

УДК 678.4.023

Т. Н. КУХТА, Н. Р. ПРОКОПЧУК

**ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОЦЕНКИ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПОКРЫТИЙ
ИЗ ПОРОШКОВЫХ КРАСОК***Институт БелНИИС,
Белорусский государственный технологический университет**(Поступила в редакцию 06.11.2013)*

Введение. В настоящее время в строительстве и в машиностроении широко применяются защитные покрытия из порошковых красок. В них отсутствуют растворители, загрязняющие окружающую среду, а также затраты на органические растворители (30–70% в составе жидкой краски), на очистку воздуха и сточных вод. Технология получения покрытий из этих красок безотходная (технологические отходы полностью возвращаются в производственный цикл) [1, 2]. В связи с отсутствием отечественного производителя порошковых красок спрос на них до настоящего времени удовлетворяется за счет импорта из Западной Европы и России. Организации, аккредитованные в области «Лаки, краски, эмали», не имеют нормативно-технической документации для контроля качества порошковых красок, в первую очередь, по важнейшему свойству покрытий – их долговечности. Оценка долговечности лакокрасочных покрытий по ГОСТ 9.401–91 занимает большой промежуток времени (4 мес и более), требует дорогостоящего оборудования, значительных энергозатрат и затрат рабочего времени квалифицированного персонала. Это увеличивает сроки сертификации и внедрения прогрессивных порошковых красок для получения защитных покрытий по металлу, шиферу, бетону. Поэтому разработка экспресс-метода оценки долговечности защитных полимерных покрытий из порошковых красок имеет важное научное и практическое значение.

Цель данной работы – оценка основных разрушающих факторов, действующих на полимерное защитное покрытие в процессе его эксплуатации и снижающих его исходные деформационно-прочностные свойства и срок службы; предложение эмпирической экспоненциальной зависимости долговечности покрытия от энергии активации термоокислительной деструкции пленкообразователя порошковой краски.

Материалы и методы исследования. Исследовалась отечественная порошковая полиэфирная краска производства ЧУП «МАВ», отверждаемая примидом (гидроксиалкиламид – экологически безопасный реагент, сшивающий макромолекулы полиэфира). Схема процесса отверждения представлена на рис. 1.

Получали покрытия по металлу и шиферу толщиной 0,1–0,15 мм и пленки неадгезированные толщиной 0,2–0,3 мм на фторопластовом листе. Температура отверждения 180 °С, время 20 мин.

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 × 100±2) мм. Испытания проводились в климатической камере Feutron типа 3826/16 (Германия) по следующему циклу:

увлажнение образцов при (40±2)°С и относительной влажности (97±3)% в течение 2 ч;

увлажнение без обогрева при относительной влажности (97±3)% в течение 2 ч;

замораживание при температуре минус (30±3)°С в течение 6 ч;

облучение образцов при создании лучевого потока с поверхностной плотностью энергии интегрального излучения (730±140) Вт/м² при поверхностной плотности потока УФ-излучения (30±5) Вт/м² с периодическим орошением водой в течение 3 мин через каждые 17 мин в течение 5 ч;

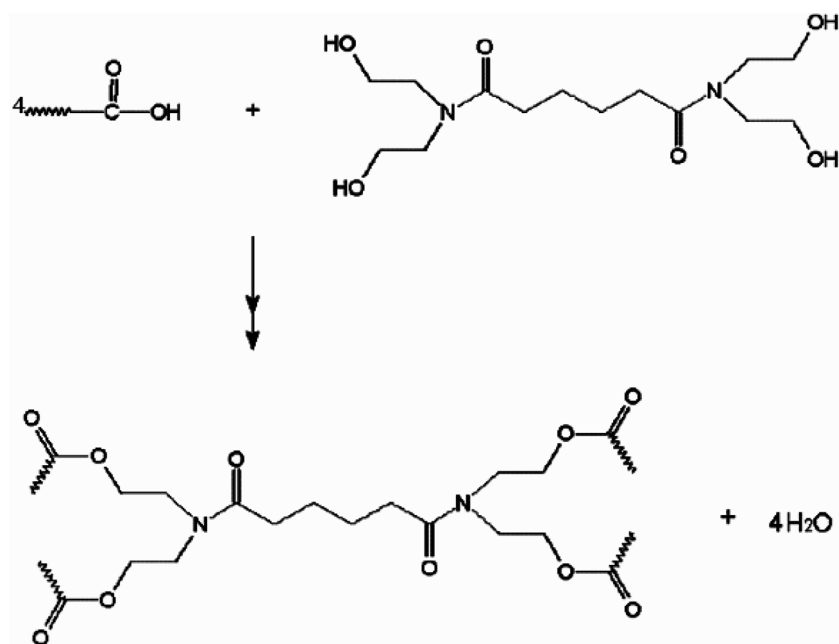


Рис. 1. Схема отверждения полиэфирной порошковой краски примидом

замораживание при температуре минус $(60 \pm 3)^\circ\text{C}$ в течение 3 ч;
 выдержка при $15\text{--}30^\circ\text{C}$ 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

УФ-облучения $57,7 \text{ Вт/м}^2$,

ИК-облучения 730 Вт/м^2 ;

видимый диапазон 320 Вт/м^2 .

Суммарный интегральный поток оптического излучения от имитационного излучателя S 1200 на расстоянии 60 см от источника излучения составил $1107,7 \text{ Вт/м}^2$.

Величина энергии облучения образцов от имитационного излучателя в течение 600 ч составила 2393 МДж/м^2 ; 1200 ч – 4786 МДж/м^2 ; 2400 ч – 9572 МДж/м^2 .

Механические испытания проводили на современной разрывной машине T2020DC10SH (Alpha Technologies, 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 (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.

Значение энергии активации E_d определяли расчетным методом Бройдо по данным динамической термогравиметрии (ДТГ). Кривые потери массы ТГ и скорости потери массы ДТГ при линейном подъеме температуры со скоростью $5,0^\circ\text{C/мин}$ снимали на термоаналитической системе TA-400 Mettler Toledo (Швейцария). Навеска образцов составляла 10 мг. В электропечь подавался воздух со скоростью 200 мл/мин. Метод Бройдо – это двойное логарифмирование, основанное на вычислении значения

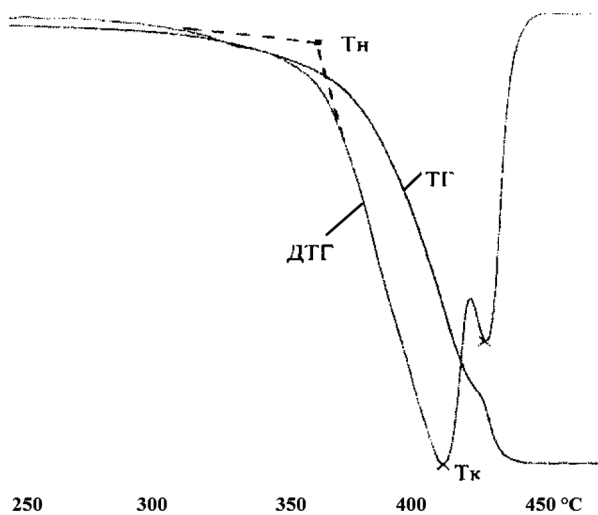


Рис. 2. Кривые ДТГ и ТГ полиэфирных порошковых красок

исходных значений, нами установлена зависимость деформационно-прочностных свойств пленок от времени экспозиции в климатической камере (рис. 3).

Анализ рисунка показывает, что после воздействия на пленки 100 циклов в климатической камере они еще сохраняют в среднем 65% исходной прочности и 72% относительного удлинения при разрыве. Однако с учетом воздействия на защитные пленки других эксплуатационных факторов (в частности, внутренних напряжений, внешних механических сил), можно считать, что 100 циклов экспозиции вызывают полную потерю работоспособности пленок.

Нами установлено, что неадгезированные пленки из порошковой краски различных цветов разрушают практически с одинаковой энергией активации термоокислительной деструкции E_d , равной (140 ± 2) кДж/моль.

Основными действующими разрушающими факторами, снижающими потенциальный барьер разрыва химических связей E_d пленкообразователя, являются:

$\Delta E^{\text{клим}}$ – снижение E_d в результате экспозиции в климатической камере;

$\Delta E^{\text{УФ}}$ – снижение E_d под действием излучения, имитирующего солнечный свет;

$\Delta E^{\text{вн. напр}}$ – снижение E_d внутренними напряжениями, возникающими из-за различий в коэффициентах термического расширения материалов покрытия и защищаемой поверхности;

$\Delta E^{\text{мех. воз}}$ – снижение E_d в результате статических и динамических нагрузок на покрытие. Были получены следующие значения разрушающих факторов: $\Delta E^{\text{клим}} = 50$ кДж/моль, $\Delta E^{\text{УФ}} = 10$ кДж/моль; $\Delta E^{\text{вн. напр}} = 7$ кДж/моль; $\Delta E^{\text{мех. воз}} = 3$ кДж/моль. Поэтому расчетное значение энергии активации термоокислительной деструкции покрытий, определяющее их долговечность:

$$\ln(\ln(100/100 - \Delta m)),$$

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 данного интервала T_n определяется по пересечению касательных к двум ветвям ДТГ, а конец T_k – по положению пика на кривой ДТГ (рис. 2).

Таким образом нами впервые был установлен температурный интервал 380–430 °С для определения E_d полиэфирных порошковых красок.

Результаты и их обсуждение. Поскольку долговечность защитной пленки – время, за которое прочность на разрыв и относительное удлинение при разрыве снижаются на 50% от

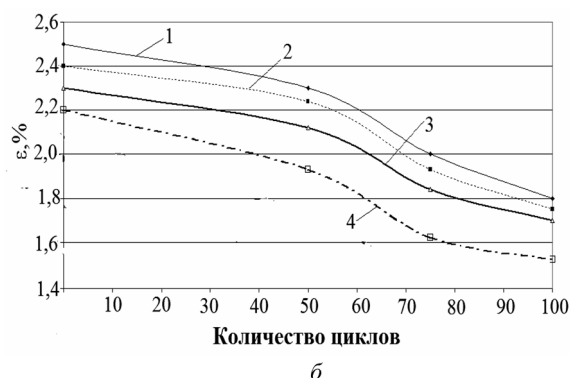
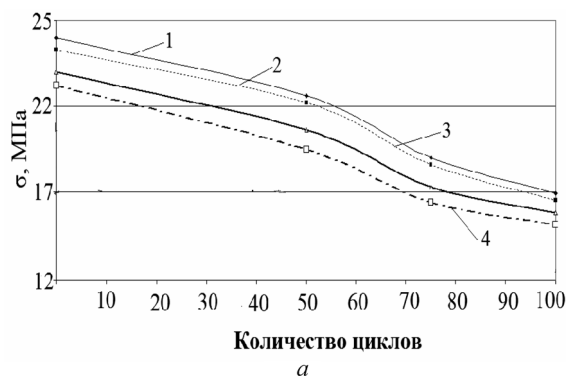


Рис. 3. Изменение прочности (а) и эластичности (б) пленок из порошковых полиэфирных красок в зависимости от числа циклов воздействия на них в климатической камере: 1, 2, 3, 4 – красная, белая, зеленая, черная краски соответственно

$$E_{\text{расч}} = 140 - 50 - 10 - 7 - 3 = 70 \text{ кДж/моль.}$$

Ранее нами [3–6] предложен и внедрен в систему сертификационных испытаний экспресс-метод определения долговечности изделий из резин и термопластов, основанный на взаимосвязи между величиной долговечности полимерного материала τ и значением энергии активации его термоокислительной деструкции E_d . Многократно показано, что значение E_d определяет качество полимерного материала и уменьшается под воздействием эксплуатационных факторов.

В данной работе впервые предлагается метод оценки долговечности покрытий из порошковых красок, имеющих пространственно сшитую структуру.

Долговечность покрытий τ_T , при заданном значении температуры эксплуатации T , рассчитывается по установленной нами эмпирической формуле

$$\tau_T = K(10^{-\alpha E_{\text{расч}} - \beta} e^{E_{\text{расч}} / RT}),$$

где $K = 2,74 \cdot 10^{-3}$ лет, $\alpha = -0,1167$ моль/кДж, $\beta = 0,090$.

Значения коэффициентов определены математической обработкой массива экспериментальных данных, полученных при длительном (в течение 6 мес) старении пленок из порошковых полиэфирных красок различных производителей, существенно отличающихся по значениям E_d .

Расчетная долговечность полимерного покрытия в годах ($\tau_{\text{общ}}$) при переменных значениях температуры эксплуатации изделия определяется таким образом:

$$\tau_{\text{общ}} = \left[\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{\sum m_i} \tau_{T_i} \right],$$

где m_i – число часов воздействия конкретных значений температуры эксплуатации; $\sum m_i$ – общее число часов воздействия переменных значений температуры эксплуатации.

Для климатических условий Республики Беларусь установлена продолжительность в часах температур, развивающихся в материалах при попадании на них прямых солнечных лучей (таблица).

**Продолжительность воздействия температур эксплуатации за год
в климатических условиях Республики Беларусь**

Показатель	Значение				
	2250	1400	440	200	100
Число часов воздействия температур, ч	2250	1400	440	200	100
Температура, °С	20	30	40	50	60

Пример расчета долговечности для покрытия по металлу из полиэфирной порошковой краски производства ЧУП «Мав» представлен ниже.

Расчетная долговечность в годах покрытия при температурах 20, 30, 40, 50 и 60 °С равна:

$$\tau_{20^\circ\text{C}} = 2,74 \cdot 10^{-3} [10^{-0,1167 \cdot 70 - 0,090} e^{70/2,435}] = 46,$$

$$\tau_{30^\circ\text{C}} = 2,74 \cdot 10^{-3} [10^{-0,1167 \cdot 70 - 0,090} e^{70/2,518}] = 17,9,$$

$$\tau_{40^\circ\text{C}} = 2,74 \cdot 10^{-3} [10^{-0,1167 \cdot 70 - 0,090} e^{70/2,601}] = 7,4,$$

$$\tau_{50^\circ\text{C}} = 2,74 \cdot 10^{-3} [10^{-0,1167 \cdot 70 - 0,090} e^{70/2,684}] = 3,2,$$

$$\tau_{60^\circ\text{C}} = 2,74 \cdot 10^{-3} [10^{-0,1167 \cdot 70 - 0,090} e^{70/2,767}] = 1,5.$$

Расчетная долговечность в годах покрытия при эксплуатации в климатических условиях Республики Беларусь составляет

$$\tau_{\text{общ}} = \left[\frac{2250}{4392} \frac{1}{46} + \frac{1400}{4392} \frac{1}{17,9} + \frac{440}{4392} \frac{1}{7,4} + \frac{200}{4392} \frac{1}{3,2} + \frac{100}{4392} \frac{1}{1,5} \right]^{-1} = 14.$$

Заключение. Разработан экспресс-метод оценки долговечности защитных покрытий из порошковых красок класса полиэфиров. Он основан на эмпирической экспоненциальной зависимости долговечности покрытий от энергии активации термоокислительной деструкции пленкообразователя порошковой краски. Оценено влияние разрушающих факторов, действующих на макромолекулы защитного покрытия в процессе его эксплуатации и понижающих потенциальный барьер разрыва химических связей макромолекул полимера, и как следствие деформационно-прочностные свойства и срок службы покрытия. Впервые получены данные о реальных сроках эксплуатации покрытий из порошковых красок, в частности из отечественной порошковой краски производства ЧУП «МАВ». Значения долговечности покрытий, получаемые разработанным нами экспресс-методом, хорошо согласуются с величинами, устанавливаемыми по ГОСТ 9.401–91. Определение долговечности покрытий экспресс-методом производится в течение одного рабочего дня (по гостированному методу на это требуется 4 мес). Это позволяет оперативно оценивать уровень качества порошковых полиэфирных красок различных фирм-производителей, представленных на рынке лакокрасочных материалов Республики Беларусь. Кроме того, имеется возможность существенного сокращения сроков разработки новых рецептур производителям порошковых красок класса полиэфиров для долговечных защитных покрытий.

Литература

1. Яковлев А. Д. Порошковые краски. Л., 1987.
2. Порошковые краски. Технология покрытий; под редакцией ЗАО «Промкомплект». Санкт-Петербург, 2001.
3. Способ определения долговечности эластомеров: Пат. 1791753 СССР: МКИ G01N318// G01N1700 / А. Г. Алексеев, Н. Р. Прокопчук, Т. В. Старостина, Л. О. Кисель. N4843144/08; заявл. 26.09.90; опубл. 30.01.93 // Бюл. № 4.
4. Изделия полимерные для строительства. Метод определения долговечности по энергии активации термоокислительной деструкции полимерных материалов. Государственный стандарт Республики Беларусь СТБ1333.0–2002.
5. Прокопчук Н. Р. Полимерные материалы с повышенной устойчивостью к энергетическим и химическим воздействиям / Первый съезд ученых Республики Беларусь (Минск, 1–2 ноября, 2007г.): Сб. матер. Мн, 2007. С 349–359.
6. Прокопчук Н. Р. // Стандартизация. 2008. № 1. С.41–45.

T. N. KUHTA, N. R. PROKOPCHUK

A RAPID TEST METHOD OF EVALUATION OF DURABILITY OF COATINGS MADE FROM POWDERED PAINTS

Summary

The durability of coatings made of powdered polyether paints has been defined with a rapid test method for the first time. The method is based on the empirical exponential dependence of coating life on the energy of activation of the thermal-oxidative breakdown of paint film-forming material. Quantitative estimation of the influence of the basic destructive factors during the use of coatings on their durability has been made. The rapid test method reduces significantly the period of certification of powdered paints in terms of «durability». It also reduces the period of introduction of powdered paints in order to obtain the metal, concrete, slate, plaster coatings.