

УДК 53.093:67.017

В.О. Старцев¹, Т.А. Низина²**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КЛИМАТИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПО ИЗМЕНЕНИЮ ЦВЕТОВЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-10-10

Исследовано изменение цветových характеристик образцов из эпоксидного полимера на основе смолы марки Этал-247 и циклоалифатического отвердителя марки Этал-45М, экспонированных на открытых климатических площадках в городах Геленджике и Саранске. Выявлена чувствительность колориметрического показателя – цветового расстояния – к ранней стадии климатического старения. Доказано, что доминирующим фактором влияния внешней среды на изменение цветового расстояния эпоксидного полимера является доза ультрафиолетовой составляющей солнечной радиации. Показано, что «дозовый» критерий старения обладает преимуществом перед «временным».

Ключевые слова: эпоксидный полимер, климатическое старение, цветových характеристики, ультрафиолет.

The epoxy polymer based on Ethal-247 resin and cycloaliphatic Ethal-45M curing agent was exposed to Gelendzhik and Saransk atmosphere. The color characteristics of the specimens were measured and it was shown that colorimetric property such as a color difference of the polymer surface is sensitive to initial stages of weathering. It was shown that the natural UV-radiation is a dominant factor for polymer degradation. The application of solar radiation doze provides more reliable results.

Keywords: epoxy polymer, weathering, color characteristics, ultraviolet.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарева [Federal State Educational Institution of Higher Professional Education National Research Mordovia State University N.P. Ogareva] E-mail: fac-build@adm.mrsu.ru

Введение

Эпоксидные полимеры широко используются в качестве полимерной основы лакокрасочных материалов, предназначенных для защиты зданий, сооружений и различных технических объектов от коррозии, старения и биоповреждений [1–4]. К числу показателей, определяющих декоративные свойства полимерных покрытий, относятся разнообразные цветových характеристики [5, 6]. Изменение цветового расстояния и других колориметрических показателей эпоксидных материалов при экспонировании в натуральных климатических условиях коррелирует с изменением их механических показателей [4, 7], поэтому прогнозирование климатической стойкости материалов на основе эпоксисоединений является актуальной задачей.

Традиционный подход к прогнозированию атмосферостойкости полимерных материалов исходит из предположения о том, что степень деструкции и другие физико-химические превращения полимера экспоненциально зависят от продолжительности экспонирования образцов в открытых климатических условиях [8]:

$$y=A^{B(t-C)}, \quad (1)$$

где y – прогнозируемый показатель; t – продолжительность экспозиции в природных условиях; A , B , C – константы материала, зависящие от его структуры и химического строения.

Например, для органического стекла на основе полиметилметакрилата установлена зависимость спектрального коэффициента светопропускания T от продолжительности климатического старения t в виде [9]:

$$T=(T_0-T_\infty)e^{-kt}+T_\infty, \quad (2)$$

где T_0 и T_∞ – значения показателя в исходном состоянии и при $t \rightarrow \infty$ при выбранной длине волны в диапазоне 340–420 нм; k – коэффициент, зависящий от границы светопропускания, определяемой экспериментально для каждого полимера [9].

Если проводить климатические испытания полимерных материалов на одной и той же испытательной площадке в разные периоды года, то аппроксимация экспериментально измеренных показателей свойств с помощью зависимостей типа (1) и (2) дает разные результаты [10, 11]. Причина этого очевидна: из-за сезонных различий агрессивность факторов внешней среды за одинаковый период экспонирования неодинакова. Прогнозирование старения полимеров в климатических условиях с помощью «временных» зависимостей типа (1) и (2) не обеспечивает эквивалентности и воспроизводимости результатов, особенно для климатических регионов с ярко выраженной сезонностью [12, 13].

Другой подход к прогнозированию основан на использовании «дозовых» критериев. Ранее было показано [10, 13], что для блочных и пленочных термопластов в условиях теплого влажного климата доминирующим фактором влияния внешней среды на механические, теплофизические и оптические показатели является доза солнечной радиации в ультрафиолетовом диапазоне на единичную площадь поверхности экспонированного материала (q). В этом случае для прогнозирования используются соотношения типа:

$$y=f(q), \quad (3)$$

где прогнозируемыми показателями y являются предел прочности и относительное удлинение при растяжении, степень кристалличности, граница светопропускания, температуры релаксационных процессов и другие показатели [13].

Типичным индикатором химических реакций при климатическом старении полимеров является образование карбонильных и гидроксильных групп [10]. Накопление этих групп в полимерных пленках также зависит от дозы УФ-радиации за период экспонирования [11].

В связи с этим в данной работе исследована роль показателя q как «дозового» критерия климатического воздействия для прогнозирования изменения цветовых характеристик эпоксидного полимера в различных климатических зонах.

Материалы и методы

Исследовали плоские образцы эпоксидного полимера на основе смолы Этал-247 и циклоалифатического отвердителя Этал-45М. Вязкость связующего Этал-247 в 20 раз ниже, чем у распространенной смолы ЭД-20 [1, 4]. Две серии образцов отверждали при температуре 295 К в течение 5 сут, затем обрабатывали 6 ч при температуре 353 К. Первую серию образцов экспонировали на открытой площадке Геленджикского центра климатических испытаний ВИАМ им. Г.В. Акимова [13] в сентябре–октябре 2014 года. Вторую серию подвергали аналогичному воздействию на испытательной площадке Мордовского государственного университета в Саранске в период с марта по октябрь

2014 года. Основные климатические характеристики для городов Геленджика и Саранска приведены в табл. 1. Солнечную радиацию измеряли актинометрическим комплексом СКМП-2. С его помощью определяли интенсивность суммарной солнечной радиации и ее ультрафиолетовой составляющей в диапазоне длин волн 280–315 нм.

Таблица 1

| Среднегодовые показатели | Значения показателей для городов | |
|---|----------------------------------|---------|
| | Геленджик | Саранск |
| Температура, К | 287 | 277 |
| Уровень осадков, мм | 750 | 510 |
| Количество солнечных дней | 275 | 290 |
| Количество дней с осадками | 105 | 96 |
| Относительная влажность воздуха, % | 71 | 76 |
| Доза суммарного солнечного излучения, приходящегося на горизонтальную поверхность, гДж/м ² | 4,9 | 3,6 |

Цветовые характеристики эпоксидного полимера в колориметрической системе *Lab* [5, 6] изучали спектрофотометром со сферической оптикой X-Rite SP-64. Характеристикой изменения цветовых показателей полимера выбрано цветовое расстояние ΔE_{ab} в равноконтрастной системе цветового пространства *Lab* [5, 6]. В системе *Lab* значение светлоты отделено от значения хроматической составляющей цвета (тон, насыщенность). Светлота задана координатой L (изменяется от 0 до 100, т. е. от самого темного до самого светлого), хроматическая составляющая – двумя декартовыми координатами a и b . Первая координата обозначает положение цвета в диапазоне от зеленого до красного, вторая – от синего до желтого. По результатам спектрофотометрических измерений изменение цветового расстояния вычисляется как:

$$\Delta E_{ab}=[(\Delta L)^2+(\Delta a)^2+(\Delta b)^2]^{1/2}, \quad (4)$$

где $\Delta L=L_T-L_R$ – изменение светлоты; $\Delta a=a_T-a_R$, $\Delta b=b_T-b_R$, L_T , a_T , b_T – координаты цвета испытуемого образца; L_R , a_R , b_R – координаты цвета образца сравнения.

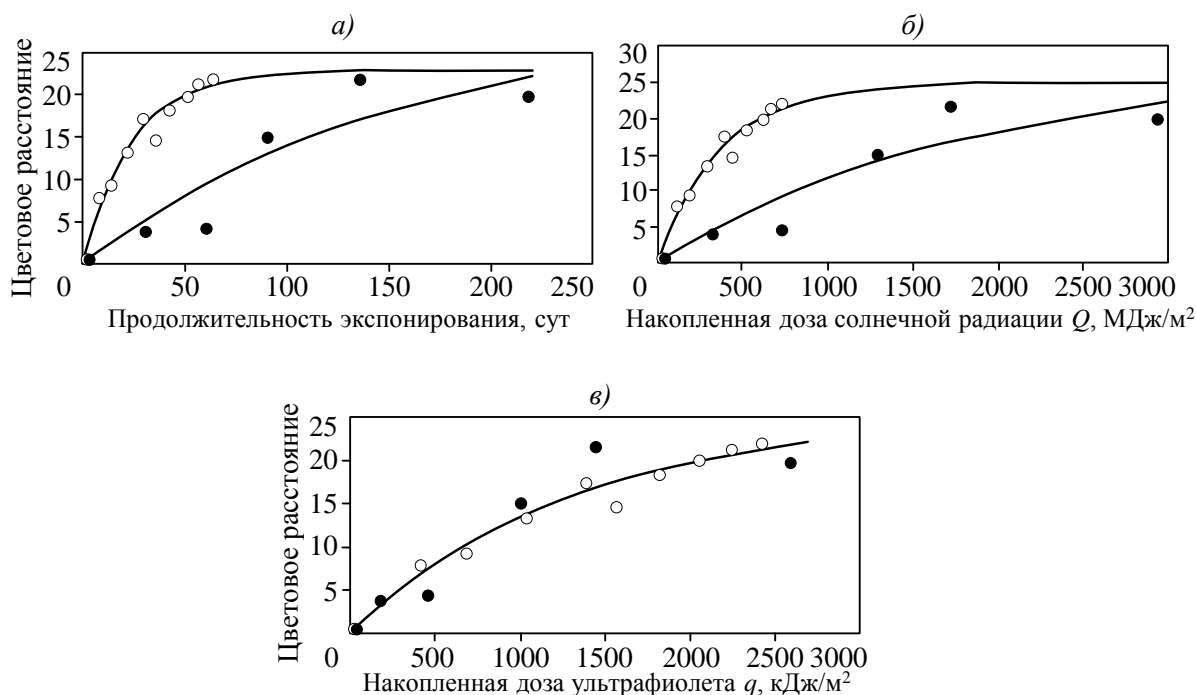
Результаты и обсуждение

Экспериментальные зависимости изменения цветового расстояния от срока экспонирования, дозы суммарной солнечной радиации и ее ультрафиолетовой составляющей в двух климатических зонах показаны на рисунке. Видно, что цветовое расстояние возрастает как с увеличением продолжительности экспонирования, так и в зависимости от увеличения Q и q . При испытаниях в двух климатических зонах максимальное изменение цветового расстояния достигает приблизительно одинакового значения, но в Геленджике это происходит за 60 сут, а в Саранске в 4 раза медленнее – за 240 сут.

В качестве «временной» модели, аппроксимирующей значения зависимости цветового расстояния от продолжительности выдержки в открытых климатических условиях, выбрана экспоненциальная модель по аналогии с работами [10–12]:

$$\Delta E=\Delta E_m(1-e^{-t/\alpha}), \quad (5)$$

где ΔE_m – коэффициент, характеризующий максимально возможное достигаемое значение цветового расстояния; α – коэффициент, зависящий от климатических условий района экспонирования.



Зависимости изменения цветового расстояния эпоксидной смолы Этал-247 от продолжительности экспонирования (а), накопленных доз суммарной (б) и ультрафиолетовой составляющей (в) солнечной радиации в натуральных климатических условиях Геленджика (○) и Саранска (●): ○, ● – экспериментальные значения; — аппроксимация по уравнению (5)

Испытания в Саранске за период «весна–лето–осень» отличались существенной сезонной неэквивалентностью по сравнению с коротким осенним промежутком в Геленджике. Соотношение (5) лучше соответствует экспериментальным результатам измерений цветового расстояния в Геленджике (коэффициент детерминации $R^2=0,96$), чем в Саранске ($R^2=0,86$) – табл. 2.

Таблица 2

Показатели и коэффициенты детерминации аппроксимирующих соотношений (5)–(7)

| Аппроксимирующие уравнения | Показатели | Значения показателей для городов | |
|--|--------------------------------|----------------------------------|-----------|
| | | Саранск | Геленджик |
| Модель (5) | ΔE_m | 29,1 | 22,8 |
| | α , сут | 152,1 | 23,9 |
| | R^2 | 0,86 | 0,96 |
| Модель (6) | ΔE_m | 27,1 | 25 |
| | β , м ² /МДж | 1757 | 379 |
| | R^2 | 0,87 | 0,97 |
| Модель (7) | ΔE_m | 23,8 | 27,1 |
| | γ , м ² /кДж | 1058 | 1542 |
| | R^2 | 0,91 | 0,98 |
| Модель (7) при объединении результатов измерений для Саранска и Геленджика | ΔE_m | 25,5 | |
| | γ , м ² /кДж | 1320 | |
| | R^2 | 0,99 | |

Основываясь на выводах работ [10–12] и предполагая, что солнечная радиация является значимым фактором влияния, зависимость цветового расстояния от дозы суммарной солнечной радиации Q оценили с помощью соотношения

$$\Delta E = \Delta E_m (1 - e^{-Q/\beta}), \quad (6)$$

в котором коэффициент β при аппроксимации изменения цветового расстояния для Саранска и Геленджика (см. рисунок, б) отличается в 4,6 раза (см. табл. 2).

Наилучшая аппроксимация экспериментальных данных достигается с помощью соотношения

$$\Delta E = \Delta E_m (1 - e^{-q/\gamma}), \quad (7)$$

в котором аналогично работе [11] использован доминирующий фактор влияния климата q – доза ультрафиолетовой составляющей солнечной радиации в диапазоне длин волн 280–315 нм. В этом случае различия в максимальном изменении цветового расстояния ΔE_m и коэффициенте γ при аппроксимации результатов климатических испытаний в Геленджике и Саранске не превышают 12–30% (см. табл. 2).

Таким образом, доминирующим фактором изменения цветового расстояния эпоксидного полимера является доза ультрафиолетовой составляющей солнечной радиации. При этом изменение цветового расстояния эпоксидного полимера в различных климатических зонах описывается единой кривой $\Delta E(q)$ (см. рисунок, в) с одинаковыми коэффициентами ΔE_m и γ (см. табл. 2), а коэффициент детерминации максимален – $R^2=0,99$.

Полученные в работе результаты открывают новые возможности в оценке климатической стойкости материалов, рассмотренные в работах [14–19].

Заключение

На примере отвержденной эпоксидной смолы марки Этал-247 выявлена чувствительность колориметрического показателя – цветового расстояния – к ранней стадии климатического старения.

Доказано, что доминирующим фактором влияния внешней среды на изменение цветового расстояния эпоксидного полимера является доза ультрафиолетовой составляющей солнечной радиации.

«Дозовый» критерий старения обладает преимуществом перед «временным», так как учитывает сезонную и суточную неэквивалентность и позволяет аппроксимировать изменения цветового расстояния эпоксидного полимера, экспонированного в различных климатических зонах, единой экспоненциальной зависимостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия. 1982. 232 с.
2. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошмян В.Г., Ениколопов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. М.: Химия. 1990. 238 с.
3. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. I. Механизмы старения //Деформация и разрушение материалов. 2010. №11. С. 19–26.
4. Низина Т.А. Защитно-декоративные покрытия на основе эпоксидных и акриловых связующих. Саранск: Изд-во Мордовского гос. ун-та. 2007. 258 с.
5. Fairchild M.D. Color Appearance Models //Wiley. 2005. 408 p.
6. Schanda J. Colorimetry: Understanding the CIE System //Wiley. 2007. 390 p.
7. Сулейманов А.М., Померанцев А.Л., Родионова О.Е. Прогнозирование долговечности материалов проекционными математическими методами //Известия КазГАСУ. 2009. №2 (12). С. 274–278.

8. Ranby B., Rabek J.F., Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers. New York: Wiley-Interscience. 1975. 573 p.
9. Ольхов А.А., Иванов В.Б., Власов С.В., Иорданский А.Л. Климатическое испытание композиционных пленок на основе ПЭНП и полигидроксibuтирата (ПГБ) //Пластические массы. 1998. №6. С. 19–23.
10. Startsev O.V. Polymer Yearbook 11 /Ed. by R.A. Pethrick. Glasgow: Harwood Academic Publishers. 1993. P. 91–109.
11. Старцев О.В., Цинцадзе Г.Б., Вапиров Ю.М., Кирюшкин С.Г. Полимерные оптические материалы. Черногoловка: ИХФ АН СССР. 1989. С. 152–177.
12. Startsev O.V., Krotov A.S., Golub P.D. Effect of Climatic and Radiation Ageing on Properties of Glass Fibre Reinforced Epoxy Laminates //Polymers and Polymer Composites. 1998. V. 6. №7. P. 481–488.
13. Каблов Е.Н., Кириллов В.Н., Жирнов А.Д., Старцев О.В., Вапиров Ю.М. Центры для климатических испытаний авиационных ПКМ //Авиационная промышленность. 2009. №4. С. 36–46.
14. Кириллов В.Н., Старцев О.В., Ефимов В.А. Климатическая стойкость и повреждаемость полимерных композиционных материалов, проблемы и пути решения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №8. С. 412–423.
15. Старцев О.В., Медведев И.М., Курс М.Г. Твердость как индикатор коррозии алюминиевых сплавов в морских условиях //Авиационные материалы и технологии. 2012. №3. С. 16–19.
16. Соколов И.И., Раскутин А.Е. Углепластики и стеклопластики нового поколения //Труды ВИАМ. 2013. №4. Ст. 09 (viam-works.ru).
17. Титарева А.С., Кириллов В.Н., Старцев О.В. Поведение материалов в элементах конструкций авиационной техники, изготовленных с применением ПКМ и систем ЛКП в условиях умеренно теплого климата //Авиационные материалы и технологии. 2013. №S2. С. 81–85.
18. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
19. Столянков Ю.В., Исходжанова И.В., Антюфеева Н.В. К вопросу о дефектах образцов для испытаний углепластиков //Труды ВИАМ. 2014. №10. Ст. 10 (viam-works.ru).