

УДК 678.7

Т. Н. Кухта, заведующая лабораторией (РУП БелНИИС);
Н. Р. Прокопчук, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент
 НАН Беларуси, заведующий кафедрой (БГТУ)

КЛИМАТИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ПЛЕНОК ИЗ ПОЛИЭФИРНЫХ ПОРОШКОВЫХ КРАСОК

В работе впервые проведен сравнительный анализ климатической стойкости и стойкости к излучениям, имитирующим солнечное, полиэфирных порошковых красок различных зарубежных производителей. Как параметр, контролирующий качество исходных порошковых красок и степень деструкции макромолекул пленкообразователей в процессах ускоренного старения пленок, предложена энергия активации термоокислительной деструкции E_d . Показано, что значения параметра E_d для порошковых красок, относящихся к одному и тому же классу пленкообразователей (ненасыщенные полиэфиры), но произведенных разными фирмами, существенно различаются. Это объясняется особенностями молекулярной структуры пленкообразователей, предопределяющей формирование пространственной полимерной сетки, а следовательно, и устойчивость сложноэфирной группы при воздействии на пленки разрушающих факторов.

In work the comparative analysis of environmental resistance and resistance for actions of radiation, simulating solar energy, of polyester powder paints of various foreign manufacturers is carried out. As the parameter, which supervises quality of initial powder paints and the degree of macromolecule's destruction of film-forming materials during the accelerated ageing of films, the energy of thermal-oxidative destruction is offered. It is shown, that values of parameter E_d for the powder paints, which concern to the same class of film-forming materials (nonsaturated polyethers), but made by different firms, essentially differ. It speaks features of molecular structure of film-forming materials, which predetermine formation of a spatial polymeric grid, and consequently also stability ether group at influence on a film destroying factors.

Введение. Технический прогресс в области лакокрасочных материалов (ЛКМ), требующий повышения защитных свойств покрытий в жестких условиях их эксплуатации, а также решения ряда экологических и экономических проблем, привел к разработке принципиально новых ЛКМ – порошковых. Данные материалы за сравнительно короткий промежуток времени зарекомендовали себя как весьма перспективные, а разработка их рецептур является одним из актуальных направлений современного материаловедения. В настоящее время порошковым краскам с точки зрения технологии получения покрытий, их долговечности, а также экологии и экономики практически нет альтернативы. Отсутствие растворителей в порошковых красках резко снижает степень загрязнения окружающей среды при их применении, отсутствуют затраты на органические растворители (30–70% от состава жидкого ЛКМ), на очистку воздуха и сточных вод. Кроме того, технология получения покрытий из порошковых красок безотходная (технологические отходы полностью возвращают в производственный цикл), менее энергоемкая (не требуется энергия на испарение растворителя, снижаются затраты на вентиляцию производственных помещений), более автоматизированная (уменьшается численность обслуживающего персонала и экономия производственных площадей), более производительная (в несколько раз). Темпы роста

их производства составляют 5–6% против 2–3% в год для жидких ЛКМ [1–5]. В России и странах СНГ порошковые краски применяются не так масштабно, как в Европе и развитых странах мира, и до недавнего времени не производились. Однако в последние годы ряд предприятий России (Охтинский завод порошковых красок, ООО «Эколон», Ярославский и Гатчинский заводы порошковых красок и др.) интенсивно увеличивают свои мощности.

Порошковые краски все больше внедряются на предприятиях Республики Беларусь (ОАО «Атлант», РУП «МАЗ», РУП «МТЗ», РУП «Электротехнический завод им. Козлова», ОАО «Могилевлифтмаш», ПРУП «Кричевцементошифер» и др.). Однако в связи с отсутствием до последнего времени отечественного производства порошковых красок их спрос удовлетворялся за счет импорта из Западной Европы и России. Вместе с тем уже сегодня ЧУП «МАВ» закупило современное технологическое оборудование и приступило к отработке производства эпоксиполиэфирных и полиэфирных порошковых красок. Эти краски более устойчивы, чем эпоксидные, к УФ-излучению, привлекают относительно низкой ценой, повышенной стойкостью в механических полях и агрессивных средах.

В настоящее время организации, аккредитованные в области «Лаки, краски, эмали», не имеют нормативно-технической документации

для контроля качества порошковых красок. Важнейшим свойством покрытия является его долговечность, поэтому разработка экспресс-метода ее оценки имеет важное научное и практическое значение. Цель настоящей работы – впервые оценить климатическую стойкость модельных пленок из полиэфирных порошковых красок зарубежных производителей по изменению показателя «энергия активации термоокислительной деструкции пленкообразователя E_d » в результате комплексного воздействия атмосферных факторов на пленки в климатической камере, а также в результате их длительного УФ- и ИК-облучения.

Основная часть. Неадгезированные пленки из порошковых полиэфирных красок получали на фторопластовой подложке. Порошковую краску наносили через сито. Для придания пленкам заданной формы использовали лекала размером $(15 \times 100 \pm 2)$ мм.

Отверждение пленок проводили в сушильном шкафу при температуре 180°C в течение 20 мин. Отвержденные пленки отделялись от подложки скальпелем или лезвием.

Для оценки климатической стойкости пленок из полиэфирных порошковых красок проводились ускоренные испытания по ГОСТ 9.401 (метод 3), моделирующие условия эксплуатации в умеренно-холодном климате. Испытывались пленки размером $(15 \times 100 \pm 2)$ мм. Испытания проводились в климатической камере «Feutron» тип 3826/16 (Германия) по следующему циклу:

- увлажнение образцов при температуре $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности $(97 \pm 3)\%$ в течение 2 ч;
- увлажнение без обогрева при относительной влажности $(97 \pm 3)\%$ в течение 2 ч;
- замораживание при температуре минус $(30 \pm 3)^\circ\text{C}$ в течение 6 ч;
- облучение образцов при создании светового потока с поверхностной плотностью энергии интегрального излучения (730 ± 140) Вт/м² при поверхностной плотности потока ультрафиолетового излучения (30 ± 5) Вт/м² с периодическим орошением водой в течение 3 мин через каждые 17 мин в течение 5 ч;
- замораживание при температуре минус $(60 \pm 3)^\circ\text{C}$ в течение 3 ч;
- выдержка при температуре $15\text{--}30^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха 80% в течение 6 ч.

Отбор образцов для оценки параметра E_d проводился через 25, 50, 75, 100 циклов.

Искусственное старение пленок под действием УФ- и ИК-излучения осуществляли с помощью имитационного излучателя солнечного света SOL 1200S (Германия).

Режим искусственного старения:

- температура в климатической камере – 50°C ;
- относительная влажность воздуха – 60%;
- режим облучения УФ – $57,7$ Вт/м²;
- ИК – 730 Вт/м²;
- видимый диапазон – 320 Вт/м².

Суммарный интегральный поток оптического излучения от имитационного излучателя HSA 1200S на расстоянии 60 см от источника излучения составил $1107,7$ Вт/м².

Величина энергии облучения образцов от имитационного излучателя в течение 600 ч составила 2393 МДж/м²; 1200 ч – 4786 МДж/м²; 2400 ч – 9572 МДж/м².

Значение энергии активации E_d определяли расчетным методом Бройдо по данным динамической термогравиметрии. Кривые потери массы ТГ и скорости потери массы ДТГ при линейном подъеме температуры со скоростью $5,0^\circ\text{C}/\text{мин}$ снимали на термоаналитической системе ТА-4000 «Mettler Toledo» (Швейцария). Навеска образцов составляла 10 мг. В электропечь подавался воздух со скоростью 200 мл/мин. Метод Бройдо – это метод двойного логарифмирования, основанный на вычислении значения:

$$\ln \left[\ln \frac{100}{100 - \Delta m} \right], \quad (1)$$

где Δm – потеря массы образцом в процентах от массы исходной навески при каждой из 5–7 температур внутри интервала деструкции макромолекул. Для каждого полимера этот интервал устанавливается экспериментально по кривой ДТГ. Начало этого интервала T_n определяли по пересечению касательных к двум ветвям ДТГ, а конец T_k – по положению пика на кривой ДТГ (рис. 1).

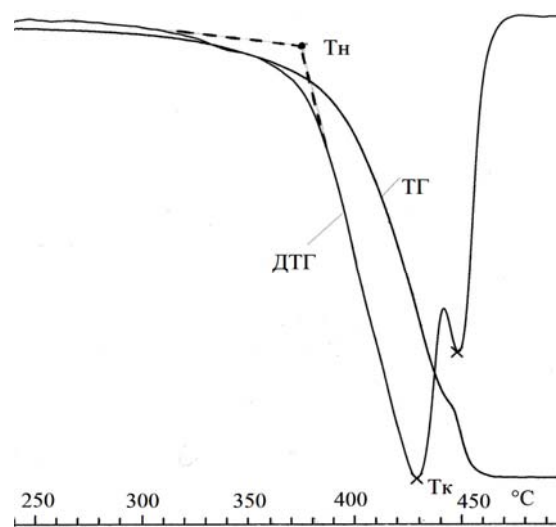


Рис. 1. Кривые ДТГ и ТГ полиэфирных порошковых красок

Таким образом, нами впервые был установлен температурный интервал 380–430°C, в котором определялась E_d для полиэфирных порошковых красок. Далее строили график прямой зависимости (рис. 2), применяя аппроксимацию по методу наименьших квадратов. Вычисляли тангенс угла наклона прямой к оси ординат, а затем значение параметра E_d по формуле (2):

$$E_d = \operatorname{tg} \varphi \cdot R, \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31 \cdot 10^3$ кДж/моль.

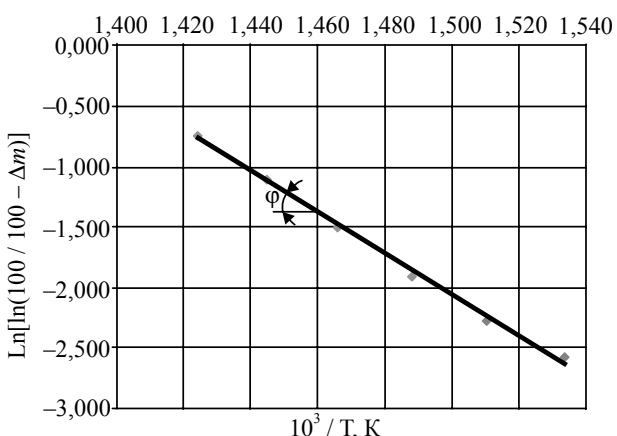


Рис. 2. Пример расчета E_d полиэфирных порошковых красок

Полученные значения энергии активации термоокислительной деструкции пленкообразователей порошковых полиэфирных красок сведены в табл. 1. Анализ значений параметра E_d показывает: во-первых, исходные образцы полиэфирных пленок значительно различаются по потенциальному барьеру разрыва сложноэфирных связей в макромолекулах (от 161 кДж/моль у образца «Гелиос», синий цвет, до 127 кДж/моль у образца «Эколон»). Поскольку общий вид уравнения долговечности для полимерных материалов имеет вид (3):

$$\tau = k \cdot e^{E_d/R \cdot T}, \quad (3)$$

т. е. долговечность с увеличением E_d возрастает по экспоненте, то различия в сроках эксплуатации покрытий из этих порошковых красок будут существенными. Во-вторых, с увеличением числа циклов воздействия на покрытие в климате значения E_d закономерно снижаются, потому что с увеличением времени воздействия на пленку разрушающих факторов все больше химических связей в поперечных межмолекулярных сшивках и на участках олигомерных молекул между узлами сетки разрушается, сегменты макромолекул приобретают большую

подвижность, движение атомов в сложноэфирной группе интенсифицируется, и она легче распадается. Пленка становится хрупкой, в ней появляются микротрещины и она теряет защитные свойства.

Таблица 1

Атмосферостойкость покрытий из порошковых полиэфирных красок

Производитель	E_d , кДж/моль, в зависимости от числа циклов воздействия на покрытие в климате			
	–	25	50	100
«Rohm and Haas»	153	152	146	107
«Эколон»	127	126	123	121
«Гелиос» (коричн. цвет)	148	146	143	140
«Гелиос» (синий цвет)	161	161	159	157
«Охтинский завод»	133	130	123	121
«Бел-Свер» Pulvekit	144	141	137	112

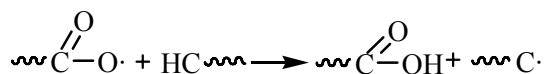
При воздействии на пленки 25 циклов параметр E_d практически не меняется для всех образцов, а при воздействии 100 циклов он снижается: на 4 кДж/моль у образца «Гелиос» (синего цвета), на 8 кДж/моль у образца «Гелиос» (коричневого цвета), на 32 кДж/моль у образца «Бел-Свер» Pulvekit, на 46 кДж/моль у образца «Rohm and Haas». Образцы «Эколон» и «Охтинский завод» хотя и обнаруживают сравнительно небольшое понижение параметра E_d после воздействия на них 100 циклов: 6 и 12 кДж/моль, однако по абсолютным значениям E_d они сильно уступают образцам «Гелиос» (121 кДж/моль против 157 и 140 кДж/моль).

Следовательно, энергетический барьер разрыва E_d сложноэфирных связей полиэфирных порошковых пленок, зависящий от структуры и регулярности пространственной сетки, является весьма чувствительным к изменению этой сетки в процессе атмосферного старения.

Экспериментальными данными и теоретическими выводами работ академика Н. М. Эмануэля и его школы доказано, что механическое разрушение полимерных материалов на воздухе – это их инициированное окисление, являющееся цепным неразветвленным процессом. Фундаментальной особенностью химических реакций в твердых полимерах является то, что кинетика этих реакций тесно связана с кинетикой молекулярных движений с релаксационными свойствами полимерных материалов [6].

Повышение значений параметра E_d олигомерных молекул пленкообразователя по сложноэфирным связям можно объяснить тем, что с усилением межмолекулярных взаимодействий (снижением подвижности атомных группировок в сетчатой структуре пленкообразователя)

возрастает энергия активации элементарной реакции сложного радикального бруттопроцесса термоокислительной деструкции:



В твердой фазе радикальная способность реагирующих частиц определяется не только свойствами электронных оболочек, но и их молекулярной подвижностью. Одной из предпочтительных моделей, объясняющих это явление, является модель запаздывания перегибридизации. Перегибридизация, скорость которой лимитируется структурной релаксацией, запаздывает относительно акта переноса атома водорода, что эквивалентно увеличению параметра E_d , так как за время реакции не успевает реализоваться активированный комплекс энергетически выгодного оптимального строения. В результате процесс деструкции идет по более высокому профилю поверхности потенциальной энергии [7].

Поскольку одним из основных разрушающих факторов полимерных покрытий, эксплуатирующихся в атмосферных условиях, является солнечное излучение, было целесообразным оценить отдельно его влияние на изменение параметра E_d пленок из порошковых полиэфирных красок (табл. 2). При минимальной экспозиции 600 ч снижение E_d составляет: у образцов «Эколон» и «Бел-Свер» – 1 кДж/моль; у образцов «Гелиос» – 2–4 кДж/моль, у образца «Охтинский завод» – 5 кДж/моль, у образца «Rohm and Naas» – 7 кДж/моль. Понижение E_d небольшое и связано с началом процесса фотодеструкции сшитых полиэфирных систем.

Таблица 2

Устойчивость покрытий из порошковых полиэфирных красок к УФ- и ИК-облучению

Производитель	E_d , кДж/моль, в зависимости от экспозиции, ч			
	–	600	1500	2400
«Rohm and Naas»	153	146	149	143
«Эколон»	127	126	124	127
«Гелиос» (коричн. цвет)	148	144	142	140
«Гелиос» (синий цвет)	161	159	157	155
«Охтинский завод»	133	128	124	150
«Бел-Свер» Pulvekit	144	143	137	145

При максимальной экспозиции 2400 ч у образцов высокого качества наблюдается ожидаемое понижение E_d , и оно тем меньше, чем

долговечнее пленкообразователь: у образца «Гелиос» (синего цвета) – на 6 кДж/моль, образца «Гелиос» (коричневого цвета) – на 8 кДж/моль, и у образца «Rohm and Naas» – на 10 кДж/моль. В то же время для менее долговечных полиэфирных пленкообразователей наблюдается рост значений E_d до величин, характерных для необлученных образцов (и даже превышающих их).

Это объясняется тем, что в образцах «Эколон», «Бел-Свер» Pulvekit и особенно «Охтинский завод» фотодеструктивные процессы зашли настолько глубоко, что преобладающими стали взаимодействия большого количества образующихся макрорадикалов, приводящие к образованию густой сетки с короткими поперечными связями, неэластичной, дефектной. Прочность и эластичность этих пленок низкие, они не обладают защитными свойствами. Следовательно, параметр E_d является универсальным, позволяет отслеживать изменения структуры пленки на разных стадиях ее старения под воздействием эксплуатационных факторов.

Заключение. Таким образом, предложенный нами параметр E_d в качестве критерия атмосферостойкости покрытий из порошковых полиэфирных красок может служить основой для проведения их сертификации по показателю «долговечность».

Литература

1. Яковлев, А. Д. Порошковые краски / А. Д. Яковлев. – Л.: Химия, 1987. – 216 с.
2. Грасси, Н. Состав и свойства современных порошковых материалов / Н. Грасси. – М.: Стройиздат, 1975. – 191 с.
3. Кракович, Г. А. Напыление порошковых полимерных и олигомерных материалов / Г. А. Кракович. – Л.: Химия, 1980. – 112 с.
4. Яковлев, А. Д. Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе / А. Д. Яковлев, В. Ф. Здор. – Л.: Химия, 1979. – 256 с.
5. Порошковые краски. Технология покрытий / ЗАО «Промкомплект». – СПб.: Химиздат, 2001. – 256 с.
6. Эмануэль, Н. М. Химическая физика старения и стабилизации полимеров / Н. М. Эмануэль, А. Л. Булаченко. – М.: Наука, 1982. – 360 с.
7. Прокопчук, Н. Р. Кинетический принцип прогнозирования зависимости механических свойств полимерных волокон и пленок от их химического строения и состава: автореф. дис. ... д-ра хим. наук : 01.04.19 / Н. Р. Прокопчук; ИХВМС АН УССР. – Киев, 1989. – 34 с.

Поступила 11.03.2011