

Прокопчук Н.Р., чл.-кор. НАН Беларуси, профессор, главный научный сотрудник РУП «Институт БелНИИС»

Кухта Т.Н., зав. лабораторией РУП «Институт БелНИИС»

ВЛИЯНИЕ КЛИМАТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА СТРУКТУРУ И ПРОЧНОСТЬ ПОЛИМЕРНОЙ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРНЫХ ПОРОШКОВЫХ КРАСОК

THE INFLUENCE OF CLIMATIC FACTORS ON STRUCTURE AND STRENGTH OF POLYMER FILM BASED ON POLYESTER POWDER PAINTS

АННОТАЦИЯ

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 старения пленкообразователя и отвердителя на структуру пространственной сетки, обуславливающую механические свойства пленки и их изменение под действием климатических факторов.

ABSTRACT

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

Проведенные исследования необходимы для прогнозирования поведения полимерного покрытия в реальных условиях.

Для элементов архитектурных конструкций важное значение имеет долгосрочное сохранение целостности, цвета и глянца защитных покрытий, которые регулярно подвергаются воздействию неблагоприятных погодных-климатических факторов. Защитные покрытия получают из порошковых красок 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 происходят изменения в пользу полиэфирных красок, так как наблюдается резкий рост цен на эпоксидные смолы, а, следовательно, на эпоксидные и гибридные порошковые составы. Учитывая также то, что полиэфирные покрытия более атмосферостойкие, чем эпоксидные и эпоксиполиэфирные, следует ожидать в ближайшее время экспансии полиэфирных порошковых красок.

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 длительный период, признан в последние годы вредным реагентом.

Другой, пришедший на смену ему – гидроксиалкиламид, считающийся безвредным и известен под торговой маркой как 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 разных цветов.

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 2ч;

- 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 $(730 \pm 140) \text{ Вт/м}^2$ при поверхностной плотности потока ультрафиолетового излучения $(30 \pm 5) \text{ Вт/м}^2$ с периодическим орошением водой в течение 3 мин через каждые 17 мин в течение 5ч;

- 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 6ч.

Отбор образцов осуществляли через 25; 50; 75; 100 циклов.

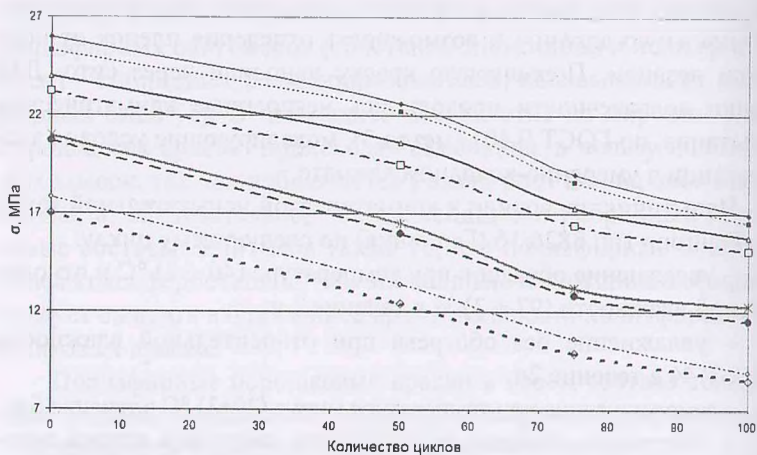
Механические испытания проводили на современной разрывной машине T 2020 DC 10 SH(Alphe Technologies UK, США).

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

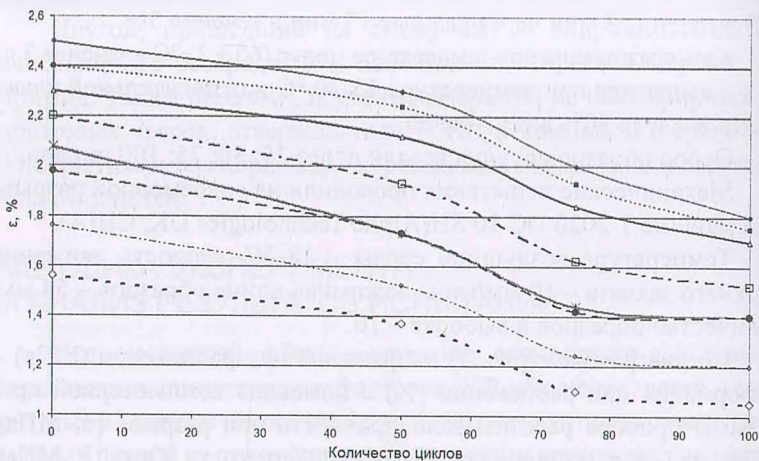
По диаграммам (рис. 1) напряжение при растяжении (МПа) – деформация при растяжении (%) с помощью компьютерной программы прибора рассчитывали прочность при разрыве (σ , МПа), относительное удлинение (ϵ , %), модуль упругости Юнга (E, МПа), как среднее арифметическое десяти измерений.

Результаты механических испытаний пленок до воздействия на них искусственных климатических факторов приведены в таблице 1.

Анализ данных таблицы показывает, что более прочные и эластичные пленки образуются из полиэфирных красок, особенно отвержденных примидом. Прочность образцов 1-4 в среднем



а



б

—●— образец № 1 -·-·-·- образец № 2 —□— образец № 3 —□— образец № 4
 —■— образец № 5 —●— образец № 6 -·-·-·- образец № 7 -·-·-·- образец № 8

Рис. 1. Графики зависимости деформационно-прочностных свойств пленок от времени экспозиции в климатической камере

Таблица 1. Сравнительные характеристики полистиролфибропенобетона с требованием СТБ 1102-2005

№ образца	Пленкообразователь, отвердитель, цвет	σ , МПа	ϵ (%)	E, МПа	T _{ст} , °C
1.	Полиэфирный, примид, красный	26,0	2,5	1 600	68
2.	Полиэфирный, примид, белый	25,3	2,4	1 590	60
3.	Полиэфирный, примид, зеленый	24,0	2,3	1 580	62
4.	Полиэфирный, примид, черный	23,2	2,2	1 670	65
5.	Полиэфирный, ТГИЦ, зеленый	21,0	2,08	1 610	65
6.	Полиэфирный, ТГИЦ, черный	20,7	1,98	1 690	65
7.	Гибридный, голубой	17,8	1,76	1 830	81
8.	Гибридный, черный	17,0	1,56	1 900	77

составляет 24,6 МПа, в то время как образцов 7,8 всего 17,4 МПа, относительное удлинение при разрыве – 2,35 % и 1,66 % соответственно, модуль упругости – 1 610 МПа и 1 865 МПа.

Таким образом, пленки из полиэфирных порошковых красок прочнее пленок гибридных порошковых составов на 41 % и эластичнее на 42 %. Меньший на 16 % модуль упругости полиэфирных 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 (сроков эксплуатации покрытий без потери их защитных свойств).

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 примидов и ТГИЦ. Химическая реакция сшивания олигомерных молекул ненасыщенного полиэфира молекулами примидов 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 прими-

дом. 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. Для каждого образца наблюдается 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;

$0,0057-0,0055$ 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].

Излишняя частота пространственной сетки исключает высокоэластичную составляющую деформации, охрупчивает полимерный материал и снижает его прочность. Доказательством образования более жесткой сетки при отверждении полиэфирного пленкообразователя ТГИЦ является более высокая температура стеклования пленки, чем при отверждении его примидом. Так по данным ДСК температура стеклования образцов № 1, 2 составляет 60°C , а образцов № 5, 6 – 65°C .

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. 2) 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 формировалась без значительных внутренних напряжений.

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



a)

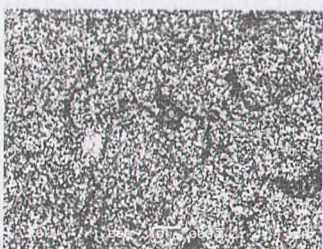
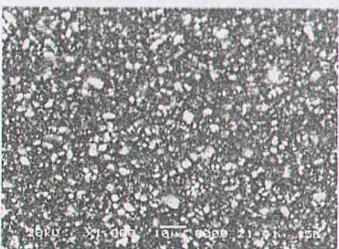
образец № 1

образец № 6



образец № 4

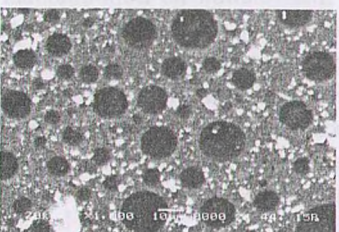
образец № 7



б)

образец № 1

образец № 6



образец № 4

образец № 7

Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии полимерных пленок при увеличении:
а – $\times 100$; б – $\times 1000$

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 нескольких 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 увеличением числа циклов, действующих на пленки и прочность, и относительное удлинение убывают. Зависимости прочности и относительного удлинения при разрыве от времени экспозиции имеют схожий S-образный характер. Поскольку кинетики 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 ТИГЦ 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 которого долговечность твердого полимера, 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 10-13с;

U_0 – потенциальный барьер разрыва химических связей;

γ – структурно-чувствительный коэффициент;

- σ – внутреннее напряжение в полимерном материале;
Т – температура, К ;
R – универсальная газовая постоянная.

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования показали, что из порошковых красок наиболее перспективными являются составы на основе полиэфирного пленкообразователя, содержащие 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.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

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 проф. А.А. Аскарского. – Изд. 4-е, перераб. и доп. – М.: Научный мир, 2007.
3. Энциклопедия полимеров: В 4-х т. – М., 1977. – Т. 3.
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 / А.А. Шевченко. – Учеб. пособие для ВУЗов. – СПб: ЦОП «Профессия», 2010. – 224с.