

А. Н. Потапчик, А. В. Касперович, Х. С. Абзальдинов

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Ключевые слова: ионизирующее излучение, лакокрасочное покрытие, полиуретановая пленкообразующая система, эксплуатационные свойства, радиационная стойкость.

Покрyтия на основе полиуретановых лакокрасочных материалов благодаря их высокой адгезии к металлическим поверхностям и хорошей химической стойкости находят широкое применение в качестве защитных материалов во многих отраслях промышленности. Антикоррозионные полиуретановые материалы формируют покрытия с высокими изолирующими свойствами, защищая металл от воздействия окружающей среды и тем самым препятствуют протеканию подпленочной коррозии. Работа посвящена оценке влияния ионизирующего излучения на эксплуатационные свойства полиуретановых лакокрасочных покрытий антикоррозионного назначения. Расширение знаний о влиянии ионизирующего излучения на полиуретановые лакокрасочные покрытия позволит определить оптимальные способы целенаправленного изменения их эксплуатационных свойств. Исследовано воздействие ускоренных электронов и гамма-квантов в дозах от 0 до 100 кГр на содержание гель-фракции, твердость, гидрофобность, устойчивость к раствору хлорида натрия и изолирующие свойства покрытий, сформированных из полиуретановой пленкообразующей системы. Облучение полиуретановых покрытий ускоренными электронами и гамма-квантами инициирует процессы химического доотверждения покрытий и приводит к возрастанию их твердости и улучшению изолирующих свойств. Установлено, что наиболее оптимальным с точки зрения процесса доотверждения покрытий является воздействие на них гамма-квантами до достижения поглощенной дозы 30 кГр. Радиационное воздействие не привело к снижению адгезии, эластичности и прочности при ударе исследуемых покрытий. Обнаружено, что под воздействием гамма-квантов в дозах выше 30 кГр гидрофобные свойства полиуретановых покрытий и их устойчивость к воздействию растворов электролитов улучшаются. Показано, что исследуемые покрытия обладают хорошей радиационной стойкостью при поглощенных дозах 100 кГр, поэтому полиуретановая пленкообразующая система, состоящая из гидроксилсодержащей акриловой смолы Attacryl A-HF 097 (ГЧ = 140 мг KOH/г), касторового масла (ГЧ = 155 мг KOH/г) и полиизоцианата Basonat HI 2000 (NCO = 23%), является перспективным связующим для разработки радиационно-стойких композиционных материалов и экранирующих полимерных покрытий.

А. N. Potapchik, A. V. Kasperovich, Kh. S. Abzaldinov

EVALUATION OF THE IMPACT OF IONIZING RADIATION ON OPERATIONAL PROPERTIES OF POLYURETHANE PAINT COATINGS

Keywords: ionizing radiation, paint coating, polyurethane film-forming system, operational properties, radiation resistance.

Coatings based on polyurethane paintwork materials are widely used as protective materials in many industries due to their high adhesion to metal surfaces and good chemical resistance. Anticorrosive polyurethane materials form coatings with high insulating properties, protecting the metal from the environment and thus preventing the under-film corrosion. The work is devoted to the assessment of the influence of ionizing radiation on the operational properties of polyurethane paint coatings for anticorrosive purposes. Expansion of knowledge about the influence of ionizing radiation on polyurethane paint coatings will allow to determine the optimal ways of purposeful change of their operational properties. The effect of accelerated electrons and gamma rays in doses from 0 to 100 kGy on the content of the gel fraction, hardness, hydrophobicity, resistance to sodium chloride solution and insulating properties of coatings formed from a polyurethane film-forming system. Irradiation of polyurethane coatings with accelerated electrons and gamma rays initiates the processes of chemical post-curing of coatings and leads to an increase in their hardness and an improvement in insulating properties. It has been established that the most optimal from the point of view of the post-curing process of coatings is exposure to gamma rays until an absorbed dose of 30 kGy is reached. Radiation exposure did not lead to a decrease in adhesion, elasticity and impact strength of the coatings under study. It was found that under the influence of gamma rays in doses above 30 kGy, the hydrophobic properties of polyurethane coatings and their resistance to the effects of electrolyte solutions improve. It was shown that the coatings under study have good radiation resistance at absorbed doses of 100 kGy. A polyurethane film-forming system consisting of hydroxyl-containing acrylic resin Attacryl A-HF 097 (HN = 140 mg KOH/g), castor oil (HN = 155 mg KOH/g) and polyisocyanate Basonat HI2000 (NCO = 23%) is a promising binder for the development of radiation-resistant composite materials and shielding polymer coatings.

Введение

Полимерные материалы все чаще применяются в условиях, сопровождающихся воздействием различных видов ионизирующих излучений, например, в атомных и термоядерных реакторах, ускорителях заряженных частиц, на космических аппаратах [1]. Известно, что воздействие ионизирующего излучения на полимеры приводит к

изменению их физико-химических и физико-механических свойств [2]. Полимерные материалы проявляют особую восприимчивость к радиационному воздействию, поэтому от их способности сохранять под воздействием ионизирующего излучения эксплуатационные свойства в допустимых пределах зависит срок службы конкретных изделий. Помимо этого, большого внимания требуют вопросы обеспечений

ядерной и радиационной безопасности [3, 4]. Лакокрасочные покрытия, включающие полимерную пленкообразующую систему, не являются исключением.

Изучение влияния ионизирующего излучения на эксплуатационные свойства лакокрасочных покрытий представляет интерес по нескольким причинам. Во-первых, контролируемое воздействие ионизирующим излучением на лакокрасочные покрытия является одним из методов модификации их свойств [5]. Во-вторых, нанесение лакокрасочных покрытий способствует решению задачи радиационной защиты космических аппаратов, транспортно-технологических машин, деревянных и минеральных поверхностей [6–9].

В зависимости от условий эксплуатации лакокрасочные покрытия могут подвергаться следующим основным видам старения [10, 11]:

- атмосферное старение: процесс разрушения покрытий под действием комплексного воздействия многих факторов – солнечной радиации, воды, кислорода, температуры и т.д.;

- фотохимическое старение: процесс разрушения покрытий под действием ультрафиолетовых лучей, зависящий от энергии химических связей макромолекул пленкообразователя и состава пигментной части материала;

- радиационное старение: процесс разрушения покрытий под действием ионизирующего излучения, приводящий к деструкции и сшиванию молекулярных цепей (зависит от природы пленкообразователя, пигментов, наполнителей и природы субстрата);

- тепловое старение: протекает под действием повышенных температур и связано с ослаблением межмолекулярного взаимодействия и разрывом химических связей (зависит от энергии активации процесса разложения, наличия пигментов, пластификаторов и термостабилизаторов).

Покрытия на основе полиуретановых лакокрасочных материалов сочетают высокую адгезию к металлическим и минеральным поверхностям, а также атмосферо-, водо-, хим-, абразиво-, морозо- и термостойкость [12–16]. Антикоррозионные полиуретановые материалы формируют покрытия с высокими изолирующими свойствами, защищая металл от воздействия окружающей среды и тем самым препятствуют протеканию подпленочной коррозии [17]. Расширение знаний о влиянии ионизирующего излучения на полиуретановые лакокрасочные покрытия позволит определить оптимальные способы целенаправленного изменения их эксплуатационных свойств.

Целью работы является оценка влияния ускоренных электронов и гамма-квантов на физико-механические и защитные свойства полиуретановых лакокрасочных покрытий антикоррозионного назначения.

Экспериментальная часть

Исследования проводились на непигментированных покрытиях, сформированных

из полиуретановой пленкообразующей системы, состоящей из гидроксилсодержащей акриловой смолы Attacryl A-HF 097 ($\text{ГЧ} = 140 \text{ мг КОН/г}$), касторового масла ($\text{ГЧ} = 155 \text{ мг КОН/г}$) и полиизоцианата Basonat HI 2000 ($\text{NCO} = 23 \%$), вводимых в стехиометрическом количестве.

В процессе исследований определяли следующие свойства покрытий: содержание гель-фракции, твердость по маятниковому прибору (ТМЛ тип А), прочность при ударе (прибор У-2М), адгезию методом отрыва, эластичность при изгибе, изменение массы пленок под воздействием электролитов, равновесный угол смачивания водой, величину емкостно-частотного коэффициента [18].

Метод определения содержания гель-фракции в покрытиях основан на способности растворимой части пленки вымываться органическим растворителем. Определение проводили с помощью экстрактора Сокслета в течение 8 ч с использованием в качестве растворителя ацетона.

Физико-механические свойства покрытий определяли по соответствующим стандартизированным методикам: твердость по маятниковому прибору по ГОСТ 5233-2021, прочность при ударе – ГОСТ 4765-73, адгезия методом отрыва – ГОСТ 32299-2013, эластичность при изгибе – ГОСТ 6806-73.

Для оценки устойчивости покрытий в растворах электролитов анализировали величину изменения их массы при погружении в 3 мас. % раствор хлорида натрия.

Измерение равновесного угла смачивания водой проводили для оценки влияния ионизирующего излучения на изменение поверхностной энергии полиуретанового покрытия [19].

Оценку защитных свойств покрытий проводили емкостно-омическим методом, рассчитывая величину емкостно-частотного коэффициента, характеризующего изолирующие свойства покрытий [18].

Статистическую обработку результатов измерений выполняли с привлечением программного обеспечения Statgraphics Centurion, принимая количество повторений и допустимую погрешность согласно требованиям соответствующих ГОСТ на испытания.

Образцы для испытаний получали в виде неадгезированных пленок, а также сформированных покрытий на стеклянных и металлических пластинах по ГОСТ 9980.1-86.

Объекты исследования облучали ускоренными электронами (ускоритель У-003) и гамма-квантами (гамма-установка «Исследователь», мощность поглощенной дозы $5 \text{ Гр}\cdot\text{с}^{-1}$) до достижения поглощенных доз ионизирующего излучения в интервале от 0 до 100 кГр.

Обсуждение результатов

Исследуемые образцы до облучения характеризуются высокими физико-механическими показателями: адгезия – 5,0 МПа, прочность при ударе – не менее 100 см, эластичность при изгибе – не более 1 мм. В процессе воздействия

ионизирующим излучением в исследуемом диапазоне изменение величин данных показателей не зафиксировано.

В таблице 1 приведены величины содержания гель-фракции в покрытиях, их твердости, равновесного угла смачивания в зависимости от типа и дозы поглощенного излучения.

Таблица 1 – Изменение свойств покрытий под воздействием ионизирующего излучения

Table 1 – Change of coating properties under the influence of ionizing radiation

Показатель	Тип излучения	Поглощенная доза, кГр				
		0	10	30	50	100
Содержание гель-фракции, %	ускоренные электроны	91,0	92,0	96,2	96,9	97,3
	гамма-кванты		94,0	97,3	97,4	97,3
Твердость, отн. ед.	ускоренные электроны	0,23	0,24	0,26	0,27	0,29
	гамма-кванты		0,24	0,29	0,31	0,32
Равновесный угол смачивания, °	ускоренные электроны	41	28	29	28	34
	гамма-кванты		29	51	51	52

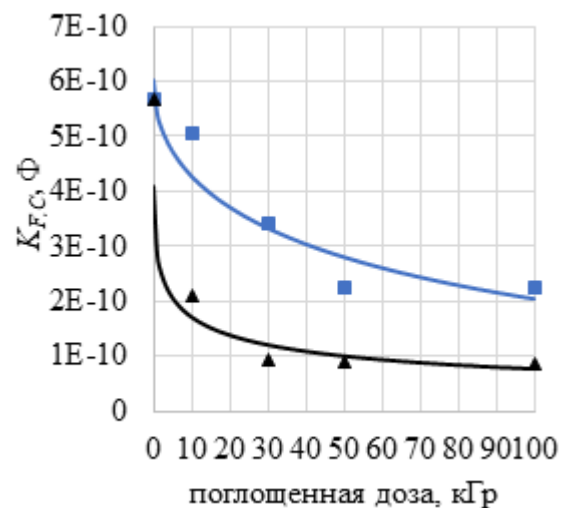
Содержание гель-фракции в покрытиях до воздействия на них ионизирующего излучения находится на высоком уровне, что свидетельствует о достаточной глубине протекания процесса отверждения в естественных условиях. Воздействие ионизирующим излучением на исследуемые образцы приводит к некоторому увеличению содержания гель-фракции в полиуретановых покрытиях. Из таблицы следует, что в интервале поглощенных доз ионизирующего излучения 0–30 кГр большее влияние оказывает воздействие гамма-квантами. В то же время, увеличение поглощенной дозы ионизирующего излучения до 100 кГр не приводит к существенному приросту данного показателя, при этом величина содержания гель-фракции в покрытиях не зависит от типа применяемого излучения. Таким образом, наиболее оптимальным с точки зрения процесса доотверждения покрытий является воздействие на них гамма-квантами до достижения поглощенной дозы 30 кГр.

Твердость исследуемых покрытий до радиационного воздействия составляет 0,23 отн. ед. Под воздействием ионизирующего излучения твердость покрытий возрастает, причем большее влияние на увеличение данного показателя оказывает воздействие гамма-квантами. По мере увеличения дозы поглощенного излучения, динамика увеличения твердости покрытий ослабевает, что коррелирует с особенностями изменения гель-фракции в покрытиях.

Ионизирующее излучение может оказать влияние не только на физико-механические свойства лакокрасочного покрытия, но и изменить природу его поверхности, повысив, либо понизив

гидрофобность. В качестве критерия оценки гидрофобности поверхности использовалась величина равновесного угла смачивания водой. Увеличение равновесного угла смачивания в использованной нами методике может оцениваться как увеличение гидрофобности покрытия. Из представленных в таблице данных следует, что применение ускоренных электронов вне зависимости от продолжительности экспонирования и воздействие гамма-квантами в дозах до 30 кГр снижает гидрофобность покрытий. В то же время, увеличение времени экспозиции покрытий в потоке гамма-квантов, до обеспечения величины поглощенной дозы 30 кГр и более, положительно сказывается на увеличении гидрофобности покрытий, уменьшая смачиваемость поверхности водой.

На рис. 1 представлены зависимости величины емкостно-частотного коэффициента (K_{FC} , Ф) от дозы и природы поглощенного излучения. Емкостно-частотный коэффициент является показателем, отражающим электрохимические свойства системы «окрашенная стальная пластина – электролит» и характеризующим изолирующие свойства лакокрасочных покрытий.



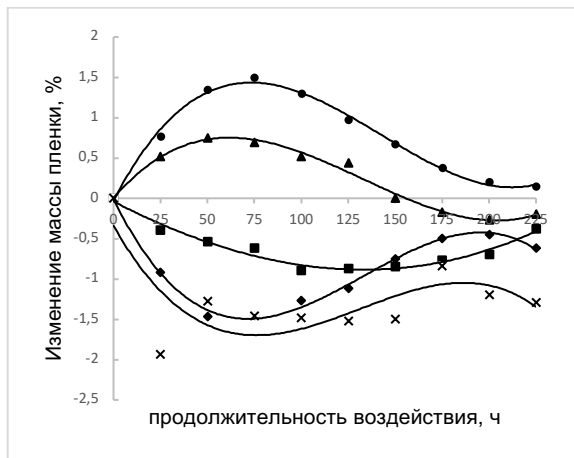
■ – ускоренные электроны, ▲ – гамма кванты

Рис. 1 – Зависимости величины емкостно-частотного коэффициента от дозы и природы поглощенного излучения

Fig. 1 – Dependences of the capacitive-frequency coefficient value on dose and nature of absorbed radiation

Под воздействием ионизирующего излучения величины емкостно-частотных коэффициентов исследуемых покрытий снижались, что свидетельствует об улучшении их изолирующих свойств. Наибольшую эффективность оказало воздействие гамма-квантами, причем стабилизация емкостно-частотного коэффициента наблюдалась при поглощенной дозе 30 кГр. Таким образом, наиболее оптимальным с точки зрения улучшения изолирующих свойств покрытий является воздействие на них гамма-квантами до достижения поглощенной дозы 30 кГр.

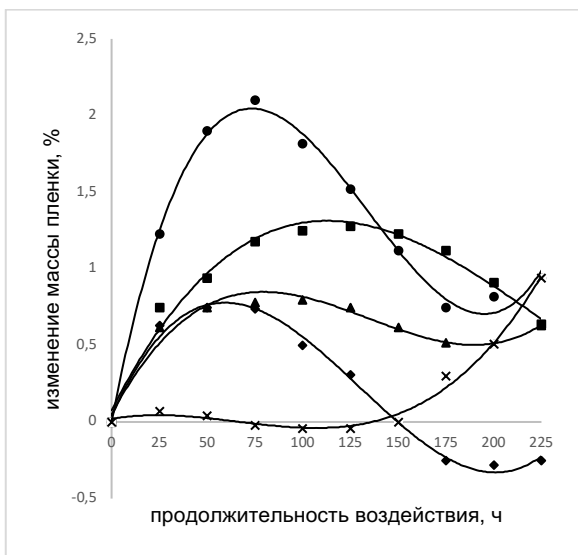
Зависимости изменения массы пленок от продолжительности воздействия 3 мас. % раствора NaCl и поглощенной дозы ускоренных электронов и гамма-квантов представлены на рис. 2 и 3.



Поглощенная доза: ▲ – 0 кГр, ■ – 10 кГр, ● – 30 кГр, ◆ – 50 кГр, x – 100 кГр

Рис. 2 – Зависимость изменения массы пленок от продолжительности воздействия 3% раствора NaCl и поглощенной дозы ускоренных электронов

Fig. 2 – Dependence of film mass change on the duration of exposure to 3% NaCl solution and absorbed dose of accelerated electrons



Поглощенная доза: ◆ – 0 кГр, ■ – 10 кГр, ▲ – 30 кГр, x – 50 кГр, ● – 100 кГр

Рис. 3 – Зависимость изменения массы пленок от продолжительности воздействия 3% раствора NaCl и поглощенной дозы гамма-квантов

Fig. 3 – Dependence of film mass change on the duration of exposure to 3% NaCl solution and absorbed dose of gamma-quanta

Под воздействием 3 мас. % водного раствора NaCl величины изменения массы пленок принимают как положительные, так и отрицательные значения. Уменьшение массы пленок во всех случаях, скорее

всего, происходило за счет деструкции макромолекул и вымывания дефектных слоев вследствие физико-химического воздействия электролита.

Воздействие гамма-квантами положительно влияет на устойчивость покрытий в растворе хлорида натрия, о чем свидетельствует отсутствие уменьшения массы пленок на всей продолжительности испытания. Воздействие же ускоренными электронами оказывает негативное влияние на устойчивость покрытий в аналогичных условиях.

Заключение

На основании анализа совокупности экспериментальных данных можно заключить, что с целью улучшения эксплуатационных свойств полиуретановых покрытий наиболее оптимальным является воздействие на них гамма-квантами до достижения поглощенной дозы 30 кГр. Исследуемые покрытия показали хорошую устойчивость к воздействию ионизирующего излучения при поглощенных дозах 100 кГр, поэтому пленкообразующая система, состоящая из гидроксилсодержащей акриловой смолы Attacryl А-НF 097 (ГЧ = 140 мг КОН/г), касторового масла (ГЧ = 155 мг КОН/г) и полиизоцианата Basonat HI 2000 (NCO = 23%), является перспективным связующим для разработки радиационно-стойких композиционных материалов и экранирующих полимерных покрытий.

Литература

1. Т.Н. Смиронова. Автореф. дисс. канд. хим. наук, Научно-исслед. физико-хим. ин-т., Москва, 1993. 21 с.;
2. А.А. Стрепихеев, В.А. Деревицкая, *Основы химии высокомолекулярных соединений*. Химия, Москва, 1976, С. 292;
3. М.С. Шейченко, Н.И. Алфимова, Я.Ю. Вишневецкая, *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*, **5**, 15–19 (2017);
4. Е.М. Штейнберг, Л.А. Зенитова, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 8, 67–71 (2012);
5. В.Ф. Зинченко, А.А. Романенко, В.М. Ужegov, В.С. Анашин, Г.А. Протопопов, А.В. Григорьевский, Р.Х. Хаманшин, А.В. Сокоян, *Вопросы атомной науки и техники*, **1**, 34–38 (2015);
6. Ю.С. Павлов, Б.Г. Ершов, А.А. Казякин, В.М. Шинкарев, В сб. *Применение химических веществ, ионизирующих и неионизирующих излучений в агробиотехнологиях*. ФГБНУ ВНИИРАЭ, Обнинск, 2016. С. 88–94;
7. Д.Н. Русаков, Д.В. Ромашев, А.М. Кадников. *Состояние и инновации технического сервиса машин и оборудования* (Новосибирск, 11 ноября 2020 г.), Новосибирский государственный аграрный университет. Новосибирск, 2020. С. 189–191;
8. С.Б. Шишкина, М.В. Газеев, *ХБЗ*, **36**, 5, 460–465 (2018);
9. Пат. РФ 2194732 С2 (2002);
10. Л.В. Семенова, Т.А. Новикова, Н.И. Нефедов, *Авиационные материалы и технологии*, **3**, 31–34 (2014);
11. В.И. Логанина, Е.И. Куимова, *Вестник ПГУАС*2020, **2**, 39–48 (2020);
12. В.М. Зиновьев, Л.И. Зрайченко, Л.М. Горшкова, *Инновации ГК «Ростех»*, **188**, 6, С. 118–120 (2014);
13. А.Ю. Бойцов, *Территория Нефтегаз*, **10**, 52–53 (2008);

14. Е.А. Кияненко, Л.А. Зенитова, *Вестник технологического университета*, **2**, 113–119 (2011);
15. Т.В. Ривкина, *Промышленный сервис*, **2**, 19–21 (2019);
16. Пат. РФ 2216561 С1 (2003);
17. Д. Стойе, В. Фрейтаг, *Краски, покрытия и растворители*. Профессия, Санкт-Петербург, 2007. 528 с.;
18. А.Н. Потапчик. Автореф. дисс. канд. техн. наук, БГТУ, Минск, 2022. 22 с.;
19. О.Р. Шашкина. Автореф. дисс. канд. хим. наук, КГТУ, Казань, 2004. 18 с.

References

1. T.N. Smirnova. PhD-thesis. Avtoreferat Diss. kand. khim. nauk, Phisico-chemical Scientific Research Institute, Moscow, 1993. 21 p.;
2. A.A. Strepikheev, V.A. Derevitskaya, *Fundamentals of Chemistry of High-Molecular Compounds*. Chemistry, Moscow, 1976, P. 292;
3. M.S. Sheychenko, N.I. Alfimova, Y.Y. Vishnevskaya, *Vestnik of V.G. Shukhov BGTU*, **5**, 15-19 (2017);
4. E.M. Shteinberg, L.A. Zenitova, *Herald of Kazan Technological University*, **15**, **8**, 67-71 (2012);
5. V.F. Zinchenko, A.A. Romanenko, V.M. Zelgov, V.S. Anashin, G.A. Protopopov, A.V. Grigorevsky, R.H. Hamanshin, A.V. Sogoyan, *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki*, **1**, 34-38 (2015);
6. Y.S. Pavlov, B.G. Ershov, A.A. Kazyakin, V.M. Shinkarev, In Vb. Application of chemical substances, ionizing and non-ionizing radiation in agro-biotechnology. FGBNU VNIIRAE, Obninsk, 2016. P. 88-94;
7. D.N. Rusakov, D.V. Romashev, A.M. Kadnikov. State and innovations of technical service of machinery and equipment (Novosibirsk, November 11, 2020), Novosibirsk State Agrarian University. Novosibirsk, 2020. С. 189-191;
8. S.B. Shishkina, M.V. Gazeev, *HBZ*, **36**, **5**, 460-465 (2018);
9. Pat. RF 2194732 C2 (2002);
10. L.V. Semenova, T.A. Novikova, N.I. Nefedov, *Aviation materials and technologies*, **3**, 31-34 (2014);
11. V.I. Loganina, E.I. Kuimova, *Vestnik PSUAS2020*, **2**, 39-48 (2020);
12. V.M. Zinoviev, L.I. Zraychenko, L.M. Gorshkova, *Innovations of Rostec State Corporation*, **188**, **6**, P. 118-120 (2014);
13. A.Y. Boytsov, *Territory Neftgaz*, **10**, 52-53 (2008);
14. E.A. Kiyankenko, L.A. Zenitova, *Herald of Technological University*, **2**, 113-119 (2011);
15. T.V. Rivkina, *Industrial service*, **2**, 19-21 (2019);
16. Pat. RF 2216561 C1 (2003);
17. D. Stoye, W. Freitag, *Paints, coatings and solvents*. Profession, St. Petersburg, 2007. 528 p.;
5. A.N. Potapchik. PhD-thesis, Avtoref. diss. kand. tehn. nauk, BSTU, Minsk, 2022. 22 p.;
6. O.R. Shashkina, PhD-thesis, Dissertation of Candidate of Chemical Sciences, KSTU, Kazan, 2004. 18 p.

© **А. Н. Потапчик** – канд. техн. наук, ассистент кафедры информатики и веб-дизайна, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь, **А. В. Касперович** – канд. техн. наук, доцент, зав. каф. полимерных композиционных материалов, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь, **Х. С. Абзальдинов** – канд. хим. наук, доцент каф. ТПМ, КНИТУ, abzaldinov@mail.ru.

© **A. N. Potapchik** – PhD (Technical Sci.), Assistant of the department of Computer Science and Web Design, Belorussian State Technological University (BSTU), Minsk, Republic of Belarus, **A. V. Kasperovich** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, Head of Polymer Composite Materials department, BSTU, Minsk, Republic of Belarus, **Kh. S. Abzaldinov** - PhD (Chemical Sci.), Associate Professor of Plastics Technologies department, Kazan National Research Technological University, abzaldinov@mail.ru