

УДК 678.06

Н. Р. Прокопчук, член корр. НАН Беларуси, проф., д-р. хим. наук;
О. О. Макаревич магистрант (БГТУ, г. Минск);
А. Ю. Ключев, вед. науч. сотр., д-р. техн. наук
(ИФОХ НАН Беларуси, г. Минск)

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ ДЛЯ ЗАЩИТЫ И ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИИ МЕДНЫХ ИЗДЕЛИЙ

В основе оценке долговечности полимерных материалов (пластмасс, пленок, волокон) лежит уравнение С.Н. Журкова [1] общего вида:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{u_0 - \gamma \cdot \sigma}{RT}}, \quad (1)$$

Однако оценка долговечности при умеренных температурах (в основном до 100°C) в поле механических сил требует большего времени – более 5 рабочих дней. Кроме того, эти методом невозможно оценить долговечность лакокрасочных покрытий (адгезированных на твердой поверхности пленок).

Согласно [2] принципа температурно-силовой ($T - \sigma$) аналогии следующего из самого уравнения Журкова – уравнения реакции первого порядка по убыли долговечности материала, можно проводить определение энергии активации термоокислительной деструкции E_d при повышенных температурах без наложения механического поля.

Поэтому возможно оценивать равномерность, густоту и прочность пространственной сетки сшитых эпоксидных смол (ЭС) отвердителями различной химической природы по значениям E_d . При этом значения E_d должны определяться по данным динамической термогравиметрии по возможности в одинаковых или близких температурных интервалах. Чем выше E_d , тем прочнее пространственная сетка и тем больше долговечность защитного адгезированного лакокрасочного покрытия [3].

Образцы композиций основе эпоксидных смол ЭД 20, Этал 245 и различных отвердителей (таблица 1), в качестве которых были выбраны стандартные отвердители для эпоксидных смол полиэтиленполиамин (ПЭПА), триэтилентетрамин (ТЭТА), Этал 45 и экспериментальный отвердитель канифолетерпеномалеиновый аддукт (КТМА), в качестве пластификатора – эпоксидная смола ДЭГ-1. Оценка энергии активации термоокислительной деструкции E_d полученных эпоксидных покрытий проводились на термоаналитической установке TA 4000 Mettler Toledo (Швейцария):

Таблица 1 - Энергии активации термоокислительной деструкции ЭС

№	Образец	Значение, кДж/моль
	Состав	
1	ЭД 20 + ПЭПА	105
2	ЭД 20 + ПЭПА + ДЭГ-1	155
3	Этал 245 + Этал 45	69
4	ЭД 20 + Этал 45	76
5	ЭД 20 + ТЭТА	143
6	ЭД 20 + ТЭТА + ДЭГ-1	145
7	ЭД 20 + КТМА	119
8	ЭД 20 + КТМА + ДЭГ-1	130

Анализ данных таблицы показывает, что химическая природа отвердителя и наличие или отсутствие пластификатора сильно влияет на значение E_d : они варьируются от 69 кДж/моль до 155 кДж/моль. Образцы композиций по значению E_d различаются в ряду: №2 > №6 > №5 > №8 > №7 > №1 > №4 > №3. Следует отметить положительное влияние пластификатора на прочность сформированной сетчатой структуры. Например, E_d образца №2, содержащего ДЭГ-1 155 кДж/моль, а образца №1 без него – 105 кДж/моль. Значение E_d образца №8, содержащего ДЭГ-1 130 кДж/моль, а образца №7 без пластификатора – 119 кДж/моль. Это можно объяснить тем, что пластификатор снимает перенапряжение в жестких сшитых эпоксидных, что обусловлено увеличением подвижности участков цепей между узлами сетки. С учетом данных об энергиях активации термоокислительной деструкции проводили расчет долговечности лакокрасочных покрытий по формуле:

$$\tau_{T_3} = \left[10^{-0,1167 \cdot E_d - 0,09} \times e^{E_d/RT} \right] / 365, \quad (2)$$

При температуре эксплуатации 70°C (343,15°K) для образца №1 ЭД 20 + ПЭПА долговечность составит:

$$\tau_{70^{\circ}} = \left[10^{-0,1167 \cdot 105 - 0,09} \times e^{105/2,85} \right] / 365 = 12,5 \text{ года,}$$

Аналогично образом производятся расчеты и для остальных образцов. Образец №7 ЭД 20 + КТМА:

$$\tau_{70^{\circ}} = \left[10^{-0,1167 \cdot 119 - 0,09} \times e^{119/2,85} \right] / 365 = 39,3 \text{ года,}$$

Образец №8 ЭД 20 +КТМА+ДЭГ-1:

$$\tau_{70^{\circ}} = \left[10^{-0,1167 \cdot 130 - 0,09} \times e^{130/2,85} \right] / 365 = 97,0 \text{ года,}$$

Результаты выполненных расчетов долговечности для всех образцов при разной температуре эксплуатации сведены в таблицу 2

Таблица 2 – Долговечность покрытий при различных температурах эксплуатации

Образец покрытия	E _д , кДж/ моль	Долговечность, годы							
		τ_{30}	τ_{40}	τ_{50}	τ_{60}	τ_{70}	τ_{80}	τ_{90}	τ_{100}
ЭД 20 +ПЭПА	105	–	–	121,4	36,3	12,5	4,6	1,6	0,4
ЭД 20 +ПЭПА+ ДЭГ-1	155	–	–	–	3638,2	756,4	171,3	37,3	9,4
Этал 245 +Этал 45	69	15,7	6,6	2,9	–	–	–	–	–
ЭД 20 +Этал 45	76	38,6	14,7	6,0	–	–	–	–	–
ЭД 20 +ТЭТА	143	–	–	–	1201,0	282,2	71,7	17,6	4,9
ЭД 20 +ТЭТА+ ДЭГ-1	145	–	–	–	1445,6	332,6	82,9	19,9	5,5
ЭД 20 +КТМА	119	–	–	–	131,2	39,3	12,6	3,9	1,3
ЭД 20 +КТМА+ ДЭГ-1	130	–	–	–	362,0	97	27,9	7,8	2,4

Из полученных впервые данных о долговечности защитных покрытий следует, что новый отвердитель на основе лесохимического возобновляемого сырья КТМА, экологически безопасной по сравнению с промышленными отвердителями ПЭПА и ТЭТА, но несколько уступает им по эффективности отверждения эпоксидной смолы. Однако создаваемая им пространственная сетчатая структура обеспечивает долговечность защитного покрытия при его постоянном разогреве до 80°C около 30 лет, что достаточно для практического применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. Наука – 1974 – 560 с.
2. Прокапчук Н.Р. Кинетический принцип прогнозирования зависимости механических свойств полимерных волокон и пленок от их химического строения и состава. Автореферат дис. доктора химических наук, Киев – 1989 – 34 с.
3. Н.М. Эмануэль, А.Л. Бугаченко. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. Наука – 1978 – 360 с.