,0446	0,5689		
12	0,0817	0,0389	0,4761		

Продолжение табл. 12

1	2	3	4	5	6
7После выдержки 7 суток					
1	0,0560	0,0100	0,1786	0,2180	8,7
9	0,0760	0,0130	0,1711		
2	0,0510	0,0110	0,2157		
10	0,0790	0,0174	0,2203		
3	0,0693	0,0210	0,3030		
11	0,0780	0,0152	0,1949		
4	0,0680	0,0159	0,2338		
12	0,0640	0,0145	0,2266		

Таблица 13 – Содержание изоцианатных групп в пленках рецептуры 4 (с. 46, таблица 9)

№ образца	$I_{2932\ см}^{-1}$	$I_{2265\ см}^{-1}$	Отношение $I_{2265\ см}^{-1} / I_{2932\ см}^{-1}$		Относительное содержание групп **NCO, %** (от исходного)
			расчетное	среднее	
1	2	3	4	5	6
Исходные пленки (сразу после фотоотверждения)					
5	0,0770	0,0879	1,1416	1,1371	100
13	0,0680	0,0725	1,0662		
6	0,0770	0,0868	1,1273		
14	0,0770	0,0886	1,1506		
7	0,0770	0,0881	1,1442		
15	0,0750	0,0917	1,2227		
8	0,0760	0,0851	1,1197		
16	0,0770	0,0866	1,1247		
После выдержки 1 сутки					
5	0,0782	0,0566	0,7238	0,7261	63,9
13	0,0786	0,0571	0,7265		
6	0,0745	0,0562	0,7544		
14	0,0774	0,0542	0,7003		
7	0,0765	0,0571	0,7464		
15	0,0764	0,0546	0,7147		
8	0,0775	0,0562	0,7252		
16	0,0778	0,0558	0,7172		
После выдержки 2 суток					
5	0,0775	0,0377	0,4865	0,4864	42,8
13	0,0782	0,0403	0,5153		
6	0,0769	0,0351	0,4564		
14	0,0784	0,0372	0,4745		
7	0,0768	0,0369	0,4805		
15	0,0767	0,0382	0,4980		
8	0,0774	0,0395	0,5103		
16	0,0773	0,0363	0,4696		

Продолжение табл.13

1	2	3	4	5	6
После выдержки 3 суток					
5	0,0751	0,0236	0,3142	0,3164	27,8
13	0,0797	0,0209	0,2622		
6	0,0702	0,0194	0,2764		
14	0,0697	0,0266	0,3816		
7	0,0692	0,0221	0,3194		
15	0,0694	0,0233	0,3357		
8	0,0765	0,0246	0,3216		
16	0,0756	0,0242	0,3201		
После выдержки 7 суток					
5	0,0760	0,0100	0,1316	0,2180	8,7
13	0,0760	0,0129	0,1697		
6	0,0724	0,0112	0,1547		
14	0,0740	0,0086	0,1162		
7	0,0751	0,0108	0,1438		
15	0,0709	0,0080	0,1128		
8	0,0697	0,0094	0,1349		
16	0,0738	0,0086	0,1165		

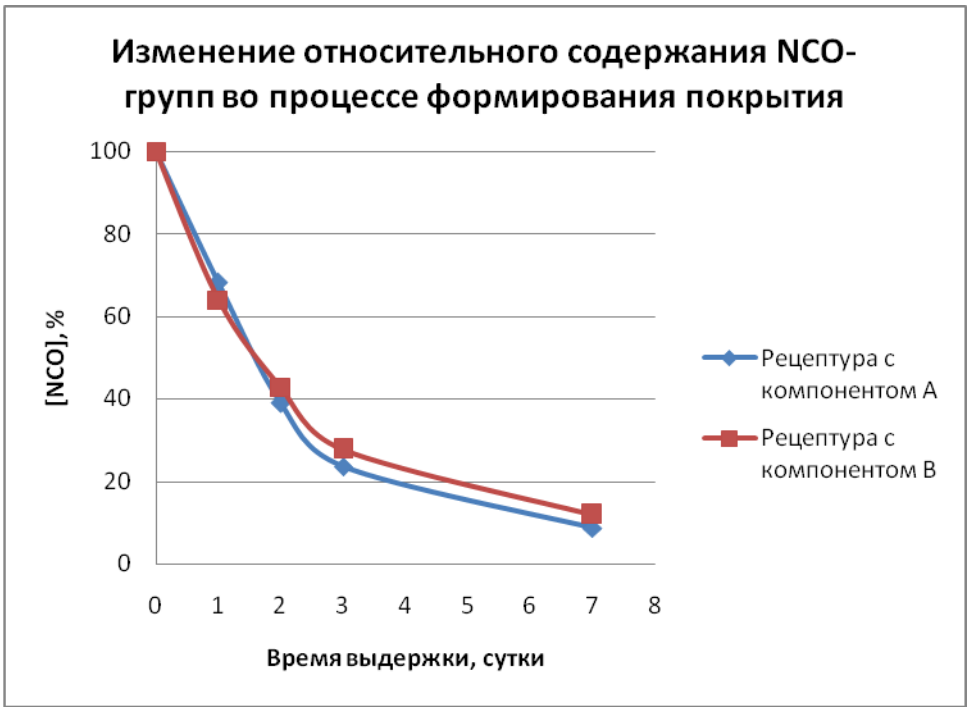


Рисунок 12 – Графическое представление изменения относительного содержания изоцианатных групп в пленках при 75% относительной влажности

Определение изменения относительного содержания изоцианатных групп методом ИК-спектроскопии показывает, что скорость формирования покрытий из композиций с компонентом А и компонентом В одинакова.

На рисунке 13 изображено влияние выбора гидроксилсодержащего компонента на твердость покрытия. Композиция с компонентом А (с большим количеством двойных связей) обладает большей твердостью – 0,68у.е., тогда как твердость покрытия на основе композиции с компонетом В составляет 0,61у.е.

Влагостойкость – характеристика покрытия, способность длительное время противостоять воздействию влаги. Плохая влагостойкость покрытия может приводить к возникновению блистеринга, мелению и потере адгезии. Влагостойкость напрямую связана с водопоглощением (паропроницаемостью) и гидрофобностью полимерной пленки.

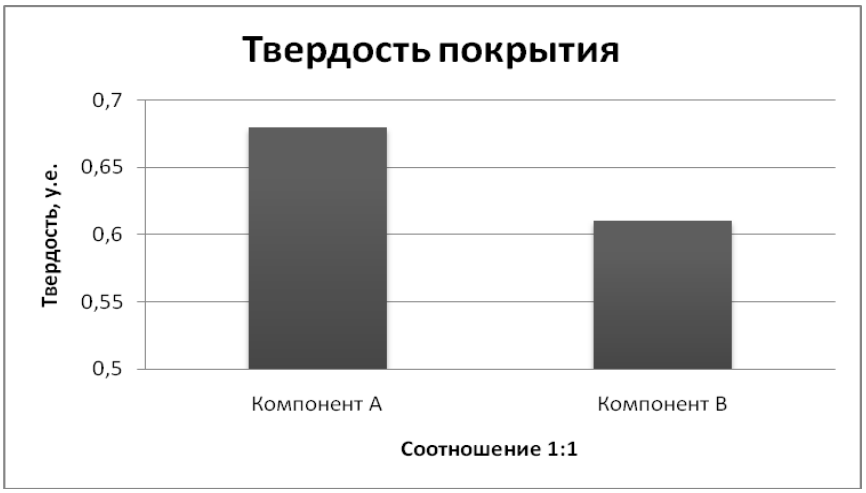


Рисунок 13 – Влияние состава фотополимерной композиции на твердость покрытия

На рисунке 14 изображено влияние компонентов в полиуретановой композиции на паропроницаемость полиуретанового покрытия. Как видно, на паропроницаемость влияет структура компонентов с гидроксильными группами. Паропроницаемость пленки с компонентом А (молекулярная масса 1500 г/моль) составляет $4{,}8*10^{-3}$ г/м^2*сут. В то время паропроницаемость пленок с компонентом В (молекулярная масса – 1000г/моль) составляет $7{,}0*10^{-3}$ г/м^2*сут. Видимо композиция с компонентом с большим количеством двойных связей образует более жесткую, твердую и паронепроницаемую пленку.

На рисунке 15 изображено влияние компонентов в полиуретановой композиции на поверхностную энергию полиуретанового покрытия при содержании NCO/OH групп в композиции в стехиометрическом соотношении. В композиции с компонентом А наблюдается пониженная поверхностная энергия, что говорит о большей гидрофобности получаемого покрытия.

Композиция с гидроксилсодержащим компонентом А с молекулярной массой 1500 г/моль и функциональностью по двойным связям 7,5 образует более твердое покрытие, с меньшей паропроницаемостью и поверхностной энергией, поэтому обладает лучшей водо- и солестойкостью.

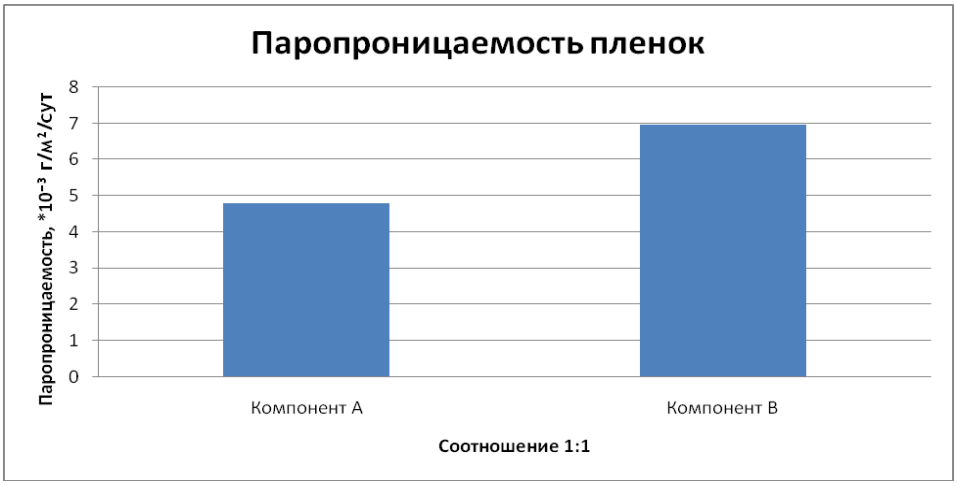


Рисунок 14 – Влияние компонентов в фотополимерной композиции на паропроницаемость получаемого покрытия

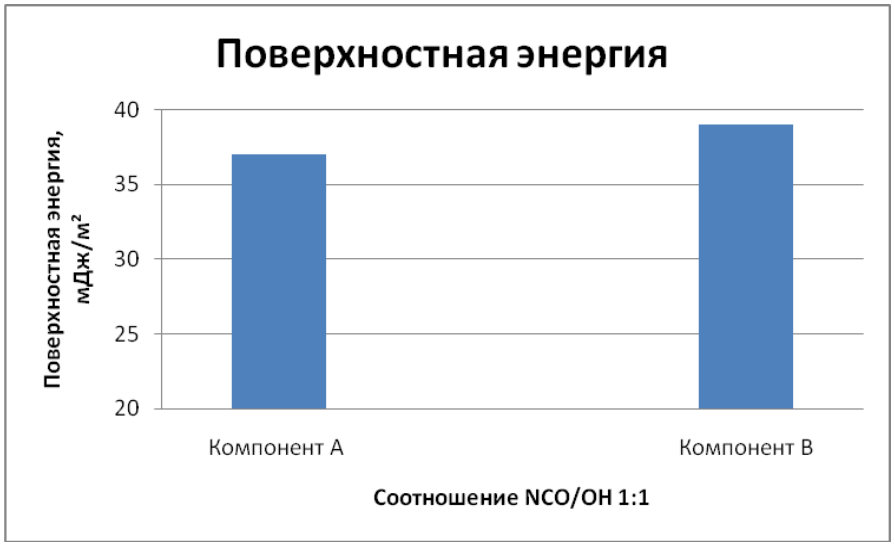


Рисунок 15 – Влияние компонентов в фотополимерной композиции на поверхностную энергию получаемого покрытия

В камере соляного тумана покрытия с толщинами 50 мкм простояли: с компонентом А – 250 часов, с компонентом В – 200 часов (рисунок 16).

Рисунок 16 – Результаты испытания покрытий в камере соляного тумана во времени

В таблице 14 представлены диэлектрические характеристики изучаемых материалов. Испытания диэлектрических свойств пленок в исходном состоянии показали:

- высокие показатели удельного объемного электрического сопротивления ($\approx 10^{15}$ Ом*см), которые превосходят значения для лака УР-231 ($\approx 10^{14}$ Ом*см);

- поверхностное сопротивление соответствует фактическим значениям лака УР-231 (в ТУ на УР-231 данная величина не регламентируются);

- электрическая прочность для покрытий находится на высоком уровне.

Таблица 14 – Диэлектрические характеристики и электрическая прочность

	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
Требования по техническому заданию	$1{,}00*10^{14}$	-	-	-	60	-

В результате проведенных испытаний в качестве отвердителя уретановой двухкомпонентной композиции УФ-отверждения был выбран гидроксилсодержащий полиэфиракрилат с молекулярной массой 1500г/моль, функциональностью двойных связей 7,5, содержанием ОН-групп 1 масс.% (компонент А).

3.3 Изучение влияния соотношения изоцианатных и гидроксильных групп на защитные и физико-механические свойства покрытий

В традиционных полиуретановых покрытиях, где нет механизма УФ-отверждаения, возможно получение покрытий с высокими физико-механическими характеристиками за более короткое время при не соблюдении

стехиометрического соотношения. При получении полиуретанов, как известно, соотношение NCO/OH может варьироваться в широких пределах. Может быть 1/0,8; 1/1, 0,8/1. Так как композиция состоит из полиола и изоцината, то радикальные группы частично сшиты. Влияет соотношение компонентов на характеристики покрытий? С целью выяснить, как влияет соотношение компонентов на характеристики покрытий, мы брали соотношение компонентов 1:0,8; 1:1 и 1:1,2. На рисунке 17 изображено влияние соотношения компонентов в полиуретановой композиции на время формирования покрытия. Определение времени полного отверждения покрытий показали, что формирование покрытия на основе композиции с 20% превышением гидроксилсодержащего олигомера в соотношении NCO/OH происходит за 9 суток, в то время как композиции с эквивалентным содержанием NCO/OH групп набирали свои физико-механические характеристики в течение 13 суток, а композиции с 20% превышением изоцианатного компонента формировали покрытие в течение 16 суток.

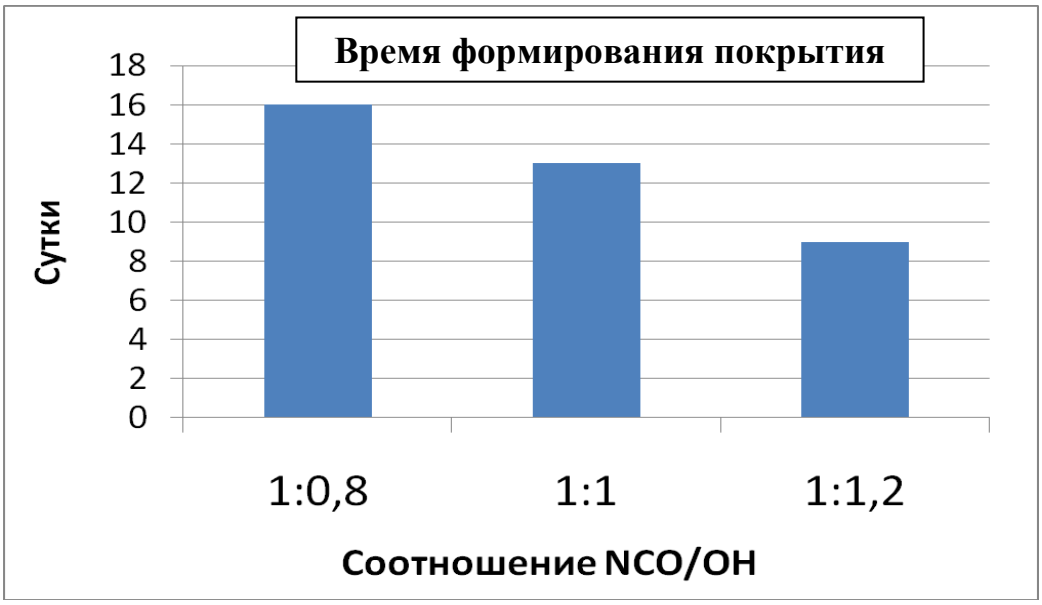


Рисунок 17 – Зависимость времени формирования покрытия от соотношения компонентов в композиции с компонентом А

Из-за длительного времени формирования покрытия на основе полиуретановой композиции УФ-отверждения с соотношением NCO/OH 1:0,8 для дальнейшего изучения были выбраны композиции с соотношением NCO/OH 1:1 и 1:1,2.

Одним из способов направленного влияния на свойства получаемого покрытия является изменение количества гидроксилсодержащего олигомера. Если не соблюдается стехиометрическое соотношение NCO/OH групп, а в работе рассматривается вариант с превышением гидроксилсодержащих компонентов на 20%, то получаемое покрытие отличается большей эластичностью, но при этом более подвержен воздействию воды, растворителей и химикатов. В данном случае можно говорить о «недоотверждении» покрытия, так как при таком соотношении компонентов оказывается недостаток изоцианатных групп. Это и подтверждают результаты испытаний, твердость и паропроницаемость покрытий (рисунок 18).

Покрытие на основе композиции в стехиометрическом соотношении NCO/OH групп обладает большей твердостью – 0,68 у.е., тогда как при соотношении NCO/OH групп – 0,55 у.е. Паропроницаемость и поверхностная энергия полученных покрытий находится на одном уровне.

Стойкость в камере соляного тумана покрытия на основе фотополимерной двухкомпонентной полиуретановой композиции со стехиометрическим соотношением NCO/OH групп показало, что избыток гидроксильных групп ведет к ухудшения защитных свойств (таблица 15).

Таблица 15 – Стойкость в камере соляного тумана покрытия толщиной 50 мкм

Композиция с компонентом А	Стойкость в камере соляного тумана, час
NCO/OH – 1:1	250
NCO/OH – 1:1,2	120

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 (таблица 16).

Таблица 16 – Диэлектрические характеристики и электрическая прочность

	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом*см		Поверхностное электрическое сопротивление, Ом		Электрическая прочность, кВ/мм	
Соотношение NCO/OH групп	1:1	1:1,2	1:1	1:1,2	1:1	1:1,2
Композиция с компонентом А	$4{,}14*10^{15}$	$1{,}11*10^{14}$	$1{,}39*10^{14}$	$8{,}72*10^{13}$	69	20

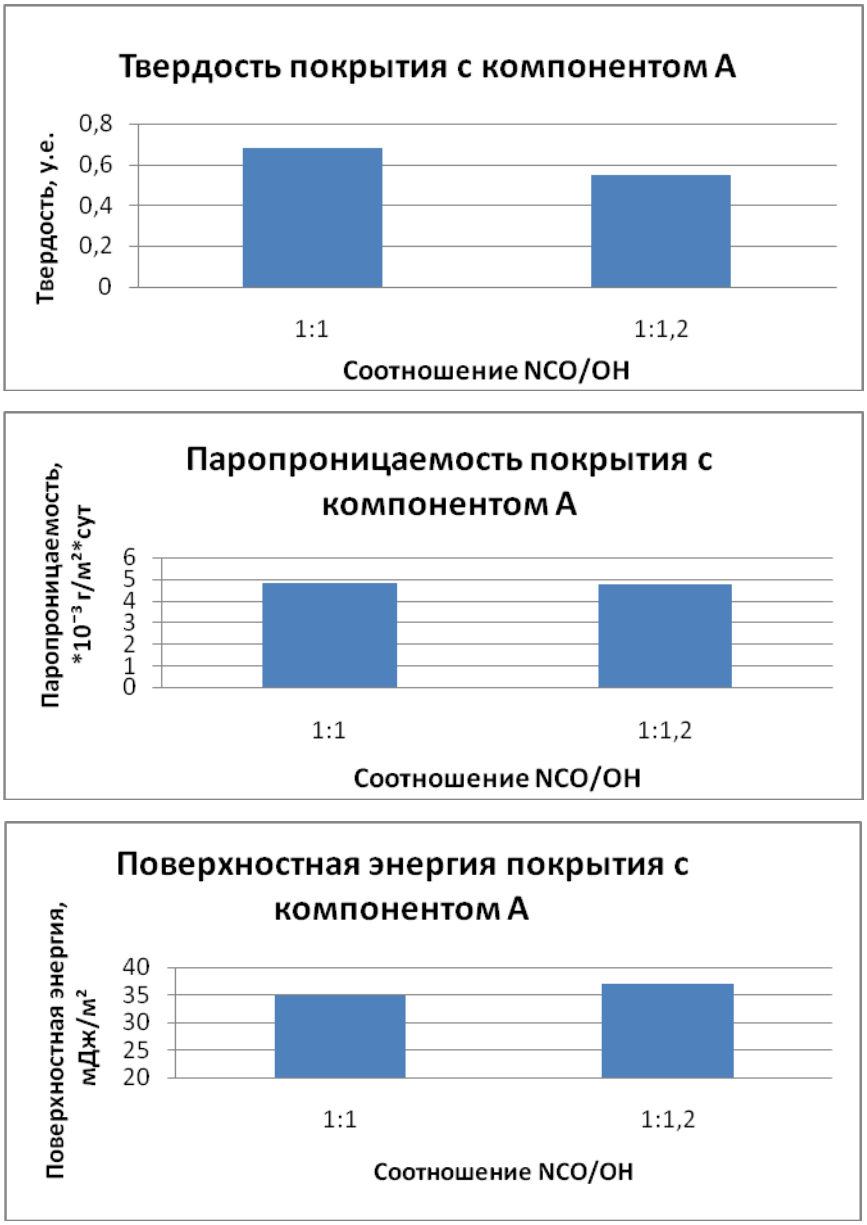


Рисунок 18 – Влияние соотношения NCO/OH групп в фотомолимерной полиуретановой композиции на твердость, паропроницаемость и поверхностную энергию покрытия

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

3.4 Изучение влияния винилтриалкоксисиланов на защитные и диэлектрические свойства УФ-отверждаемых покрытий на основе двухкомпонентных композиций

в стехиометрическом соотношении NCO/OH групп

УФ-отверждаемые полиуретановые композиции поддаются модификации, которая заключается в изменении строения сетки полимера путём добавления соединений, встраивающихся в ее состав. Для увеличения физико-механических и защитных характеристик покрытий, увеличения устойчивости к растворам солей и воде проводилась модификация композиций кремний органическими соединениями - винилтриэтоксисиланом и винилтри(2-метоксиэтокси)силаном. Получали композиции с компонентом А в соотношении NCO/OH 1:1 с разной степенью модификации (0, 2, 5,7 и 10% по весу).

В таблице 17 приведены результаты влияния винилтриэтоксисилана и винил(2-метокси-этокси)силана на время формирования покрытия.

Таблица 17 – Результаты испытаний влияния кремнийорганического модификатора на время формирования покрытий

	Винилтриэтоксисилан	Винилтри(2-метоксиэтокси)силан
Концентрация	Сутки	
0	13	13
2	8	10
5	10	10
7	12	10
10	15	10

На рисунке 19 показано влияние модификаторов на время отверждения полиуретанового покрытия. При концентрации винилтриэтоксисилана 2 масс.% происходит сокращение времени формирования пленки с 13 до 8 сут., при росте концентрации модификатора происходит увеличение скорости формирования пленки до 15 сут. Винилтри(2-метоксиэтокси)силан уменьшает время отверждения пленки с 13 до 10 сут. в количестве 2 масс.% и дальнейшее увеличение концентрации не влияет на время формирования пленки.

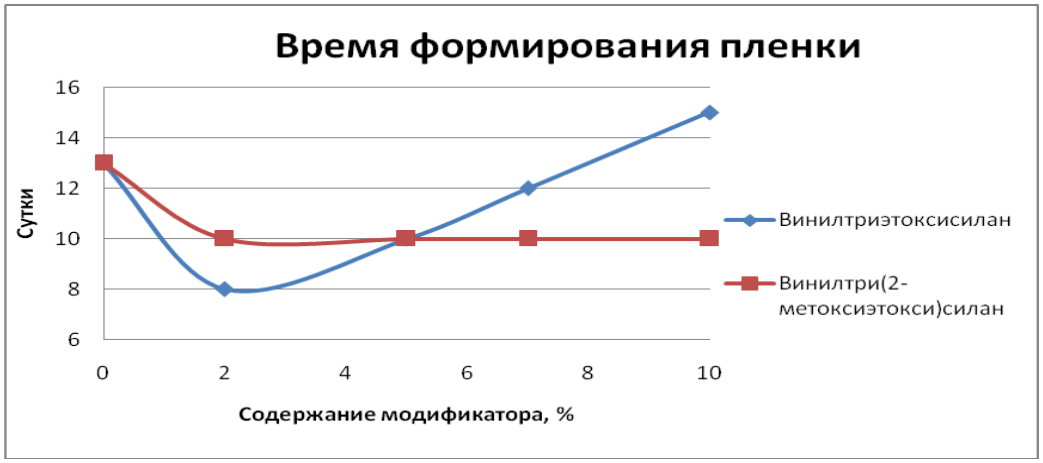


Рисунок 19 – Влияние кремнийорганических модификаторов на время формирования покрытия

В таблице 18 показано влияние модифицирующих добавок на твердость полиуретанового покрытия.

Таблица 18 – Результаты испытаний влияния количества модификатора на твердость покрытий

	Винилтриэтоксисилан	Винилтри(2-метоксиэтокси)силан
Концентрация	Твердость, у.е.	
0	0,68	0,68
2	0,60	0,55
5	0,56	0,53
7	0,57	0,53
10	0,60	0,53

На рисунке 20 представлены результаты исследования влияния винилтриэтоксисилана и винилтри(2-метокси-этокси)силана на твердость покрытия. В зависимости от строения модифицирующей добавки на малых

концентрациях происходит уменьшение твердости с 0,68 до 0,53 у.е. для винилтри(2-метоксиэтокси)силана, при дальнейшем добавлении модификатора твердость незначительно вырастает и остается постоянной. При добавлении винилтриэтоксисилана твердость изменяется менее значительно.

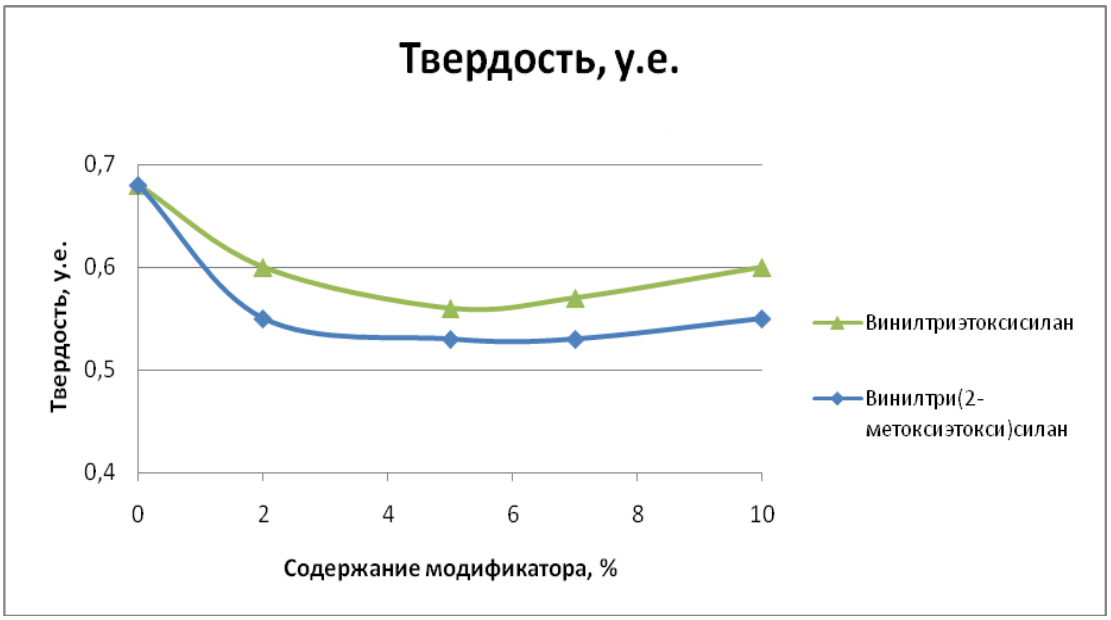


Рисунок 20 – Влияние кремнийорганических модификаторов на твердость полиуретанового покрытия

В таблице 19 приведены результаты исследования влияния модифицирующих добавок на предел прочности УФ-отверждаемого покрытия

Таблица 19 – Влияние винилтриэтоксисилана и винилтри(2-метоксиэтокси)силана на предел прочности покрытий

	Винилтриэтоксисилан	Винилтри(2-метоксиэтокси)силан
Концентрация	Предел прочности, Н/мм^2	
2	6,31	5,88
5	6,20	3,76
7	5,72	13,39
10	4,90	1,63

На рисунке 21 показано влияние кремнийорганических модификаторов на предел прочности полиуретанового покрытия. Из результатов видно, что винилтри(2-метокси-этокси)силан в композиции увеличивает предел прочности получаемых покрытий, в отличии от композиций с винилтриэтоксисиланом.

Особенно, при введении 7 масс.% винилтри(2-метокси-этокси)силана в композицию при стехиометрическом соотношении компонентов приводит к увеличению предела прочности в два раза.

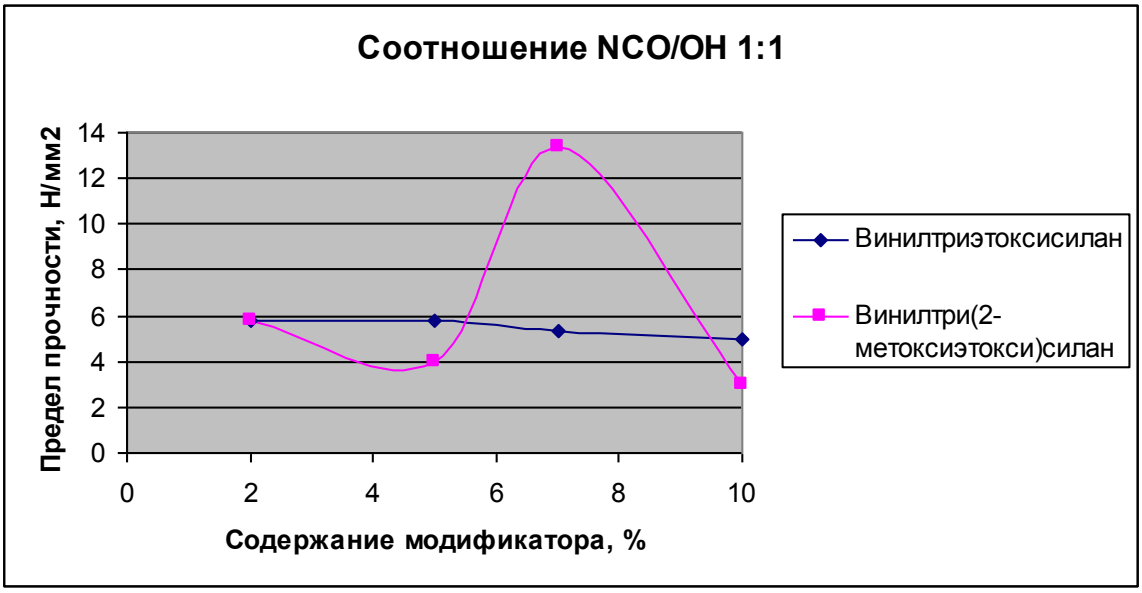


Рисунок 21 – Влияние кремнийорганических модификаторов на предел прочности УФ-отверждаемого покрытия

В таблице 20 приведены результаты исследования влияния модифицирующих добавок на паропроницаемость УФ-отверждаемого покрытия.

Таблица 20 – Влияние винилтриэтоксисилана и винилтри(2-метоксиэтокси)силана на паропроницаемость покрытий

	Винилтриэтоксисилан	Винилтри(2-метоксиэтокси)силан
Концентрация	Паропроницаемость, $*10^{-3}$ г/м^2*сут	
0	4,8	4,8
2	6,8	3,4
5	5,8	4,1
7	5,0	5,0
10	3,5	6,7

На рисунке 22 показано влияние кремнийорганических модификаторов на паропроницаемость УФ-отверждаемого покрытия. Из результатов видно, что при введении 2 масс.% винилтри(2-метокси-этокси)силана в композицию происходит снижение паропроницаемости. В остальных же случаях добавки приводит к увеличению паропроницаемости.

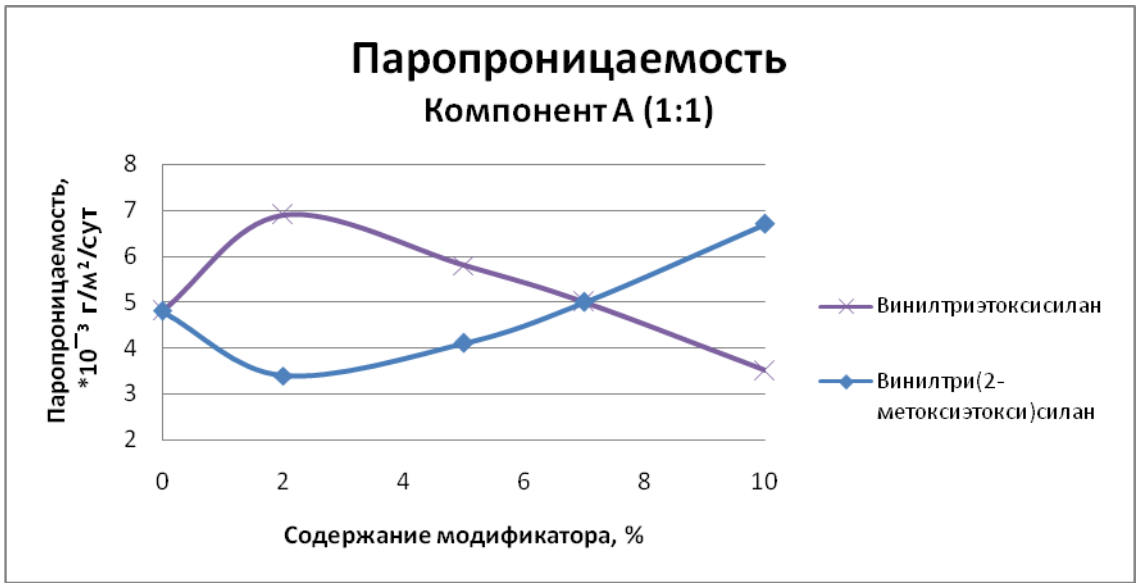


Рисунок 22 – Влияние кремнийорганических модификаторов на паропроницаемость покрытия

В таблице 21 приведены результаты исследования влияния модифицирующих добавок на поверхностную энергию УФ-отверждаемого покрытия.

Таблица 21 – Влияние винилтриэтоксисилана и винилтри(2-метоксиэтокси)силана на поверхностную энергию покрытий

	Винилтриэтоксисилан	Винилтри(2-метоксиэтокси)силан
Концентрация	Поверхностная энергия, мДж/м^2	
0	37,0	37
2	39,7	33
5	36,6	31
7	36,0	32
10	36,0	33

На рисунке 23 показано влияние кремнийорганических модификаторов на поверхностную энергию УФ-отверждаемого покрытия. Из результатов видно, что введение винилтри(2-метокси-этокси)силана в количестве от 2 масс.% до 7 масс.% в композицию происходит более значительное понижение поверхностной энергии, чем при введении винилтриэтоксисилана.

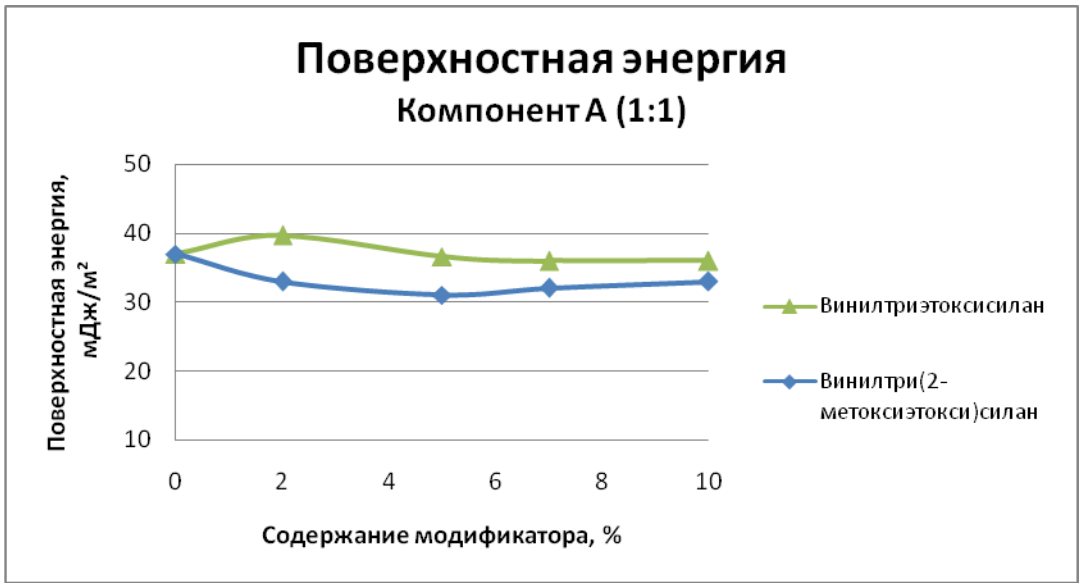


Рисунок 22 – Влияние кремнийорганических модификаторов на поверхностную энергию покрытия

Испытания покрытий толщиной 50 мкм, модифицированных винилтриалкоксисиланами, в камере соляного тумана показали следующие результаты (таблица 22).

Таблица 22 – Стойкость покрытия на основе композиции с компонентом А в стехиометрическом соотношении NCO/OH групп в камере соляного тумана

	Стойкость в камере соляного тумана, час
Винилтриэтоксисилан (2 масс.%)	400
Винилтри(2-метоксиэтокси)силан (2 масс.%)	500

Также исследования показали что винилтриалкоксисиланы не ухудшают диэлектрические характеристики и электрическую прочность покрытия (таблица 23).

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.

Таблица 23 – Электрическое сопротивление и электрическая прочность покрытия на основе композиции с компонентом А со стехиометрическим соотношением NCO/OH групп

	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

3.5 Изучение влияния винилтриалкоксисиланов на защитные и диэлектрические свойства УФ-отверждаемых покрытий на основе двухкомпонентных композиций в соотношении NCO/OH 1:1,2

Исследовано влияние винилалкоксисиланов на защитные и физико-механические и диэлектрические свойства покрытий на основе композиции с компонентом А со соотношением NCO/OH групп 1:1,2.

В таблице 24 приведены результаты влияния винилтриэтоксисилана и винил(2-метокси-этокси)силана на время формирования покрытия.

Таблица 24 – Результаты испытаний влияния кремнийорганического модификатора на время формирования покрытий

	Винилтриэтоксисилан	Винилтри(2-метоксиэтокси)силан
Концентрация	Сутки	
0	9	9
2	12	13
5	12	13
7	12	13
10	12	8

На рисунке 23 графически представлено влияние модификаторов на время отверждения полиуретанового покрытия. При концентрации винилтриэтоксисилана 2 масс.% происходит увеличение времени формирования пленки с 9 до 12 сут., и при росте концентрации винилтриэтоксисилана скорость формирования покрытия не изменяется. Винилтри(2-метоксиэтокси)силан увеличивает время формирования покрытия с 9 до 13 сут. в количестве от 2 масс.% до 7 масс.%, и с дальнейшим увеличением концентрации время формирования покрытия снижается до 8 сут.

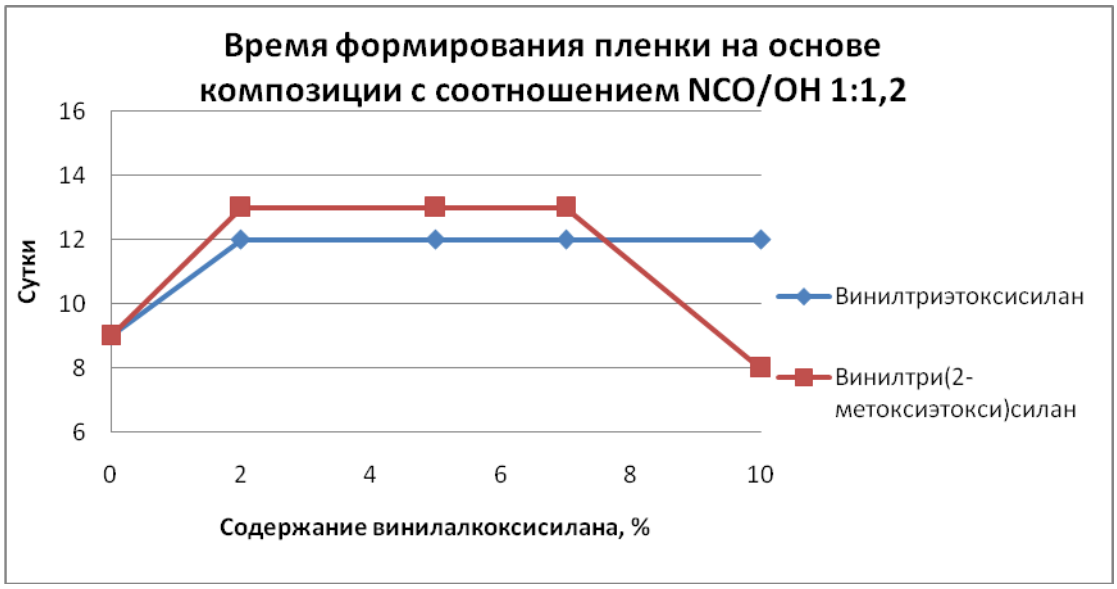


Рисунок 23 – Влияние винилалкоксисилана на время формирования покрытия

В таблице 25 представлены данные влияния винилалкоксисиланов с концентрацией 2 масс.% на твердость получаемого покрытия.

Таблица 25 – Твердость покрытий, на основе двухкомпонентной полиуретановой композиции в соотношении NCO/OH групп 1:1,2, модифицированной винилтриалкоксисиланами

	Винилтриэтоксисилан	Винилтри(2-метоксиэтокси)силан
Концентрация	Твердость, у.е.	
0	0,55	0,55
2	0,53	0,50
5	0,53	0,50
7	0,53	0,48
10	0,51	0,43

На рисунке 24 изображено влияние винилалкоксисиланов в композиции УФ-отверждения на твердость покрытия. Введение винилтри(2-метоксиэтокси)силана приводит к снижению твердости с 0,55 у.е. до 0,43 у.е. В случае винилтриэтоксисилана твердость снижается незначительно (с 0,55 до 0,51 у.е.).

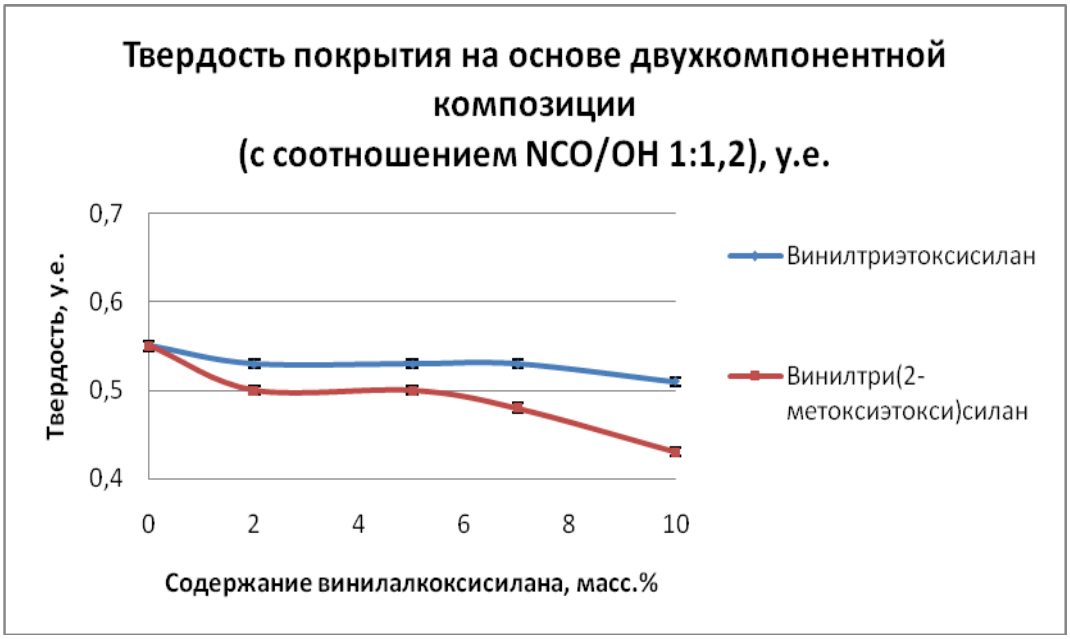


Рисунок 24 – Влияние модификаторов на твердость покрытия при разных соотношениях исходных компонентов

В таблице 26 представлены данные влияния винилалкоксисиланов с концентрацией 2 масс.% на паропроницаемость получаемого покрытия.

Таблица 26 – Паропроницаемость покрытий, на основе двухкомпонентной полиуретановой композиции в соотношении NCO/OH групп 1:1,2, модифицированной винилтриалкоксисиланами

	Винилтриэтоксисилан	Винилтри(2-метоксиэтокси)силан
Концентрация	Паропроницаемость, $*10^{-3}$ г/м^2*сут	
0	4,56	4,56
2	4,53	5,36
5	4,49	5,77
7	4,59	5,79
10	5,38	5,67

На рисунке 25 графически изображено влияние винилалкоксисиланов в композиции УФ-отверждения на паропроницаемость покрытия. Введение винилтри(2-метоксиэтокси)силана приводит к незначительному повышению паропроницаемости с $4{,}56*10^{-3}$ г/м^2*сут до $5{,}38*10^{-3}$ г/м^2*сут. В случае винилтриэтоксисилана паропроницаемость увеличивается при концентрации больше 7 масс.%.

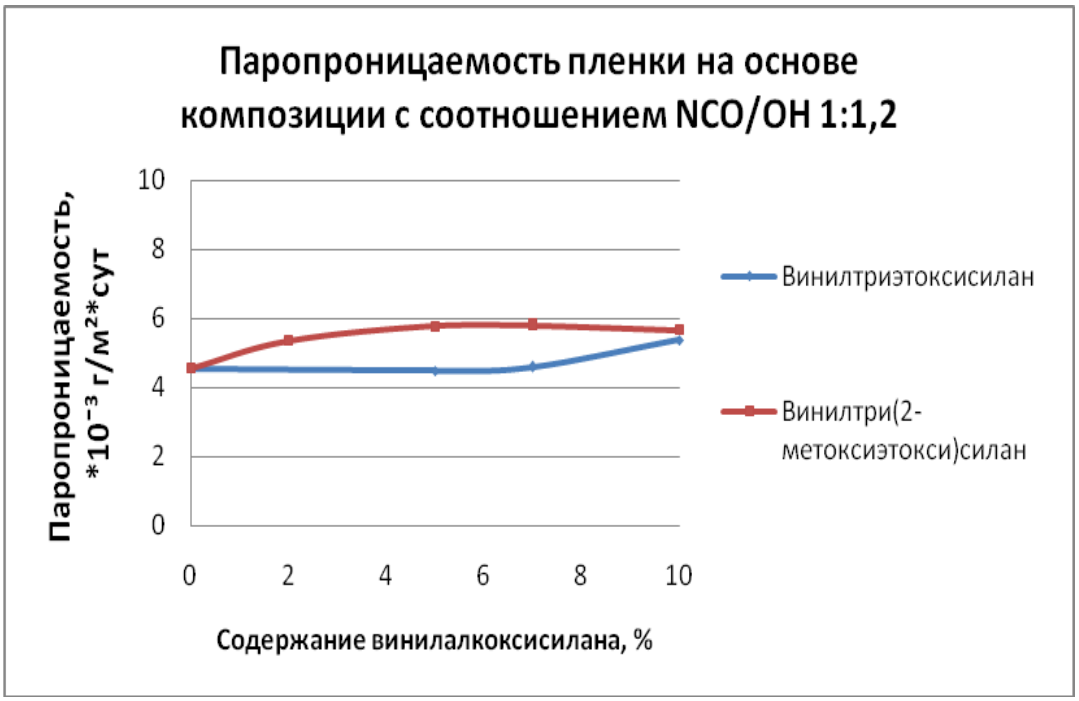


Рисунок 25 – Влияние винилалкоксисиланов на паропроницаемость покрытия при соотношении NCO/OH 1:1,2

В таблице 27 представлены результаты испытаний в камере соляного тумана. Модификация покрытия винилалкоксисиланами не приводит к увеличению защитных свойств покрытий.

Были проведены исследования диэлектрических характеристик покрытий на основе композиций с избытком гидроксилсодержащего компонента, модифицированных винилалкоксисиланами. Показано, что модификация силанами не улучшает диэлектрические характеристики и электрическую прочность покрытий (таблица 28).

Таблица 27 – Стойкость покрытий на основе двухкомпонентной полиуретановой композиции в различных соотношениях NCO/OH групп, модифицированной винилтриалкоксисиланами, с толщиной 50 мкм

Композиция с компонентом А	Стойкость в камере соляного тумана, час	
соотношение NCO/OH групп	1:1	1:1,2
Без винилалкоксисилана	250	120
Винилтриэтоксисилан (2 масс.%)	400	120
Винилтри(2-метоксиэтокси)силан (2 масс.%)	500	120

Таблица 28 – Диэлектрические характеристики покрытий на основе двухкомпонентной полиуретановой композиции в различных соотношениях NCO/OH, модифицированной винилтриалкоксисиланами

	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом*см		Поверхностное электрическое сопротивление, Ом		Электрическая прочность, кВ/мм	
Соотношение NCO/OH групп	1:1	1:1,2	1:1	1:1,2	1:1	1:1,2
Без модификатора	$4{,}14*10^{15}$	$1{,}11*10^{14}$	$1{,}39*10^{14}$	$8{,}72*10^{13}$	69	20
Винилтриэтоксисилан	$3{,}89*10^{15}$	$5{,}96*10^{14}$	$1{,}54*10^{14}$	$7{,}43*10^{13}$	63	18
Винилтри(2-метоксиэтокси)силан	$4{,}02*10^{15}$	$2{,}81*10^{14}$	$1{,}14*10^{14}$	$6{,}53*10^{13}$	61	17

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.

3.6 Технология производства двухкомпонентного лака УФ-отверждения

Основу лака изготавливают в скоростном диссольвере в соответствии с рецептурой (таблица 29).

Таблица 29 – Рецептура двухкомпонентного лака «Акрокор УФ 2К»

№	Название	Содержание, %
1	Алифатический уретанакрилат (Laromer LR9000)	88,7
2	2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропанон	7,0
3	2,4,6-триметил бензоил дифенил фосфиноксид	1,0
4	Силикон акрилат (Dow Corning 57 Additive)	1,2
5	Органомодифицированный полисилоксан (Tego Airex 980)	0,1
6	Винилтри(2-метоксиэтокси)силан	2,0
	Основа, итого	100
7	Отвердитель: Ненасыщенный сложный полиэфиракрилат (Bayer Desmolux 2733)	80

Алифатический изоцианатсодержащий акрилат диспергируют с 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропаноном и 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксидом. После диспергирования компонентов в аппарат загружают пеногаситель и смачиватель и винилтри(2-метоксиэтокси)силан. Полученную смесь перемешивают в течение 30 мин.

Основу и отвердитель лака «Акрокор УФ 2К» тщательно перемешивают и наносят на сухую поверхность методом пневматического распыления при температуре 10-30 ºС. Технические характеристики основы и отвердителя двухкомпонентного лака «Акрокор-УФ 2К» приведены в таблице 30.

Полученное покрытие должно соответствовать требованиям, представленным в таблице 31.

Таблица 30 – 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

Таблица 31 – 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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании комплексного подхода, включающего теоретические и экспериментальные исследования, предложен и научно обоснован способ увеличения защитных характеристик покрытий, увеличения стойкости к растворам солей и воде композиций УФ-отверждения. Способ заключается в выборе олигомеров и их количества в композиции, а также введении в композицию кремнийорганических модификаторов, которые изменяют строение сетки полимера, встраиваясь в ее состав.

При этом основными научными и практическими результатами работы стали:

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».

Список использованной литературы

1. Яковлев, А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий: учебник для вузов / А.Д. Яковлев; изд. 3-е, перераб. – Спб.: ХИМИЗДАТ, 2008. – 448 с.
2. Химическая энциклопедия: В 5т. Т. 3 / Редкол.: И.Л. Кнунянц и др. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1992.
3. Кочкин, В.Ф. Лакокрасочные материалы и покрытия в производстве радиоаппаратуры / В.Ф. Кочкин, А.Е. Гуревич – Л.: Химия, 1991.
4. Рейбман, А.И. Защитные лакокрасочные покрытия / А.И. Рейбман – Л.: Химия, 1982.
5. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 4. Гл. ред. Н.С. Зефиров и др. – М.:, Большая Российская энцикл., 1995.
6. Гольдберг М.М. Материалы для лакокрасочных покрытий. – М.: Химия, 1972.
7. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. Пер. с англ. – М.: Химия, 1968.
8. Антон Большаков. Передовые однокомпонентные уретановые влагозащитные покрытия HumiSeal // Компоненты и технологии. Приложение: Технологии в электронной промышленности. – 2005. – № 3.
9. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 2. Редкол.: Кнунянц И.Л. и др. – М.:, Сов. энцикл., 1992.
10. Ширшова, В.А. Технология влагозащиты и электроизоляции изделий РЭА полипараксилиленом / В.А.Ширшова // Компоненты и технологии. – 2002. – №2.
11. DeBiase J., LaCroce S., Landolt R. Compatibility of PWB Coatings with Assembly Processes // Electronic Packaging and Production, February, 1996.
12. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. Пер. с англ. – М.: Мир, 1984.
13. ТУ 6-21-14-90. Лаки эпоксидно-уретановые УР-231 и УР-231 Л.
14. ТУ 88 УССР 193.091-86.Отвердитель АТ-1.

15. Бабкин, О. Э. УФ-отверждаемые ЛКМ. Изготовление и отверждение / О.Э. Бабкин // Тезисы докладов международного научно-технического конгресса «Лакокрасочная промышленность: приоритеты развития» – Москва, 10-11 марта 2009 г. – С. 36-37.
16. Бабкин О.Э. Лакокрасочные материалы УФ-отверждения / О.Э. Бабкин, Л.А. Бабкина, А.Г. Есеновский, С.В. Проскуряков // Промышленная окраска. – 2003. – №4. – С.18-19.
17. Бабкин О.Э. Экологические аспекты деятельности лакокрасочных производств при изготовлении, хранении и нанесении ЛКМ / О.Э. Бабкин, А.Г. Есеновский, С.В. Проскуряков // Специальная техника. – 2002. – №5. – С.21-23.
18. Пахмутова Е. В. Функциональные добавки компании Dow Corning для производств высококачественных лакокрасочных материалов / Е.В. Пахмутова // Лакокрасочная промышленность. – 2008. – № 2. – С.40-41.
19. Копыло В.М. Использование кремнийорганический функциональных добавок в лакокрасочных материалах / В.М. Копыло, А.Г. Иванов, М.В. Женева, Д.И. Шрагин // Лакокрасочная промышленность. – 2009. – № 5-6. – С.14-19.
20. Майер-Вестус, У. Полиуретаны. Покрытия, клеи и герметики / У. Майер-Вестус. – М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2009. – 400 с.
21. Мюллер Б. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принцип составления рецептур / Б. Мюллер, У. Пот. – М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2007. – 237 с.
22. Сорокин М.Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ: учебник для вузов / М.Ф.Сорокин; изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. – 480 с.
23. Зубов П.И. Структура и свойства полимерных покрытий. – М.: Химия. – 1982. – 256 с.
24. Королев Г.В. Трехмерная радикальная полимеризация. Сетчатые и гиперразвлетвленные полимеры. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2006. – 344 с.

25. Санжаровский А.Т. Физико-механические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий. – М.: Химия. – 1978. – 184 с.
26. Силкина А.Ю. Антикоррозионные грунты УФ-отверждения / А.Ю. Силкина, О.Э.Бабкин, Л.А. Бабкина, А.Г. Есеновский, С.В. Проскуряков // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2010. – № 10. – С.34-37.
27. Merkbblaetter der BASF AG: Laromer.
28. Бабкин О.Э. Пленкообразователи на основе эпоксидных смол для атофорезных покрытий / О.Э. Бабкин, Г.П. Алексюк, Л.А. Дроздова // ЛКМ и их применение. – 1998. – №1. – С.8-9.
29. Leppard, M. Chemical advances in UV curable epoxy acrylate resins / M. Leppard // Polymers Paint Colour Journal. – 1989. – p.79.
30. DE 4040290 C2. Synthopol Chemie Dr. rer. Koch GmbH & Co KG, 1996.
31. Largig H. Rohstoffe fuer die radikalische UV-Haertung, 4. Esslinger Oberflaechen Seminar, September, 2004.
32. Radiation curing in Polymer Science and technology, Volume 1: Fundamentals and Methods / J.P. Fouassier et al. //Elsevier science publishers. – 1993. – S. 232.
33. EP 0586849 A2, Bayer AG, 1994.
34. EP 0903363 A1, BASF AG, 1998.
35. EP 0902040 A1, BASF AG, 1998.
36. EP 0902040 A1, BASF AG, 1998.
37. DE 4232013 A1, Bayer AG, 1994.
38. EP 0424745 A2, Bayer AG, 1990.
39. Фрейтаг В. Краски, покрытия и растворители / В. Фрейтаг, Д. Стойе; под редакцией Э.Ф. Ицко; пер. с англ.; изд. 2-е, переработ. – СПб.: Профессия, 2007. – 528 с.
40. Бабкин О. Э. Регулирование защитно-декоративных характеристик покрытий УФ-отверждения / О.Э. Бабкин // Тезисы докладов четвертой всероссийской конференции « Химия поверхности и нанотехнология» - СПб-Хилово, 28 сентября-4 октября 2009 г. – С.245.

41. Qecksilberdampfhochdruckstrahler von 1ST, Typ CK fur bis zu 120 W/cm.
42. Kirchmayr, R. Photoinitiatoren fuer die UV-Haertung von Lacken / R. Kirchmayr, G. Berner, G. Rist // Farbe & Lack. – 1980. – № 86. – P. 224-230.
43. Chang, C.-H. Photoinitiators: Mechnisms and Applications / C.-H. Chang, A. Mar, A. Tiefenthaler // Handbook of Coatings Additives. – 1992. – № 2.
44. Бабкин О.Э. Лаки УФ-отверждения / О.Э. Бабкин, Л.А. Бабкина // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2009. – № 5. – С.33-35.
45. Базарова Ф.Ф. Клеи в производстве радиоэлектронной аппаратуры. – М.: Энергия, 1975. – 122 с.
46. Айкашева О.С. Отверждение покрытий УФ излучением. Использование силанов при получении покрытий / О.С. Айкашева, О.Э. Бабкин, Л.А. Бабкина, А.Г, Есеновский, С.В. Проскуряков // Лакокрасочные покрытия и их применение. – 2010. – № 4. – С. 40-41.
47. Ширяева Г.В. Технология радиационного отверждения покрытий / Г.В. Ширяева, Ю.Д. Козлов – М.: Атомиздат, 1980. – 72 с.
48. Drobny, J.G. Radiation Technology for Polymers / J.G. Drobny – CRC Press. Taylor and Francis Group, LLC, 2010. – 283 p.
49. Сутягин В.М. Основный свойства полимеров: учебное пособие / В.М. Сутягин, О.С. Кукурина, В.Г. Бондалетов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 96 с.
50. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Научный мир, 2007. – 283 с.
51. Лущейкин, Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров / Г.А. Лущейкин – М.: Химия, 1988. – 160 с.
52. Сажин, Б.И. Электрические свойства полимеров / Б.И. Сажин – Л.: Химия, 1970. – 376 с.
53. Блайт, Э.Р. Электрические свойства полимеров / Э.Р. Блайт, Д. Блур – Пер. с англ. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008 – 376 с.

54. Андрианов К.А. Высокомолекулярные кремнийорганические соединения. Оборонгиз, 1950.
55. Бажант В. Силиконы. Кремнийорганические соединения, их получение, свойства и применение. – М.: Химическая литература. – 1960. – 707 с.
56. Соболевский М.В. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. – М.: «Химия», 1975.
57. Андрианов К. А. Кремнийорганические соединения. – М.: Химическая литература, 1955. – 521 с.
58. Ксантос М. Функциональные наполнители для пластмасс / пер. с англ. под. Ред. Кулезнева В.Н.- СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 462 с.
59. ГОСТ Р 53653-2009 – Материалы лакокрасочные. Метод определения жизнеспособности многокомпонентных систем; дата издания: 27.04.2010, дата введения в действие: 01.01.2011, дата последнего изменения: 19.01.2011.
60. ГОСТ 1929-87 – Нефтепродукты. Методы определения динамической вязкости на ротационном вискозиметре, Дата издания 01.05.2002, Дата введения в действие: 01.07.1988, Дата последнего изменения: 20.07.2010.
61. ГОСТ 5233-89 – Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости по маятниковому прибору, Дата издания: 01.12.2002, Дата введения в действие: 01.01.1990, Взамен: ГОСТ 5233-67.
62. ГОСТ 15140-78 – Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии. Взамен ГОСТ 15140-69, Дата введения 01.01.79.
63. ГОСТ 6806-73 – Материалы лакокрасочные. Метод определения эластичности пленки при изгибе. Взамен ГОСТ 6806-53, Дата введения в действие: 01.07.1974, Дата издания: 01.04.1988.
64. ГОСТ 4765-73 – Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе. Взамен ГОСТ 4765-59, Дата введения в действие: 01.07.1974, Дата издания: 01.10.1993, Дата последнего изменения: 20.07.2010.

65. ГОСТ 9.401-91 – Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов, Дата издания: 01.07.2008, Дата введения в действие: 01.07.1992.
66. ГОСТ 20.57.406-81 – Комплексная система контроля качества. Изделия электронной техники, квантовой электроники и электротехнические. Методы испытаний, Дата издания: 20.10.2005, дата введения в действие: 01.01.1982.
67. ГОСТ 9.403-80 – Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей. Взамен ГОСТ 21064-75, Дата введения в действие: 01.01.1982, Дата издания: 01.09.2002, Дата последнего изменения: 19.07.2010.
68. ГОСТ Р 50499-93 – Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения удельного и поверхностного сопротивления, Дата издания: 11.05.1993, Дата введения в действие: 01.01.1994, Дата последнего изменения: 19.04.2010.
69. ГОСТ 27427-87 – Материалы электроизоляционные. Методы относительного сопротивления пробою поверхностными разрядами, Дата издания: 01.01.1987, Дата введения в действие: 01.01.1989, Дата последнего изменения: 19.04.2010.
70. ГОСТ 6433.4-71 – Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости при частоте 50 Гц, Дата издания: 01.03.1994, Дата введения в действие: 01.07.1972, Дата последнего изменения: 20.07.2010.
71. Абрамова, Н.Ю. Зависимость структуры и свойств полиуретановых покрытий от температуры формирования / Н.Ю. Абрамова, Л.А. Сухарева // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2006. – № 8. – С. 8-11.
72. Шмитц Й. Алифатические полиизоцианаты для современных полиуретановых лакокрасочных материалов / Й. Шмитц, Х. Мундшток, А.

Борисов, А. Сырейщиков, М. Буланов, Л. Филлипс, Л. Худзински // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2006. – № 8. – С. 3-6.

73. Пирес Р. Окраска транспортных средств: широкое внедрение водных лакокрасочных материалов / Р. Пирес, Й. Шмитц, К. Ирле, М. Буланов // Лакокрасочная промышленность. – 2007. – № 9. – С. 15-19.
74. Roschu R. Аргументы в пользу применения полиуретановых лакокрасочных материалов / R. Roschu, Dr.J. Schmitz // Лакокрасочная промышленность. – 2007. – № 5. – С. 10-15.
75. Бабкин О. Э. Регулирование защитно-декоративных характеристик покрытий УФ отверждения // Четвертая всероссийская конференция « Химия поверхности и нанотехнология» С-Пб-Хилово 28 сентября-4 октября 2009, тезисы докладов. -С-Пб.; СПбТИ(ТУ), – 2009. – 245 с.
76. Казаченко Н.Н. Влагозащитные покрытия на основе УФ-лаков двойного отверждения / 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.
77. Казаченко Н.Н. Влагозащита для плат / 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.
78. Казаченко Н.Н. Полиуретановые покрытия УФ-отверждения / 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.
79. Казаченко Н.Н. Защитные покрытия печатных плат / 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.

80. Бабкин О.Э. Защитные УФ-отверждаемые покрытия / 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.
81. Казаченко Н.Н. Функциональные полиуретановые покрытия УФ-отверждения / Н.Н. Казаченко, О.Э. Бабкин // Тезисы докладов Международной научной конференции и X Всероссийской олимпиады молодых ученых «Композиционные и наноструктурные материалы». 11-14 мая 2014 г. – СПб.: СПГУТД, 2014. – С.91.
82. Бабкин О.Э. Защитные покрытия двойного УФ-отверждения / О.Э. Бабкин, Л.А. Бабкина, Н.Н. Казаченко, А.В. Арабей // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2014. – № 6. – С. 58-61.
83. Казаченко Н.Н. Функциональные покрытия, получаемые по технологии двойного УФ-отверждения / Н.Н. Казаченко, О.Э. Бабкин, Л.А. Бабкина // Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Наукоемкие технологии функциональных материалов». 18-20 июня 2014 г. – СПб.: СПбГУКиТ, 2014. – С. 72-73.
84. Бабкин О.Э. Защитные двухкомпонентные покрытия УФ-отверждения / О.Э. Бабкин, Л.А. Бабкина, Н.Н. Казаченко // Промышленные покрытия. – 2014. – № 9-10. – С. 70-73.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ОКП 231 600

УТВЕРЖДАЮ:
Генеральный директор
ООО НПФ «ИНМА» , к.х.н.
_____С.В.Проскуряков
_____2014г

ИЗВЕЩЕНИЕ №7

Об изменении ТУ 2316-019-50003914-2006

«АКРОКОР -АК»ЭМАЛЬ, «АКРОКОР -АК»ЛАК, «АКРОКОР -АК»ГРУНТ

Срок введения: с 31.07.2014 г

СОГЛАСОВАНО:

Аккредитованная испытательная
Руководитель лаборатории
лаборатория «Акрокор», к.т.н.
_____Бабкина Л.А.

Начальник отдела развития ООО
НПФ «Инма»
_____Иванов А.М.
Инженер испытательной
Лаборатории «Акрокор»
_____Казаченко Н.Н.

2014

Технические условия проверены в 2014 году

Новый лист 29 ТУ 2316-019-50003914-2006

Лак ультрафиолетового отверждения «Акрокор-УФ 2К», модифицированный силиконовой добавкой, представляет собой двухкомпонентную систему, состоящую из основы и отвердителя, фотоинициаторов, тиксотропных добавок, аддититов и модификатора.

При высокой скорости формирования покрытий на основе лака ультрафиолетового отверждения обеспечивают высокую адгезионную прочность, эластичность, хорошую химическую и коррозионную стойкость.

Влагостойкое покрытие, состоящее из одного слоя лака «Акрокор УФ» сохраняет защитные и декоративные свойства в условиях эксплуатации ОМ-1 в течение не менее 1 года до балла не более АД-2,АЗ-1 по ГОСТ 9.407-84.

УФ-отверждение лака «Акрокор-УФ 2К» происходит под ртутной лампой высокого давления с интенсивностью излучения мВт/см² в областях: НА = 135; НВ = 150; НС = 24; HV = 90 при толщине пленки 40-60 мкм.

Показатели качества основы краски и отвердителя должны соответствовать требованиям, указанным в таблице 1.

Таблица 1 – Технические характеристики исходных компонентов

Наименование показателя	Изоцианатный компонент (основа)	Полиольный компонент (отвердитель)
Динамическая вязкость по Brookfield RVDV-E, sp.2/50 rpm at 23C, Pa*s	1,15 – 1,35	17,5 – 18,4
Плотность, г/см^3	1,13	1,17
Внешний вид	Бесцветная жидкость	Бесцветная жидкость

Каждая партия лака “Акрокор-УФ 2К” должна подвергаться приемо-сдаточным испытаниям на соответствие требованиям таблицы 2 настоящих технических условий.

Новый лист 30 ТУ 2316-019-50003914-2006

Таблица 2 – 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

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

1. Отбор проб – по ГОСТ 9980.2-86.

Пробы должны отбираться в емкости из материала не проницаемого для дневного света и герметично закрываться.

2. Подготовка образцов к испытанию.

Перед проведением испытания основу лака смешивают с отвердителем в соотношении 1:0,8 и тщательно перемешивают в течение 10 мин. Перед проведением испытания готовый лак фильтруют через два слоя марли (капроновое сито). Пластинки для испытаний подготавливают по ГОСТ 8832-76, разд.3.

Новый лист 31 ТУ 2316-019-50003914-2006

Внешний вид, прочность пленки при ударе и адгезию определяют на пластинках из стали марок 08кп или 08пс по ГОСТ 16523-89 размером 70-150 мм, толщиной 0,8-0,9 мм.

Для определения внешнего вида, прочности пленки при ударе и стойкости в камере соляного тумана лак наносят в один слой. Проводят УФ-отверждение под ртутной лампой высокого давления с интенсивностью излучения мВт/см² в областях:

HA = 135; HB = 150; HC = 24; HV = 90

После облучения окончательное отвержение происходит в течение 7 суток при температуре (20±2)С и влажности не более 75%.

Толщина однослойной пленки 40-60 мкм. Толщину контролируют прибором любого типа, обеспечивающим измерение толщины в заданном диапазоне с погрешностью не более ±3 мкм для однослойной пленки.

3. Определение твердости.

Для определения твердости лака «Акокор-УФ 2К» наносят аппликатором 30 мкм на пластины из стекла по ГОСТ 111 размером 90×120 мм, толщиной 1,2 мм

Твердость готовых к испытанию пластин проводят по ГОСТ 5233.

4. Определение внешнего вида покрытия, адгезии и прочности пленки при ударе.

Для определения внешнего вида лака «Акрокор-УФ 2К» лак наносится пневмораспылением на предварительно подготовленные по ГОСТ 9.402-2004 по п. 5.11.5 и п.5.12 и ГОСТ 8832 пластины.

Толщина покрытия не более 50 мкм. Пластины с нанесенным лаком «Акрокор-УФ 2К» отверждаются по п.3.

После отверждения пластины выдерживаются в течение 7 сут. при температуре (20±2) ° С и влажности не более 75% и приступают к испытаниям.

Внешний вид определяют визуально при естественном или искусственном дневном рассеянном свете. Пластины оценивают с расстояния 500мм при этом достигается оптимальный угол 10С.

Адгезию определяют по ГОСТ 15140 метод 4.

Прочность пленки при ударе определяют по ГОСТ 4765.

5. Определение стойкости к соляному туману.

Для определения стойкости к соляному туману лак «Акрокор УФ 2К» наносят пневмораспылением на пластины из стали марок 08 КП и 08 ПС по ГОСТ 16523 размером 70×150 мм, толщиной 0,8-0,9 мм, подготовленные по ГОСТ 9.402-2004 по п. 5.11.5 и п.5.12 и ГОСТ 8832 по п.3.2. УФ-отверждение лака «Акрокор УФ 2К» проводят по п.2 .

После отверждения пластины выдерживаются в течение 7 суток при температуре (20±2) °С и влажности не более 75% , затем края пластины на расстоянии 3-5мм дополнительно защищают коррозионно-стойким материалом («Компаунд.Наливные полы» ТУ 2316-010-50003914-2002 или краска «Акрокор-ХВ» ТУ2316-015-50003914-2003, «Акрокор-ХС» ТУ 2316-016-50003914-2003) , после сформирования окантовочного покрытия приступают к испытаниям.

Стойкость покрытия к соляному туману проводят по ГОСТ 9.401 и по ГОСТ 20.57.406. После испытания образцы выдерживают при температуре (20±2) °С в течение 1ч и производят визуальный осмотр. Пленка должна быть без видимых изменений.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Б 03-2009 К

НАУЧНО–ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА «ИНМА»

Юридический адрес: Россия, 190005, Санкт-Петербург, наб. Обводного канала, дом 118.
Фактический адрес: Химический переулок, дом 1.
Почтовый адрес: 196066, а/я 128.
Телефон: (812) 346-67-82 (доб.130); 595-97-09 факс: (812) 252-45-26
Наш сайт: WWW.INMA.BIZ; E-MAIL: INMAINC@MAIL.RU

АКТ

на выпуск промышленной партии № 58

01.08.2014 г. на производственной линии №15 изготовлено 110 кг лака «Акрокор-УФ 2К» ТУ 2316-019-50003914-2006 в соответствии с технологической запиской.

Начальник производства _____ А.В. Бережной
Гл. технолог _____ О.В. Жарова

Система менеджмента качества сертифицирована и соответствует требованиям ГОСТ Р ИСО 9001-2001, ИСО 9001:2008, № РОСС RU.UCO9.K00767