

УФ-ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ

д.т.н. О. Э. Бабкин^{1,2}, к.т.н. Л. А. Бабкина³, М. А. Максимова^{1,3}, Е. К. Цветкова¹, д.ф.-м.н. С. Г. Ястребов⁴

¹ Санкт-Петербургский государственный университет кино и телевидения (СПбГУКИТ), г. Санкт-Петербург

² ООО НПФ «ИНМА», г. Санкт-Петербург

³ ИЛ «Акрокор», г. Санкт-Петербург

⁴ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН (ФТИ РАН), г. Санкт-Петербург

В настоящее время для защиты оптики широко используются фильтры различного назначения, изменяющие спектральный состав или интенсивность излучения света в современных приборах оптико-механической и электронной промышленности. Для этих целей используются, как правило, стеклянные светофильтры с разнообразными спектральными характеристиками. Они имеют большой вес и хрупкость, сложную технологию изготовления, которую необходимо варьировать с изменением спектральной характеристики, а также разницу в физико-механических свойствах для различных марок светофильтров. Полимерные светофильтры лишены данных недостатков, в том числе пленочные, которые находят широкое применение в современных оптических приборах наряду со стеклянными светофильтрами.

Наряду с защитой оптики полимерные светофильтры могут быть использованы в качестве защитного покрытия различных изделий: дорожных знаков, информационных и рекламных изображений, мебели. Так, например, при эксплуатации в условиях открытой атмосферы многие покрытия постепенно разрушаются в результате одновременного воздействия света (в основном ультрафиолетовой области спектра), кислорода, влаги и различных воздушных

загрязнений. Это ухудшает не только внешний вид, но и механические свойства материала, при этом скорость разрушения возрастает с ростом интенсивности и времени воздействия перечисленных факторов.

Одна из перспективных областей использования таких покрытий — печать по анодированному пористому алюминию (рис. 1), когда пигмент, находящийся в порах алюминия, закупоривают оксидной пленкой, что очень не технологично. Использование традиционных лаков на растворителях приводит к размыванию рисунка в процессе высыхания лака. Использование полимерного покрытия, которое будет лишено этого недостатка, а также позволит защитить изображение от выцветания — вот цель этого исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для полимерных покрытий, защищающих от УФ-излучения, могут быть использованы полимеры, имеющие поглощение в ультрафиолетовой зоне, в основном это полимеры, в которых содержатся хромофорные группы: карбонильная, карбоксильная, нитрильная и др., при этом длина волны поглощения зависит от типа хромофора. На оптические свойства полимеров в той или иной степени влияют все соединения, которые в них вводятся или образуются.

В качестве исходной лаковой композиции использовали лак УФ-отверждения (ТУ 2316-019-50003914-2006) на основе уретанового олигомера [1].

УФ-абсорбером в данной композиции были нанокристаллы диоксида титана с диаметром частиц 30 нм, удельной поверхностью 60 м²/г и узким распределением по размерам (UV-TITAN, L530).

Фотоинициатор выбирали на основе подхода, предложенного в работах [2–4] по отверждению пигментированных композиций, так как УФ-абсорбер в идеальном варианте должен поглощать все ультрафиолетовое излучение (рис. 2).

В качестве фотоинициатора был выбран 2, 4, 6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид.

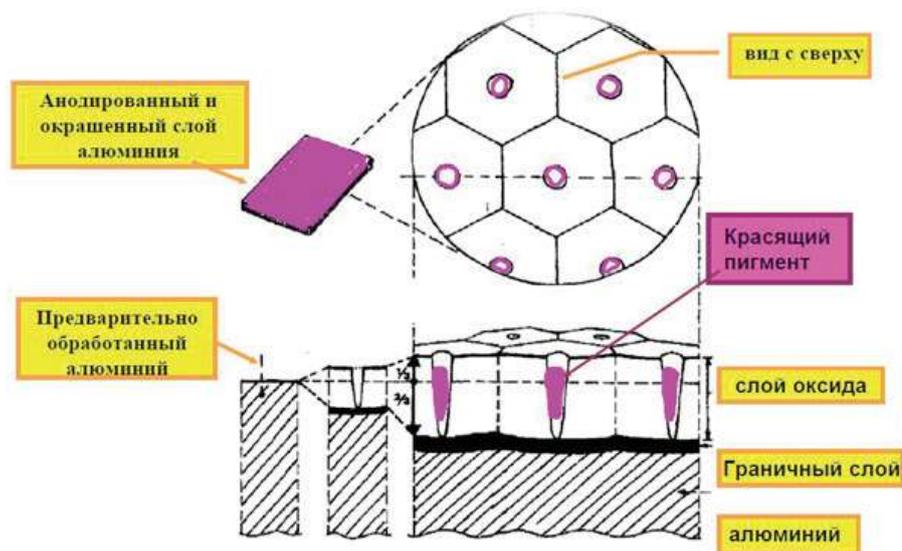


Рис. 1. Схема строения окрашенного анодированного пористого алюминия

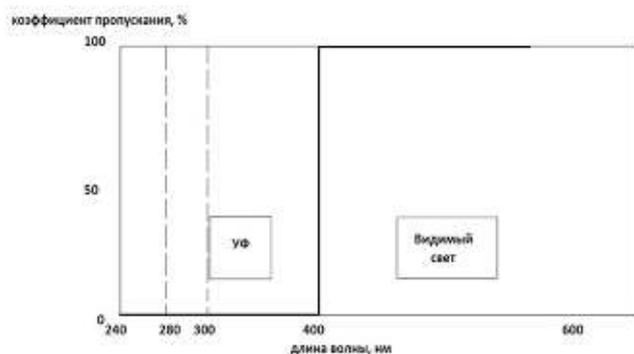


Рис. 2. Спектр поглощения идеального абсорбера

Диспергирование композиции проводили в лабораторной бисерной мельнице в течение 50 мин.

Покрытия толщиной 30 мкм наносили на кварцевые пластины толщиной 0,8 мм с помощью аппликатора и отверждали на установке ОРК-21 М1 с ртутной лампой ДРТ 400 в течение 20 с. Интенсивность ультрафиолетового излучения (H) в UV-A, UV-B, UV-C, UV-V областях регистрировали с помощью УФ-фотометра UV Power Puck II. Толщину покрытия измеряли приборами «Константа К5», «Микрометр рычажный МР-25» (ГОСТ 4381-87).

Реакционную способность определяли, измеряя твердость на маятниковом приборе. Оптимальное время отверждения для всех образцов составило 20 с.

Коэффициент пропускания полимерных пленок толщиной 30 мкм в интервале 400–750 нм определяли на приборе КФК-2.

Объем распределения нанокристаллов диоксида титана в полимерной матрице проводили при помощи рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения с Ni фильтром. Скорость вращения счетчика составляла 2 град/мин, усиление 103/1. Для идентификации фаз использовали литературные данные, картотеку JSPDS и компьютерную программу ОАО «Буревестник». Погрешность метода составляет $\pm 5\%$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рисунке 3 приведены данные по интенсивности в областях UV-A, UV-B, UV-C, UV-V для исходного полимерного покрытия и покрытий, содержащих 1 и 2% масс. нанокристаллов диоксида титана. Толщины полимерных покрытий на кварцевом стекле — 30 мкм.

Введение в 30 мкм полимерную пленку нанокристаллов диоксида титана позволяет существенно уменьшить пропускание УФ-квантов в области UV-A: при содержании 1% масс. — до 10 мВт/см², а при содержании 2% масс. — до нуля.

В области UV-V различие в интенсивности излучения при прохождении через полимерные пленки с разным содержанием нанокристаллов диоксида титана (1 и 2% масс.) не существенно.

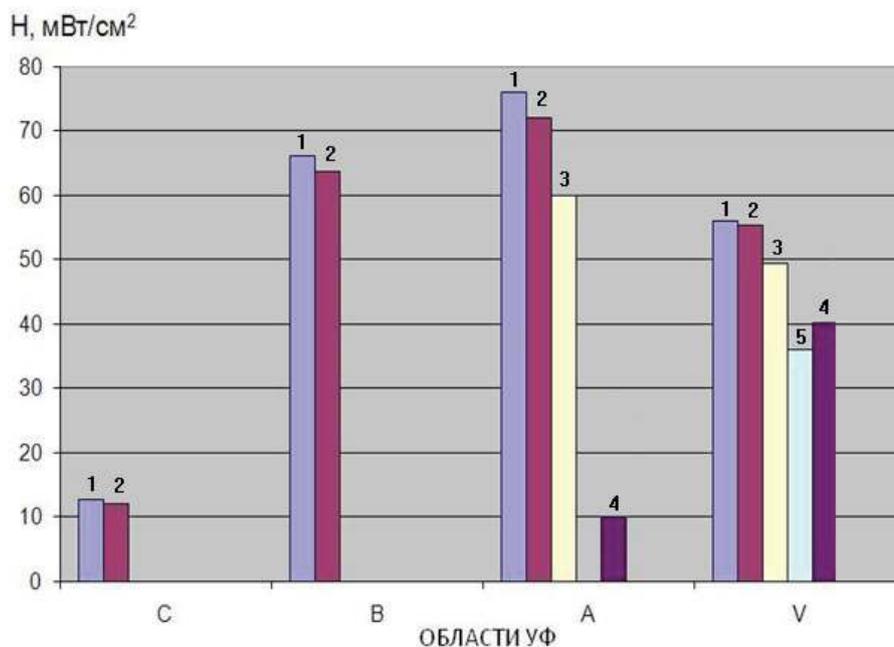


Рис. 3. Значения интенсивности излучения в областях А, В, С, V: 1 — без фильтра; 2 — исходное кварцевое стекло; 3 — кварцевое стекло с полимерным покрытием; 4 — кварцевое стекло с полимерным покрытием, содержащим 1% масс. нанокристаллов диоксида титана; 5 — кварцевое стекло с полимерным покрытием, содержащим 2% масс. нанокристаллов диоксида титана

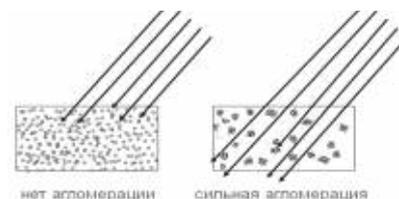


Рис. 4. Влияние распределения частиц в объеме полимера на защитные свойства покрытий

В таблице приведены данные по определению коэффициента пропускания полимерных пленок, содержащих нанокристаллы диоксида титана в диапазоне длин волн 400–750 нм.

На защитные свойства покрытия влияют концентрация, размер и распределение нанодобавок (УФ-абсорберов) [5].

Высокая эффективность УФ-абсорберов наблюдается при отсутствии агломерации частиц (рис. 4). Увеличение концентрации нанокристаллов диоксида титана с диаметром 30 нм до 2% приводит к существенному уменьшению пропускания квантов в УФ-области, приближая спектр поглощения покрытия к спектру поглощения идеального абсорбера (рис. 2).

Объем дифрактограмм также подтверждает равномерность распределения нанокристаллов диоксида титана в полимерной пленке.

На рисунке 5 виден затяжной хвост в области малых углов (тренд), монотонно спадающий с ростом угла дифракции, на фоне которого проявляются острые дифракционные пики, приписываемые дифракции нанокластерами TiO₂. На монотонном тренде в области малых углов отчетливо видны сильно размытые дифракционные особенности с максимумом 17–22°, которые можно приписать дифракции рентгеновского излучения на нанокристаллитной фазе уретанакрилата. Монотонный тренд, соответствующий возрастанию интенсивности рассеяния рентгеновского излучения в область малых углов, можно связать с рассеянием излучения поверхностью как нанокристаллов уретанакрилата, так и нанокри-

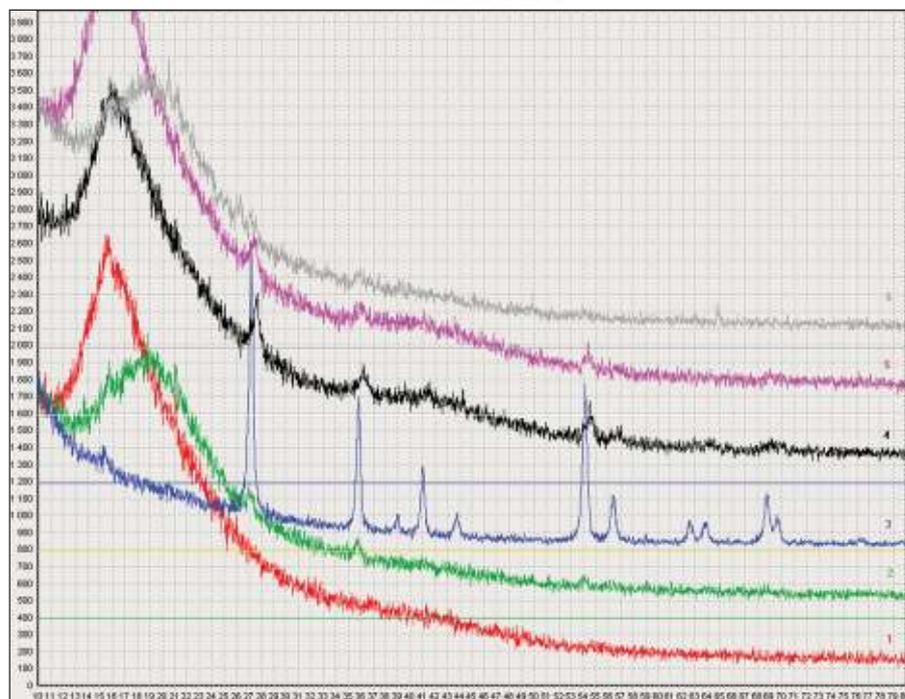


Рис. 5. Рентгенограмма изучаемых образцов: 1 — исходная полимерная пленка; 2 — уретанакриловый полимер с 2% TiO₂; 3 — нанокристаллы TiO₂; 4 — полимерная пленка с L530 2% (TiO₂); 5 — полимерная пленка с L530 1% (TiO₂); 6 — уретанакриловый полимер с 2% TiO₂

λ, нм	τ, %	
	Пленка с содержанием нанокристаллов диоксида титана, % масс.	
	1	2
400	89,1	81,3
440	89,1	83,2
490	94,4	87,1
540	94,4	87,1
590	94,4	91,2
670	94,4	95,5
750	97,7	95,5

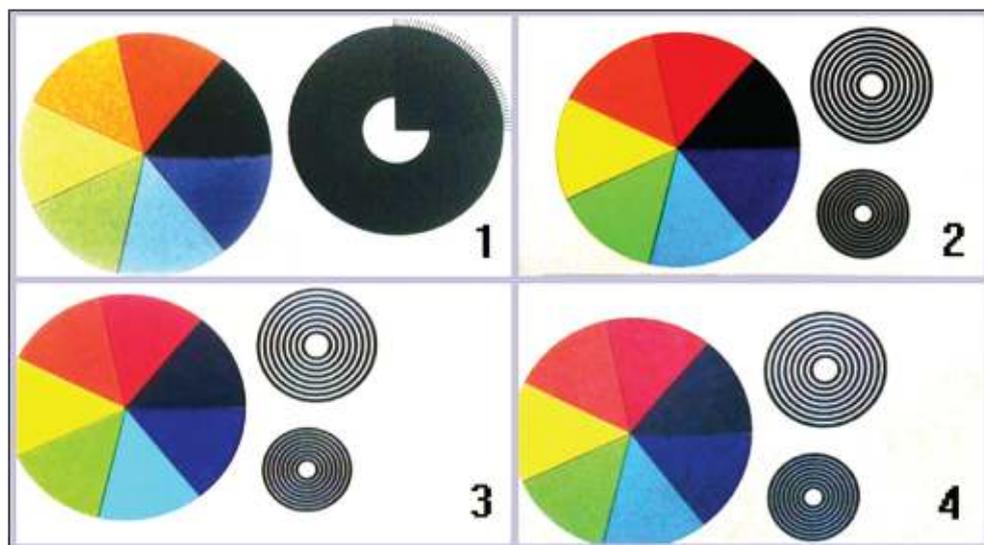


Рис. 6. Результат светостойкости изображений на пористом анодированном алюминии: 1 – эталон (облучался); 2 – эталон (не облучался); 3 – 1% TiO_2 ; 4 – 2% TiO_2

ВЫВОДЫ

1. Показано, что УФ-технология получения полимерных пленок можно использовать для создания покрытий, поглощающих УФ-излучение.

2. Предложено для упрощения технологии создания печатной продукции по пористому анодированному алюминию использовать лак УФ-отверждения, содержащий 1–2% нанокристаллов диоксида титана.

сталлами TiO_2 . Известно также, что интенсивность рассеяния пропорциональна функции распределения частиц, зависящей от угла. Поскольку никаких других отчетливых максимумов, кроме приписываемых уретанакрилату и дифракции на нанокластерах рутила на тренде, нет, это может свидетельствовать об однородном распределении наночастиц TiO_2 внутри полимерной композиции. При этом углу скользкого падения рентгеновского излучения (начало координат на рисунке) соответствует максимальная интенсивность рассеяния, поскольку в этом направлении встречается наибольшее число частиц.

На рисунке 6 приведены результаты сравнительного выцветания изображений, нанесенных на пористый анодированный алюминий (ГОСТ 21903-76), которые подтверждают эффективность использования УФ-отверждаемых полимерных покрытий, содержащих УФ-абсорберы для защиты печатной продукции.

ристому анодированному алюминию использовать лак УФ-отверждения, содержащий 1–2% нанокристаллов диоксида титана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабкин О.Э., Бабкина Л.А. Лаки УФ-отверждения // ЛКМ и их применение. — 2008. — № 10. — С. 2–4.
2. Максимова М.А., Бабкин О.Э., Бабкина Л.А., Есеновский А.Г., Проскурников С.В. Рецептурные особенности эмалей УФ-отверждения // ЛКМ и их применение. — 2012. — № 6. — С. 52–55.
3. Соколова О.И., Максимова М.А., Бабкин О.Э. Влияние природы пигмента на реакционную способность эмалей УФ-отверждения // Сборник материалов I Международной научно-практической конференции «Новое слово в науке и практике: гипотезы и апробация результатов исследования». — Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2012. — С. 139–142.
4. Бабкин О.Э., Бабкина Л.А., Максимова М.А., Соколова О.И. Пигментированные промышленные покрытия УФ-отверждения // Тезисы докладов XIV Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2012» (21–25 мая 2012. Тула–Ясная Поляна–Куликово поле). — М.: Изд-во МИТХТ, 2012. — С. 38.
5. Цветкова Е.И., Бабкин О.Э. Полимерные покрытия для защиты от УФ-излучения, получаемые по УФ-технологии // Сборник материалов I Международной научно-практической конференции «Новое слово в науке и практике: гипотезы и апробация результатов исследования». — Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2012. — С. 157–161.