

УДК 678.4.023

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

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК ИЗ ПОРОШКОВЫХ КРАСОК В ПРОЦЕССЕ ИСКУССТВЕННОГО КЛИМАТИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ

В настоящей статье рассмотрено совместное действие искусственных климатических факторов (УФ-облучения, влаги, температуры) на механические свойства и структуру поверхности полимерных пленок, полученных из порошковых красок. Описаны методы и аппаратура, использованные для их исследования. Обсуждено влияние химического строения пленкообразователя и отвердителя на структуру пространственной сетки, обуславливающую механические свойства пленки и их изменение под действием климатических факторов.

The combined effect of artificial climatic factors (ultraviolet irradiation, moisture, temperature) on mechanical properties and surface structure of polymer films derived from powder paints is studied. Methods and equipment for researches are described. The chemical aging influence of film-forming material and hardening agent on the spatial grid structure that defines mechanical properties of the film and change under climatic factors is reviewed.

Введение. В современных машиностроении и строительной индустрии все больше применяются покрытия из порошковых красок вместо покрытий из жидких органорастворимых лакокрасочных материалов. Стимулирующими факторами применения порошковых красок являются: высокие эксплуатационные характеристики покрытий; безотходная технология (возвращение отходов в производственный цикл); снижение экологической нагрузки из-за отсутствия органических растворителей; повышение производительности процесса получения покрытий и др. Для деталей машин и механизмов, элементов архитектурных конструкций важное значение имеет долгосрочное сохранение целостности защитных покрытий, которые регулярно подвергаются воздействию неблагоприятных погодноклиматических факторов. Сейчас наибольшее распространение получили порошковые краски на основе следующих пленкообразователей: эпоксидных смол; эпоксидно-полиэфирных олигомеров (сочетание эпоксидной и полиэфирной смол) гибридных пленкообразователей; ненасыщенных полиэфирных смол [1]. В последнее десятилетие на мировом рынке порошковых красок происходит изменения в пользу полиэфирных красок, так как наблюдается резкий рост цен на эпоксидные смолы, а следовательно, на эпоксидные и гибридные порошковые составы. Предполагают также то, что полиэфирные покрытия более атмосферостойкие, чем эпоксидные и эпоксиполиэфирные, поэтому им отдается предпочтение.

Полиэфирные порошковые краски в своем составе содержат один из двух отвердителей, сшивающих макромолекулы олигомера с образованием пространственной сетчатой структуры.

Один из них – триглицидилизоцианурат (ТГИЦ), применявшийся достаточно длитель-

ный период, признан в последние годы вредным реагентом.

Другой, пришедший на смену ему, – гидроксиалкиламид, считающийся безвредным и известный под торговой маркой «Примид». Таким образом, изучение покрытий из полиэфирных порошковых красок, отвержденных ТГИЦ и примидом, в сравнении с покрытиями из гибридных порошковых составов является актуальной задачей.

Методика эксперимента и анализ результатов испытаний. Цель настоящей работы – изучение совместного действия искусственных климатических факторов (УФ-облучения, влаги, температуры) на механические свойства и структуру поверхности полимерных пленок из полиэфирных порошковых красок, отвержденных примидом и ТГИЦ, а также гибридных порошковых красок.

Объектами исследования являлись пленки толщиной 0,3–0,4 мм, шириной (10 ± 2) мм и длиной 100 мм, полученные из порошковых красок, образцы:

- 1, 2, 3, 4 – полиэфирной, отвердитель примид, цвета красный, белый, зеленый, черный соответственно;
- 5, 6 – полиэфирной, отвердитель ТГИЦ, цвет зеленый, черный соответственно;
- 7, 8 – гибридной, цвет голубой и черный соответственно.

Пленки получали на фторопластовом листе, обеспечивающем минимальную адгезию и возможность отделения пленок от подложки лезвием. Порошковую краску наносили через сито. Для оценки долговечности проводились ускоренные климатические испытания по ГОСТ 9.401 (метод 3), моделирующие условия эксплуатации в умеренно-холодном климате.

Испытания проводили в климатической испытательной 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 $(730 + 140) \text{ Вт/м}^2$ при поверхностной плотности потока ультрафиолетового излучения $(30 + 5) \text{ Вт/м}^2$ 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 осуществляли через 25; 50; 75; 100 циклов.

Пористость пленок определяли по значениям их удельной поверхности, рассчитанной по методу БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера). Изотермы адсорбции азота снимали на приборе NOVA 2200. Газообразный азот с рабочей температурой 77 К получался испарением жидкого азота. Погрешность измерений составляла не более 10% от значений удельной поверхности.

Механические испытания проводили на современной разрывной машине T 2020 DC 10 SH (Alpha Technologies UK, США).

Температура воздушной среды – 18°C , скорость движения верхнего захвата – 10 мм/мин, зажимная длина образцов – 54 мм, количество образцов в выборке – 10.

По диаграммам «напряжение при растяжении σ (МПа) – деформация при растяжении ϵ (%)» с помощью компьютерной программы прибора рассчитывали прочность при разрыве (σ , МПа), относительное удлинение (ϵ , %), модуль упругости Юнга (E , МПа) как среднее арифметическое десяти измерений.

Результаты механических испытаний пленок до воздействия на них искусственных климатических факторов представлены на рис. 1.

Анализ данных показывает, что более прочные и эластичные пленки образуются из полиэфирных красок, особенно отвержденных примидом. Прочность образцов 1–4 в среднем составляет 24,6 МПа, в то время как прочность образцов 7, 8 – всего 17,4 МПа. Относительное удлинение при разрыве – 2,35 и 1,66% соответственно. Модуль упругости 1610 и 1865 МПа.

Таким образом, пленки из полиэфирных порошковых красок прочнее пленок гибридных порошковых составов на 41%, эластичнее на 42%. Меньший на 16% модуль упругости поли-

эфирных пленок по сравнению с гибридными дает основание утверждать, что в покрытиях из полиэфирных порошковых красок будут развиваться меньшие внутренние напряжения из-за большей их релаксации в легче деформируемой пленке. В свою очередь, малые внутренние напряжения в пленке обеспечивают большую долговечность пленки (сроки эксплуатации покрытий без потери их защитных свойств).

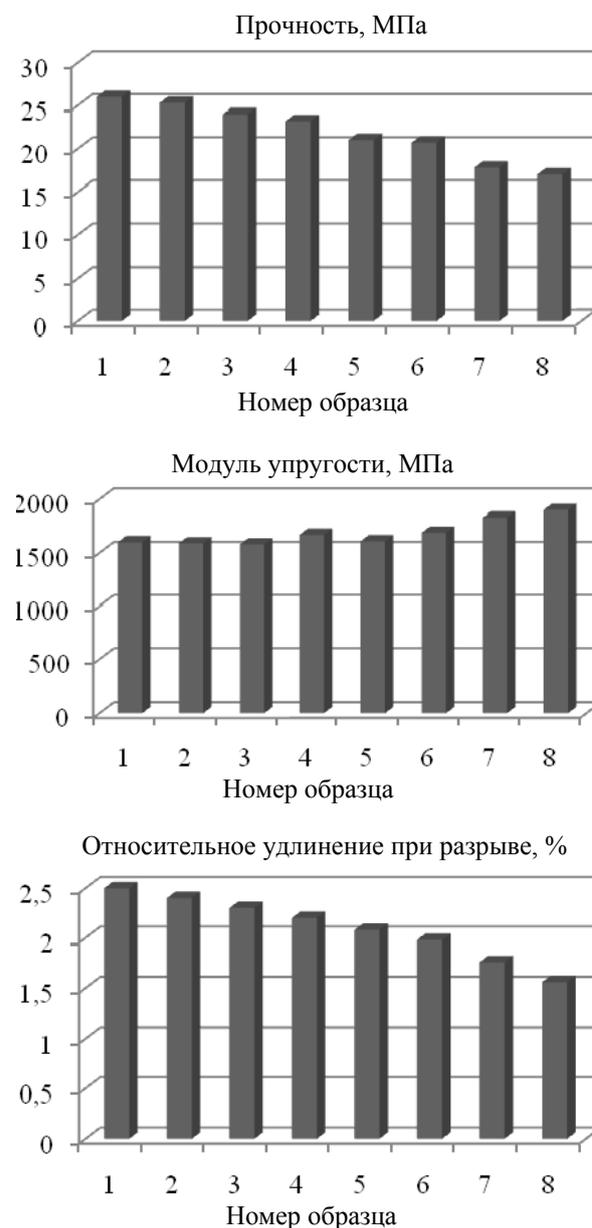


Рис. 1. Деформационно-прочностные и упругие свойства пленок из порошковых красок

Сравнивая полиэфирные порошковые составы, содержащие различные отвердители, можно заметить, что примид предпочтительнее ТГИЦ. Пленки, отверждаемые примидом, прочнее пленок, отвержденных ТГИЦ, в среднем на 14%, эластичнее их на 16%. Это объясняется

различиями в молекулярной структуре примиды и ТГИЦ. Химическая реакция сшивания олигомерных молекул ненасыщенного полиэфиром молекулами примиды протекает медленнее, требует больших температуры и времени. Однако при этом образуется более однородная, прочная и эластичная полимерная сетка.

В результате прочность и относительное удлинение при разрыве выше, а модуль упругости ниже у пленок, отвержденных примидом. Покрытия из полиэфирных порошковых составов, содержащих примид, объективно должны быть более долговечными, чем покрытия, отвержденные ТГИЦ, по причине развития в них меньших внутренних напряжений.

Поскольку пленки из порошковых красок представляют собой химически сшитые пространственные сетчатые структуры, механическое разрушение их носит хрупкий характер. Наблюдается для каждого образца соотношение:

$$\sigma = K \cdot E \cdot \epsilon,$$

где $K = 0,0066-0,0063$ для образцов 1–4; $0,0062-0,0063$ для образцов 5, 6 и $0,0057-0,0055$ для образцов 7, 8.

В пространственно-сшитых или сетчатых полимерах большое влияние на их механические свойства оказывает соотношение между молекулярной массой отрезка между узлами сетки и молекулярной массой кинетического сегмента [2].

Если $M_{к.с} \ll M_c$ (цепь кинетики гибкая и сетка достаточно редкая), то изменение частоты сетки практически не сказывается ни на высокоэластической деформации, ни на температуре стеклования полимера. Если же $M_c > M_{к.с}$, то увеличение частоты сетки (уменьшение M_c) приводит к уменьшению высокоэластической деформации и повышению температуры стеклования [2].

При очень высокой частоте пространственной сетки высокоэластическая деформация невозможна и материал при комнатной температуре находится в стеклообразном состоянии. Изменение прочности и увеличение частоты сетки выражается, как правило, кривой с максимумом. Небольшое число поперечных связей не затрудняет распрямление цепей при деформации, которое приводит к увеличению прочности. Однако увеличение частоты свыше оптимальной препятствует ориентационным процессам при растяжении пленок, и их прочность начинает снижаться тем больше, чем больше частота сформированной пространственной сетки.

Согласно данным ДСК (рис. 2), наименьшей температурой стеклования обладают неадгезированные пленки, полученные из полиэфирного пленкообразователя, отверженного при-

мидом ($T_{ст}$ образца № 2 составляет 62°C). При отверждении этого же пленкообразователя отвердителем ТГИЦ температура стеклования возрастает на 6°C (образец № 5 и 6 на рис. 3).

Наконец самой высокой температурой стеклования ($77-82^\circ\text{C}$) характеризуются образцы пленок № 7 и 8, полученные из гибридного пленкообразователя (сочетание эпоксидной и полиэфирной смол). Таким образом, наблюдается логическая взаимосвязь между значениями температур стеклования и прочности, модуля упругости, относительного удлинения при разрыве.

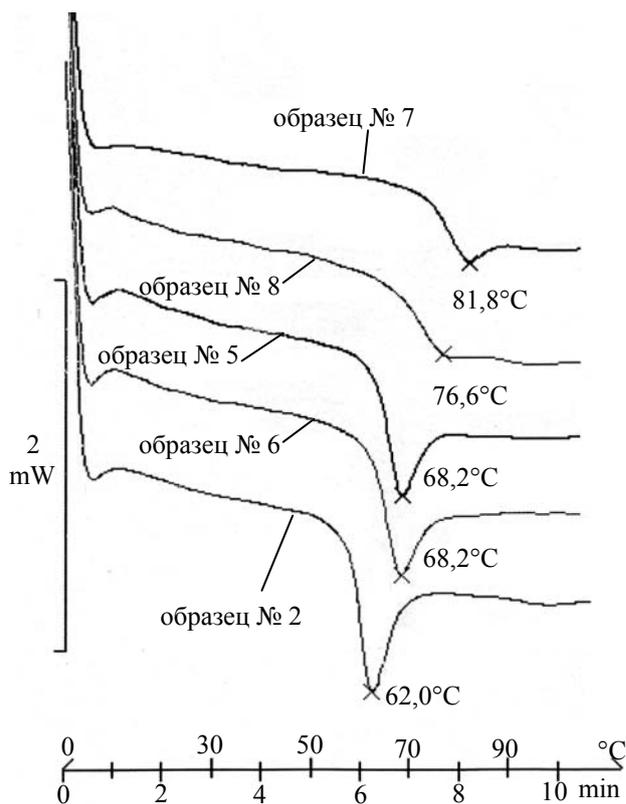


Рис. 2. ДСК пленок из порошковых красок

Морфологию поверхности пленок (для исследования использовалась поверхность пленки, контактирующая с воздухом, а не с фторопластовой подложкой, чтобы исключить влияние подложки) изучали на сканирующем электронном микроскопе JSM 5610LV (Jed, Япония).

Электронно-микроскопические снимки (рис. 3) свидетельствуют о различном характере поверхности пленок, а также размеров и формы частиц пигментов.

Поверхность пленок из полиэфирной порошковой краски, отвержденной примидом (образцы № 1, 4) гладкая, однородная.

Сетчатая структура сформировалась без значительных внутренних напряжений.

Поверхность пленки из гибридной краски (образец № 7) рельефная, сформирована в условиях больших внутренних напряжений.

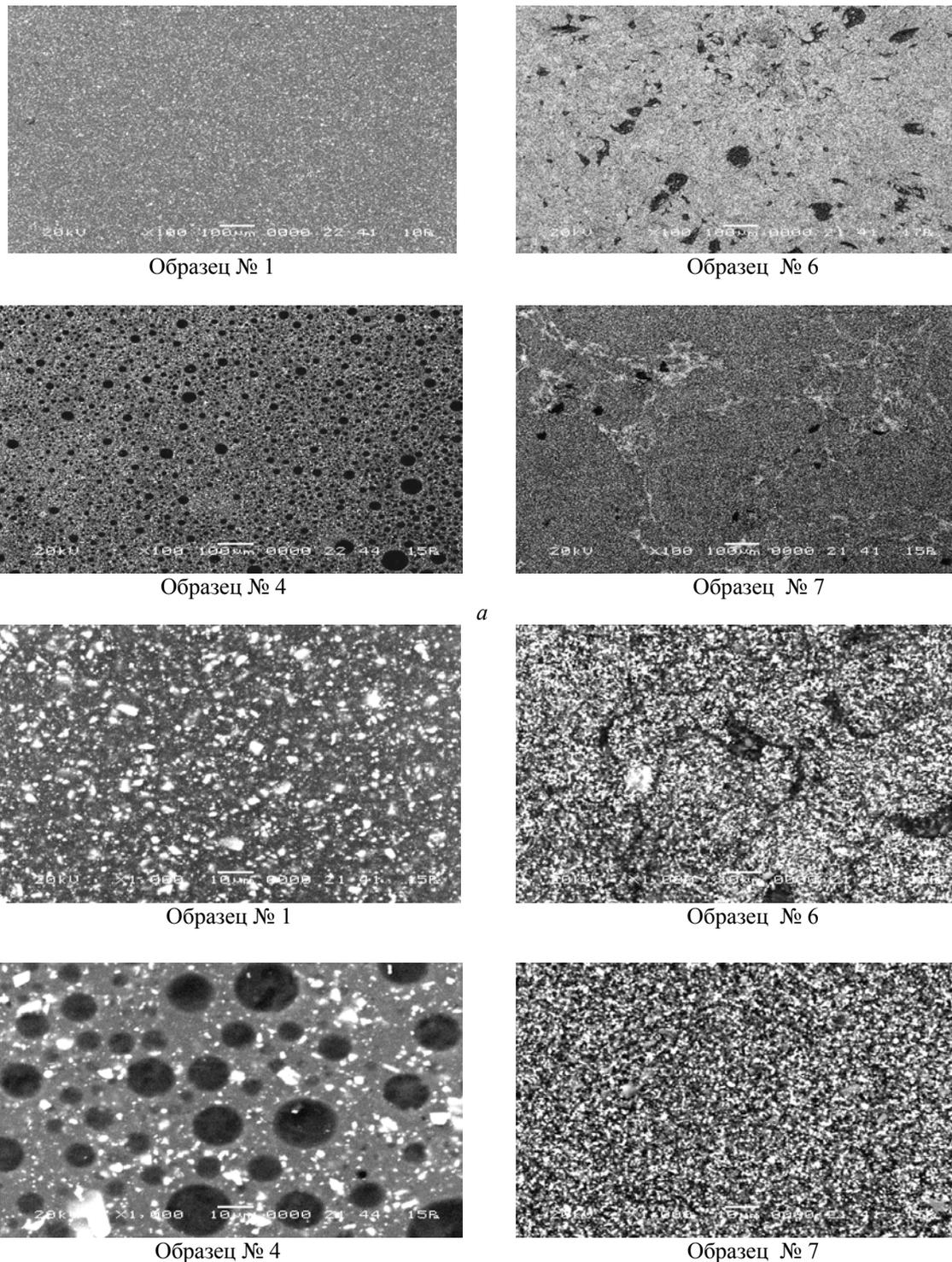


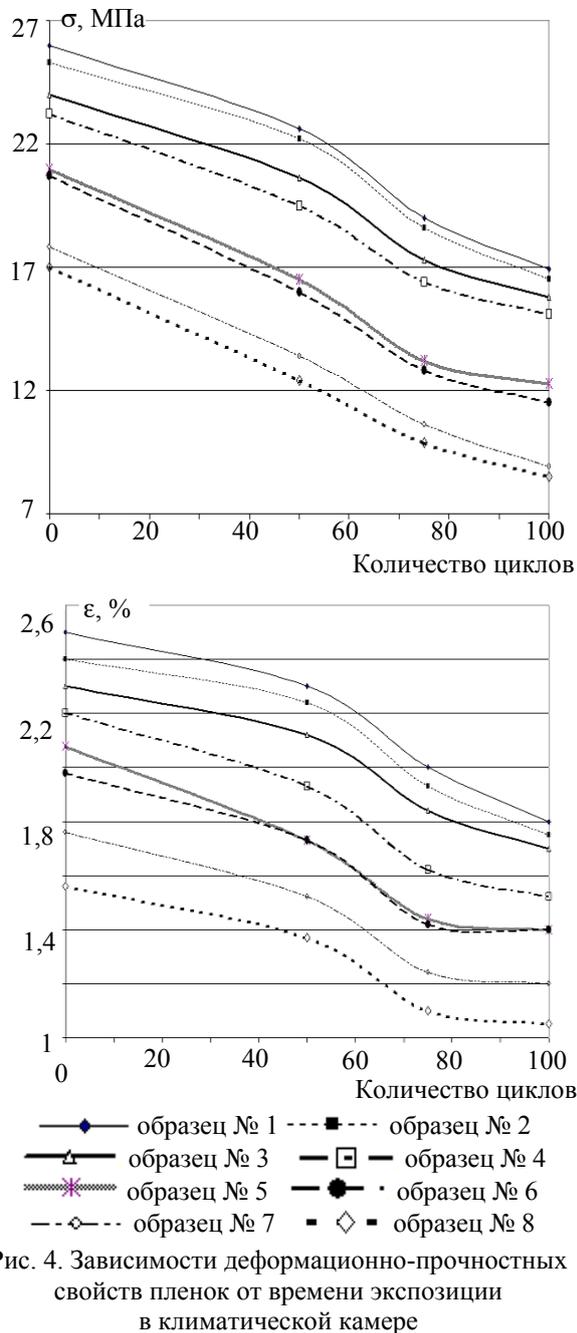
Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии полимерных пленок при увеличении:
a – 100-кратном; *б* – 1000-кратном

Пленки из полиэфирных порошковых составов, содержащих ТИГЦ, по характеру поверхности ближе к пленкам из полиэфирного олигомера, отвержденного примидом.

При воздействии погодных факторов на пленки в климатической камере жесткость пространственной сетки изменяется мало, поэтому модуль упругости варьируется в пределах не-

скольких процентов (не более 10%). Однако под действием тепла, УФ-излучения, влаги участки макромолекул между узлами сетки разрываются и ее деформируемость снижается. При практически линейном возрастании напряжения в пленке при ее растяжении и меньшим относительным удлинением при разрыве реализуется меньшая прочность. Поэтому с увеличе-

нием числа циклов, действующих на пленки, прочность и относительное удлинение убывают. Зависимости прочности и относительного удлинения при разрыве от времени экспозиции имеют схожий S-образный характер (рис. 4).



Поскольку кинетика радикальных реакций в твердых полимерах сильно зависит от степени сшивки макромолекул и механического напряжения на их химических связях [4], исследованные пленки различаются по скорости старения.

Так, пленки, полученные из полиэфирной смолы, содержащие примид (образцы № 1–4) сохраняют 65% исходной прочности и 72% относительного удлинения при разрыве после

воздействия на них 100 циклов в климатической камере.

Эти изменения для пленок из полиэфиров, отвержденных ТГИЦ, составляют 60 и 70% соответственно, а для гибридных пленок из эпоксиполиэфирной смолы – 50 и 67%.

Полученные нами данные для пленок из порошковых красок соответствуют положению кинетической теории прочности [5], согласно которому долговечность твердого тела, в том числе полимера, снижается с увеличением механического напряжения σ , действующего на химические углерод-углеродные связи в основной цепи макромолекул. Скорость разрушения возрастает, а долговечность пленок снижается по экспоненте:

$$\tau = \tau_0 \exp(U_0 - \gamma \cdot \sigma / R \cdot T),$$

где τ_0 – период колебаний атомов углерода, связанных химически, константа, равная 10–13 с; U_0 – потенциальный барьер разрыва химических связей; γ – структурно-чувствительный коэффициент; σ – внутреннее напряжение в полимерном материале; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная.

При испытании в климатической камере полимерные пленки периодически подвергались 100%-ному увлажнению. Важную роль в снижении прочностных и деформационных характеристик напряженных композиционных материалов играют жидкие среды, длительно действующие на них [6].

Реакция сшивки олигомерных молекул полиэфирного связующего в случае отверждения примидом осуществляется за счет химического взаимодействия концевых карбоксильных групп молекул смол с гидроксильными группами отвердителя (см. рис. 5, а).

При этом образуются сложные эфирные связи и выделяется вода, которая при больших толщинах пленок может образовывать дефекты в виде проколов. Однако этот негативный эффект можно свести к минимуму, используя в составе порошковых красок дегазирующие добавки, а также подобрав оптимальный температурно-временной режим формирования покрытий. Выполненная нами по методу БЭТ оценка пористости пленок показала, что она практически не зависит от химической природы использованного отвердителя. Значения удельной поверхности образцов пленок № 1–6 колебались от 10 до 11 м²/г, т. е. в пределах погрешности измерений. Поэтому можно считать, что пористость оказывала одинаковое влияние на все образцы пленок при их испытаниях. Различия же в механических свойствах и атмосферостойкости пленок из порошковых полиэфирных красок обусловлены разной природой поперечных

химических сшивок в пространственной сетке, т. е. отличиями в химическом строении молекул отвердителя.

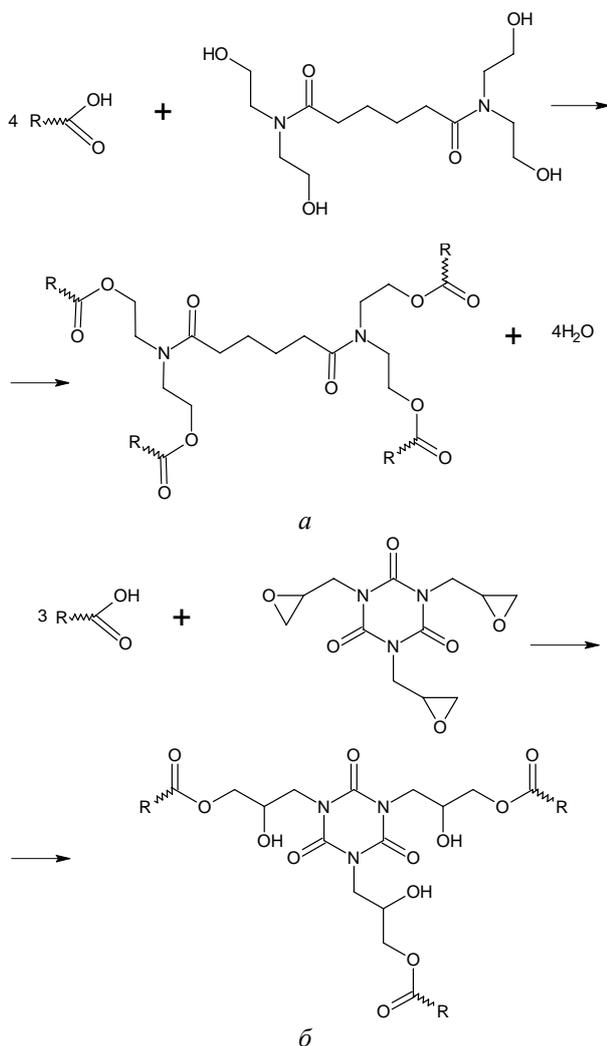


Рис. 5. Схемы отверждения полиэфирных смол примидом (а) и ТГИЦ (б)

Вместе с тем молекулярная структура примиды (алифатическое строение основы молекулы) обеспечивает сравнительно гибкие, подвижные поперечные связи пространственной сетки отвержденной пленки и, как следствие, хорошие механические свойства и высокую атмосферостойкость.

При отверждении той же порошковой полиэфирной краски ТГИЦ концевые карбоксиль-

ные группы связующего взаимодействуют с тремя эпоксидными группами отвердителя (см. рис. 5, б).

В результате отдельные молекулы полиэфирной смолы сшиваются в пространственную сетку без выделения летучего низкомолекулярного соединения. Повышенная реакционная способность эпоксидных групп ТГИЦ обеспечивает более легкую и быструю сшивку при меньших температурах и времени отверждения покрытий. Однако циклическая структура ТГИЦ обуславливает высокую жесткость поперечных сшивок в сетке, внутреннее напряжение в которой релаксирует медленно. В результате комплекс механических свойств пленок и их атмосферостойкость ухудшаются.

Заключение. Выполненные исследования показали, что из порошковых красок наиболее перспективными являются составы на основе полиэфирного пленкообразователя, содержащего примид в качестве отвердителя. Эти краски, по сравнению с другими, образуют пленки более прочные и эластичные, медленнее разрушающиеся под влиянием климатических факторов. Структура поверхности пленки гладкая, однородная, указывающая на отсутствие значительных внутренних напряжений в них.

Литература

1. Яковлев, А. Д. Порошковые краски / А. Д. Яковлев. – Л.: Химия, 1987. – 216 с.
2. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер; под. ред. А. А. Аскарского. – М.: Научный мир, 2007. – 573 с.
3. Энциклопедия полимеров: в 3 т. / В. А. Кабанов (глав. ред.) [и др.]. – М.: Советская Энциклопедия, 1977. – Т. 3: П–Я. – 1977. – 1152 с.
4. Эмануэль, Н. М. Химическая физика старения и стабилизации полимеров / Н. М. Эмануэль, А. Л. Булаченко. – М.: Наука, 1982. – 360 с.
5. Регель, В. Р. Кинетическая природа прочности твердых тел / В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский. – М.: Наука, 1974. – 560 с.
6. Шевченко, А. А. Физико-химия и механика композиционных материалов: учеб. пособие для вузов / А. А. Шевченко. – СПб.: Профессия, 2010. – 224 с.

Поступила 26.03.2012