

Issued since 1960, monthly, double-blind peer-reviewed

www.paint-media.com ♠ journal@paint-media.com ♠ +7 499 272 45 70 ♠ 8 985 193 97 79

Editor-in-chief: Andrutsкая O.M. om@paint-media.com

Editorial Board:

Antipov E. M., Professor, Head of Department "Chemical technology of polymeric film-forming systems", D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, antipov@ips.ac.ru

Babkin O. E., Dr. tech. sci., Professor, head of Department "Technology of polymers and composites", St.Petersburg State University of Film and Television, Saint Petersburg (ex Leningrad), Russian Federation, obabkin@rambler.ru

Indeikin E. A., Professor of the Department "Chemical technology of organic coatings" Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russian Federation, indeikinea@ystu.ru

Kaverinsky V.S., Ph.D. tech. sci., Consultant, Yaroslavl, Russian Federation, dvk1@rambler.ru

Kvasnikov M. Yu., Dr. tech.sci., Professor, Chemical technology of composite coatings, D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, kvasnikovm@mail.ru

Kudryavtsev, B. B., Ph.D. chem.sci., Consultant, Moscow, Russian Federation, bkudryavcev@mail.ru

Kuleshova, I. D., Ph.D. chem.sci., Deputy General Director, LLC "Prime Top Industry", Moscow, Russian Federation, IrinaD_Kuleshova@mail.ru

Manerov, Vladimir B., Ph.D. chem.sci., RCSA (Russian Coating Scientific Association), Yaroslavl, Russian Federation, vmanerov@yarli.ru

Mashlyakovskiy, Leonid N., Ph.D. chem.sci., Professor, Head of Department "Chemical technology of organic coatings" St. Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg (ex Leningrad), Russian Federation, orgpokr@lti-gti.ru

Menshikov V. V., D. tech.sci., Deputy Head of the Department "Innovative materials and corrosion protection" D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, a member of the coordinating Council of the Ministry of industry and science of the Russian Federation on priority areas "Chemistry and new technologies", "Fuel and energy". Honorary chemist of the Russian Federation, Moscow, Russian Federation

Semina R.A., Ph.D. chem.sci., Deputy General Director for science of LCC "Raduga Sintez", Moscow, Russian Federation, semina@raduga-sintez.ru

Stepin S. N., D. chem. sci., Head of Department Kazan National Research Technological University, Department of Chemical Technology of Varnishes and Paint Coatings, Kazan, Russian Federation, stepin@kstu.ru

СОДЕРЖАНИЕ

4, 61 НОВОСТИ

ЭКОНОМИКА И СТАТИСТИКА

- 10 Обзор мирового рынка лакокрасочных материалов
- 12 Итоги работы отрасли в 2017 г. — О. М. Андруцкая
- 22 Анализ рынка термостойких лакокрасочных материалов в 2012-2016 гг. Прогноз развития до 2025 г. — к.э.н. Юлия Кислова

МНЕНИЕ ЭКСПЕРТА

- 14 Семь шагов к повышению отпускных цен

ПРОДУКТЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ

- 18 Проблемы адгезионной прочности толстослойных покрытий ультрафиолетового отверждения — д.т.н. О. Э. Бабкин, Л. А. Бабкина, В. В. Ильина, А. А. Мелидина
- 28 Идентификационная и товароведческая экспертиза лакокрасочной продукции при ее таможенном декларировании — к.т.н. А. А. Ляшко
- 40 Износостойкость лакокрасочных покрытий — А. В. Павлов, к.т.н. Ю. И. Меркулова, А. Д. Зеленская, к.т.н. В. Г. Железняк

СЫРЬЕ. ПОЛУПРОДУКТЫ И МАТЕРИАЛЫ

- 33 Слюда MICAFORT для светлых органоразбавляемых антикоррозионных покрытий — д-р Сакис Чатзитниколу
- 44 Огнезащита конструкций интумесцентными лакокрасочными материалами при углеводородном режиме пожара — д.т.н. А. С. Дринберг, к.т.н. М. В. Гравит, к.т.н. О. А. Зыбина
- 50 Полиуретановые водные дисперсии без растворителей BAYHYDROL® УН для покрытий по древесине: существующие возможности и новые разработки — Б.Л. Ерома
- 54 Фторполимеры LUMIFLON® для высококачественных финишных покрытий с высоким сроком службы

СОБЫТИЯ

- 37 Программа Международного лакокрасочного форума 2018
- 56 Компания 3M расширяет бизнес в России

58 ВАШ НАВИГАТОР

CONTENT

4, 61 NEWS

ECONOMICS AND STATISTICS

- 10 Global coatings market
- 12 Russian coatings industry in 2017 — Andrutsкая O. M.
- 22 Analysis of heat-resistant coatings market in 2012–2016. Forecast until 2025 — Ph.D. Kislova Ju. E.

EXPERT VIEW

- 14 Seven steps to increase in selling prices

PRODUCTS AND RESEARCH

- 18 Problems of adhesion strength of UV-curing coatings — Ph.D. Babkin O. E., Babkina L. A., Il'ina V. V., Melidina A. A.
- 28 Identity and merchandising expertise of paint products in her customs declaration — Ph.D., Associate professor Lyashko A. A.
- 40 Wear resistance of coatings — Pavlov A. V., Ph.D. Merkulova Yu. I., Zelenskaya A. D., Ph.D. Zheleznyak V. G.

RAW MATERIALS, INTERMEDIATES AND PRODUCTS

- 33 Mica MICAFORT for light, solvent-based anticorrosion coatings — Dr. Sakis Chatzitnikolau
- 44 Fire protection with intumescent coatings under the hydrocarbon fire conditions — Ph.D. Drinberg A. S., Ph.D. Gravit M. V., Ph.D. Zybina O. A.
- 50 Polyurethane aqueous dispersions without solvents BAYHYDROL® УН for wood coatings: existing opportunities and new developments — Eroma B. L.
- 54 Fluoropolymers LUMIFLON® for high-quality finishing coatings with a long service life

EVENTS

- 37 International Coatings Forum 2018 program
- 56 3M expands business in Russia

58 YOUR NAVIGATOR

PROBLEMS OF ADHESION STRENGTH OF UV-CURING COATINGS

Ph.D. BABKIN O. E.¹, BABKINA L. A.², IL'INA V. V.¹, MELIDINA A. A.¹

¹ St.Petersburg State University of Film and Television

²«S&H Tecnology» Ltd, St.Petersburg

e-mail: obabkin@rambler.ru

The paper presents data on the study of the processes of formation of coatings from photopolymer compositions using ultraviolet curing technology. On the example of compositions based on aliphatic urethane acrylates with the addition of monomers of acrylic series of different functionality and promoters of adhesion, the mechanisms of polymerization inside the layer of the coating formed are considered. The applied method of Raman spectroscopy allowed us to prove that for thin-layer (up to 100 μm) and thick-layer (up to 300 μm) coatings, a different degree of conversion of double bonds in the depth of the coating and different efficiency of the delayed polymerization during light storage are characteristic. The obtained data are related to the experimental data on the change in the adhesion strength of coatings during storage. Light storage of coatings produced by UV LED-curing technology is always accompanied by a polymerization that continues after the end of the exposure, the effectiveness of which will be determined not only by the composition recipe, but also by the thickness of the coating formed. Post-exposure polymerization is more effective in the depth of the layer and practically does not appear on the surface, which is explained by the inhibition of the process by oxygen. For thin-layer coatings, the process of light storage provokes the effect of continued polymerization in the depth of the layer and leads to uneven curing; the maximum degree of conversion of double bonds is achieved at a depth of 50 μm after light storage for 14 days. For thick-layer coatings, uneven curing is inherent initially, since the formation of the coating under the influence of the initiating radiation. It is manifested by a significant number of unopened double bonds at a depth of >50 μm. Light storage of thick-layer coatings also leads to the effect of continued polymerization, thus equalizing the degree of conversion of double bonds in the coating thickness to a depth of 100 μm for 14 days.

Keywords: coatings, photopolymerization, UV-curing, adhesion strength.

Введение

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

агента, существенно определяющего свойства формируемого покрытия [4, 5]. Ограничением использования активных разбавителей в фотополимеризующихся системах является их негативное влияние на адгезию покрытий при избыточном содержании в композиции.

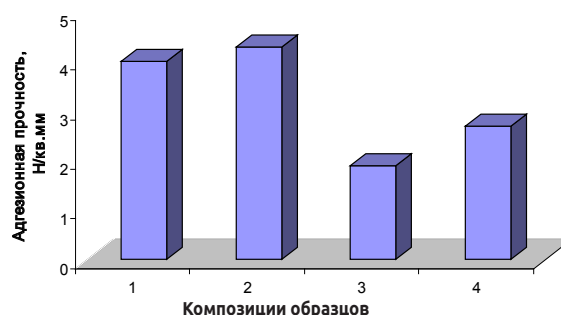


Рис. 1. Сравнительная характеристика эксплуатационных свойств покрытий по 10-балльной относительной оценке: 1 — эпоксиакриловый пленкообразователь; 2 — уретанакриловый пленкообразователь; 3 — полиэфиракриловый пленкообразователь

Важным агентом управления свойствами покрытий является использование в рецептурах UV LED-отверждаемых ФПК широкого спектра технологических добавок, например, промоторов адгезии. Полярные функциональные группы в их структуре обеспечивают активное взаимодействие

«субстрат–адгезив» и приводят к повышению адгезионной прочности покрытия [6, 7]. Стоит учитывать и наличие в рецептуре добавок, экранирующих световой поток и существенно снижающих интенсивность излучения по глубине слоя, а также толщину слоя: формирование толстослойных покрытий сопряжено с определенными сложностями протекания реакции сшивки по глубине слоя, поскольку проникновение излучения экспоненциально снижается по толщине покрытия. Технологически эту проблему решают, применяя светодиодные излучатели (LED-источники), эмитирующие поток, достаточный для инициации радикальной сшивки на глубину до 300 мкм. Это позволяет получать единые толстослойные покрытия с низкой вероятностью последующего отслаивания от подложки и уйти от практики последовательного наслаивания покрытия [8, 9].

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

Экспериментальная часть

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

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

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

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

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

Композиции смешивали с помощью бисерной мельницы Diold ST-1651. Отверждение покрытий проводили с помощью LED-лампы TNL 18W в течение 30 с. Относительную твердость покрытия измеряли на приборе TM-1 в соответствии с ГОСТ 5233-89, адгезионную прочность покрытия — на приборе Neurtek KN-10 в соответствии с ГОСТ 32299-2013.

На рис. 2 приведены результаты испытаний покрытий по двум основным эксплуатационным показателям: адгезионная прочность и относительная твердость, динамику изме-

нения которых оценивали во времени до 14 сут, выдерживая покрытия при естественном освещении (дневной свет).

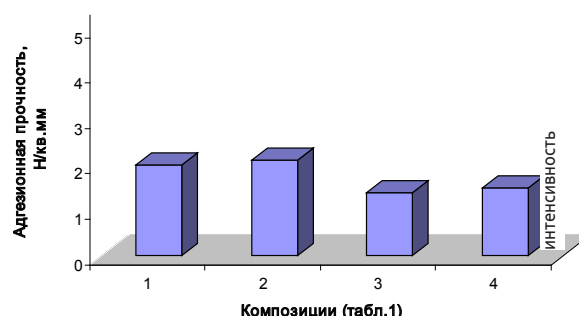


Рис. 2. Зависимость адгезионной прочности покрытия (Н/мм²) от времени, прошедшего после его формирования: сверху — непосредственно после отверждения, внизу — через 14 сут после отверждения

Можно констатировать, что наибольшей адгезионной прочностью характеризуются покрытия, полученные из композиций образцов 1 и 2, в состав которых были включены промоторы адгезии, при этом функциональность промотора увеличивается несущественно, хотя это и повышает адгезионную прочность формируемого покрытия. Введение в рецептуру ацетобутирата целлюлозы (композиции образцов 3 и 4) приводит к значительно меньшей адгезионной прочности покрытий, хотя увеличение содержания такой добавки в рецептуре дает общий положительный эффект. Из данных также следует проявление отрицательного эффекта снижения адгезии покрытий с течением времени: практически двукратное снижение адгезионной прочности на фоне стабильного (образец 2) или слабовыраженного (образец 1) увеличения твердости (для композиций с содержанием в рецептуре ацетобутирата целлюлозы — значимого). Данный эффект можно объяснить только продолжающейся полимеризацией, происходящей в процессе хранения покрытия при естественном освещении, вызывающей доотверждение покрытия по глубине слоя и, как следствие, его усадку.

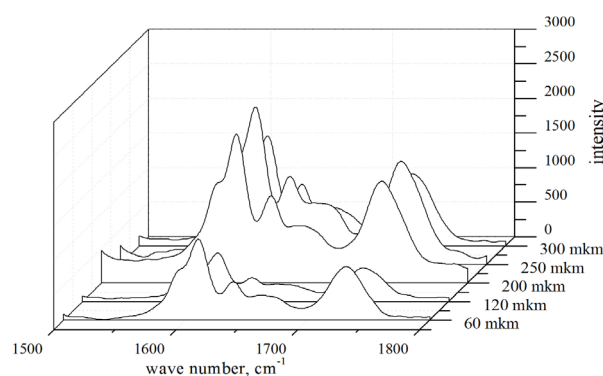


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света покрытиями различной толщины при поверхностном сканировании на спектрометре SENTERRA

На базе РЦ ОЛМИВ СПбГУ методом спектроскопии комбинационного рассеяния были исследованы образцы покрытий, сформированных из композиций образца 2, различной толщины: 60, 120, 200, 250 и 300 мкм. Исследование проводили с помощью рамановского экспресс-спектрометра SENTERRA (Bruker) в спектральном диапазоне 45–3700 см⁻¹ с использованием лазера с длиной волны 532 нм. Непосредственно изучали область спектров с ожидаемым наличием полос в области волнового числа 1636 см⁻¹, соответствующего деформационным колебаниям алифатических -C=C- связей (рис. 3).

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

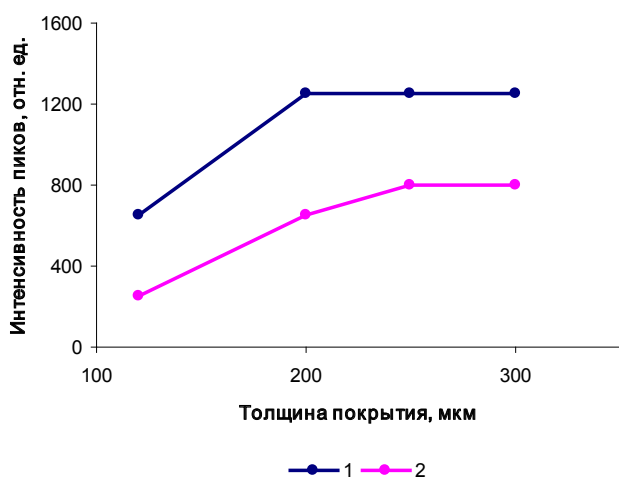


Рис. 4. Зависимость интенсивности пиков, соответствующих колебаниям -C=C- связей в спектрах комбинационного рассеяния от толщины покрытия: 1 — при сканировании на поверхности; 2 — при сканировании на глубине 100 мкм

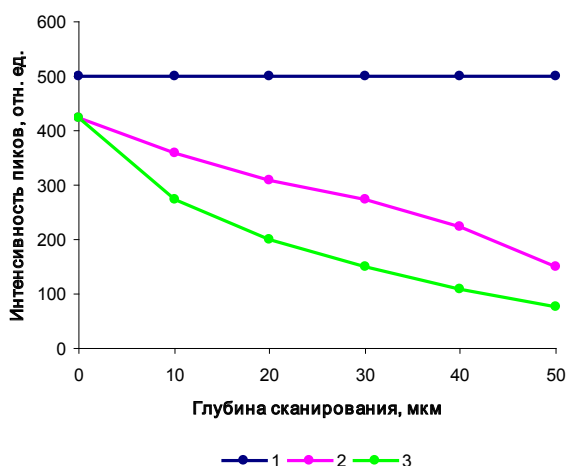


Рис. 5. Распределение интенсивности пиков, соответствующих колебаниям -C=C- связей, в спектрах комбинационного рассеяния при различной глубине сканирования покрытий толщиной 60 мкм: 1 — при сканировании через 1 сут после формирования; 2 — при сканировании через 7 сут после формирования; 3 — при сканировании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

Из представленных данных следует, что интенсивность пиков, соответствующих колебаниям двойных углерод-

углеродных связей увеличивается с ростом толщины покрытия, а это свидетельствует о неравномерности отверждения в слое. Можно констатировать, что степень отверждения в поверхностном слое существенно ниже, а это можно объяснить блокирующим влиянием кислорода воздуха на процесс полимеризации.

На рис. 5 представлено распределение интенсивности пиков на спектрах комбинационного рассеяния, полученных при сканировании пленок толщиной 60 мкм, соответствующих деформационным колебаниям алифатических -C=C- связей. Сканирование проводили на поверхности и по глубине покрытия с шагом 10 мкм.

Полученные зависимости (рис. 5) подтверждают гипотезу о том, что с течением времени (до 14 сут) в глубине тонкослойных покрытий процесс полимеризации продолжается.

Результаты исследования показывают, что такой же процесс наблюдается и в толстослойных покрытиях. На рис. 6 приведены данные по конверсии двойных углерод-углеродных связей по глубине до 100 мкм покрытия толщиной 300 мкм для того же временного диапазона (до 14 сут).

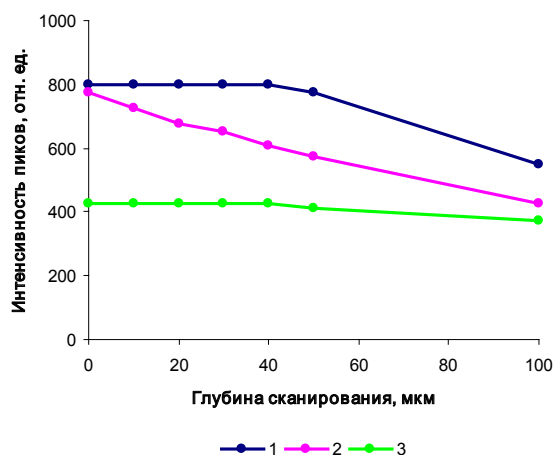


Рис. 6. Распределение интенсивности пиков, соответствующих колебаниям -C=C- связей, в спектрах комбинационного рассеяния при различной глубине сканирования покрытий толщиной 300 мкм: 1 — при сканировании через 1 сут после формирования; 2 — при сканировании через 7 сут после формирования; 3 — при сканировании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

Полученные данные достоверно подтверждают гипотезу о негативном влиянии на адгезионную прочность покрытий эффекта продолжающейся после прекращения экспозиции полимеризации, проявляющейся в процессе их светового хранения и вызывающей его усадку. При этом сравнение зависимостей на рис. 5 и рис. 6 дает основание утверждать, что в одном и том же временном диапазоне можно наблюдать разный характер процесса раскрытия двойных связей с течением времени в покрытиях разной толщины. Для тонкослойных покрытий (рис. 5) даже после 14 сут хранения наблюдается неравномерность отверждения по глубине слоя, в то время как для толстослойных покрытий на тех же глубинах (до 50 мкм) на 14-е сутки наблюдается одинаковая степень конверсии двойных связей по глубине слоя. Более того, практически такая же степень конверсии наблюдается и на большей глубине — до 100 мкм.

Результаты исследования позволяют сделать следующие выводы:

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

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

REFERENCES

1. Velikudenicheva V.P., Babkina L.A. [Study of physical and mechanical characteristics and adhesion properties of LED-curing polymer coatings]. *Materialy II Vserossiiskoy. nauchno.-tehnicheskoy. konf. "Innovacionnye materialy i tehnologii v dizajne"* [II All-Russian scientific and technical conference "Innovative materials and technologies in design"] St. Petersburg, SPbGKIIT publ., 2016. pp. 27-33. (in Russ.)
2. Babkin O.E., Il'ina V.V., Babkina L.A., Sirotinina M.V. Pokrytija ul'trafioljetovogo otverzhdjenja dlja funkcional'noj zashhity [Ultraviolet curing coatings for functional protection]. *Zhurnal prikladnoj himii - Journal of Applied Chemistry*, 2016, vol. 89, no.1, pp. 83–89 (in Russ.).
3. Susorov I.A., Babkin O.E. *Analiz zakonomernostej sinteza oligomernyh i vysokomolekuljarnyh soedinenij metodom cepnoj polimerizacii* [Analysis of regularities of synthesis of oligomeric and macromolecular compounds by the method of chain polymerization]. St. Petersburg, SPbGKIIT publ., 2015. 238 p.
4. Babkin O.E., Babkina L.A., Il'ina V.V. Rol' aktivnyh razbavitelej zhidkih fotopolimerizujushhich kompozicij v regulirovanii svojstv poluchaemykh pokrytij [The Role of Active Diluents of Liquid Photopolymerizing Compositions in Regulation of the Properties of the Coatings]. *Himicheskaja tehnologija — Chemical Technology*, 2016, no. 11, pp. 498–502 (in Russ.).
5. Babkin O.E., Zhdanova A.V. The effect of oligomers and monomers on the properties of UV-curable adhesive for cold embossing of foil. *Polymer Science, series D*, 2016, vol. 9, no. 3, pp. 260–266 (in Russ.).
6. Babkin O.E., Babkina L.A., Il'ina V.V. Kompozicii UF-otverzhdjenja dlja antikorroziionnoj zashhity [UV-curing compositions for anticorrosive protection]. *Lakokrasochnye materialy i ikh primenenie*, 2014, no. 3, pp. 70–72 (in Russ.).
7. Babkin O.E., Babkina L.A., Letunovich O.A., Jacenko I.A. Vinilirovannye alkidy v pokrytijah UF-otverzhdjenja [Vinyl Alkydes in UV Curing Coatings], *Lakokrasochnye materialy i ikh primenenie*, 2014, no 5, pp. 61–63 (in Russ.).
8. Ajkasheva O.S., Babkin O.E., Babkina L.A., Esenovskij A.G., Proskurjakov S.V. Himicheskaja sborka pokrytija na poverhnosti metalli UF-otverzhdeniem [Chemical adjustment of the coating on the metal surface with UV curing], *Lakokrasochnye materialy i ikh primenenie*, 2010, no. 11, pp. 39–41 (in Russ.).
9. Maksimova M.A., Babkin O.E., Babkina L.A. Vlijanie razmerov i formy chastic pigmentov na reaktivnost' UF-kompozicij [Effect of the size and shape of the pigment particles on the reactivity of UV compositions], *Lakokrasochnye materialy i ikh primenenie*, 2013, no. 4, pp. 44–46 (in Russ.).