

СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

Низина Т. А., д-р техн. наук, проф.,

Зимин А.Н., аспирант,

Низин Д.Р., студент

Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарева

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ИЗМЕНЕНИЕ ДЕКОРАТИВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭПОКСИУРЕТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ

nizinata@yandex.ru

Приведены результаты анализа декоративных характеристик наполненных эпоксиуретановых покрытий, работающих в условиях воздействия ультрафиолетового облучения. Разработана методика оценки изменения насыщенности цвета в зависимости от технологических параметров и эксплуатационных воздействий.

Ключевые слова: эпоксиуретановые композиты, наполнители, эпоксидное и уретановое связующее, декоративные характеристики, насыщенность цвета, ультрафиолетовое облучение.

Полимерные составы на основе эпоксидных, полиуретановых и эпоксиуретановых связующих активно применяются в качестве защитно-декоративных покрытий на объектах гражданского и промышленного строительства. Для снижения расхода дорогих полимерных связующих в их состав вводят разнообразные наполнители, позволяющие создавать новые материалы с комплексом необходимых эксплуатационных характеристик. Введение наполнителей позволяет повысить жесткость, химическую стойкость и огнестойкость, уменьшить усадку, улучшить перерабатываемость и т.д. Кроме того, применение различных по цвету наполнителей способно разнообразить палитру защитно-декоративных покрытий на основе полимерных вяжущих без использования пигментов, что также позволяет снизить себестоимость.

В последние годы защитные покрытия на основе полимерных связующих претерпевают второе рождение. Значительно расширился ассортимент выпускаемых покрытий; к разрабатываемым покрытиям предъявляются повышенные требования по декоративным параметрам. В наши дни защитно-декоративные покрытия должны обладать не только высокими прочностными и адгезионными характеристиками, но и привлекательным внешним видом, стабильностью декоративных характеристик во времени.

Экспериментальные исследования показали, что наибольшее негативное влияние на декоративные характеристики покрытий оказывает ультрафиолетовое облучение [1]. Световое старение полимерных материалов, как правило, представляет собой сложный химический процесс и включает первичные и вторичные реак-

ции. Первичные реакции происходят непосредственно после поглощения кванта света и представляют собой гомолитический разрыв связи с образованием свободного радикала. Эти радикалы быстро взаимодействуют с присутствующим кислородом. Ультрафиолетовое облучение в значительной степени ускоряет этот процесс. Поэтому старение полимеров в природных условиях рассматривают как фотоокислительную деструкцию [2].

Для предотвращения или замедления реакций окисления в полимерные материалы на стадии получения вводят антиоксиданты или стабилизаторы, повышающие их стойкость к старению. Традиционно наиболее эффективными и широко применяемыми в производстве полимерных материалов стабилизаторами считаются ароматические пространственно-затрудненные амины. Однако довольно высокая токсичность и способность окрашивать полимер ограничивает область их использования. Для полимеров на основе эпоксидных смол в качестве стабилизаторов рекомендуется использовать пространственно-затрудненные фенолы [2]. Фенольные антиоксиданты обладают рядом неоспоримых преимуществ: малотоксичны, нелетучи, не окрашивают полимерные материалы, однако по эффективности действия несколько уступают аминным стабилизаторам.

В настоящее время известен широкий спектр антиоксидантов промышленного производства, наибольшее распространение среди которых получили такие стабилизаторы, как агидолы, ионол, фенозан (фенольного типа), ацетонанил, диафен, нафтам-2 (аминного типа). В работе [1] предложено в качестве стабилизаторов использовать вещества фенольного типа, часть

из которых (салициловая кислота и фенолфталеин) показали себя как эффективные антиоксиданты для эпоксидных связующих, превзойдя по совокупности упруго-прочностных и декоративных параметров промышленные антиоксиданты.

Проведенный анализ научной периодики показал, что практически все результаты исследований изменения декоративных характеристик относятся к ненаполненным вяжущим. При этом в литературе нет данных, позволяющих оценить влияние наполнителей на изменение цветовых параметров полимерных покрытий, работающих в условиях воздействия УФ-облучения. Поэтому задача исследования изменения декоративных характеристик полимерных связующих в зависимости от вида наполнителя и степени наполнения, а также их стабильности в процессе эксплуатации, несомненно, актуальна.

Качество декоративных покрытий принято определять по внешнему виду, цвету, блеску. На сегодняшний день существует три основных способа определения и описания цвета покрытия [3]:

- визуальное определение и соответствующее ему описание;
- сравнение с контрольным образцом (эталоном);
- количественное измерение и числовое выражение.

Необходимо отметить, что два первых метода являются условными и субъективными, так как напрямую связаны с состоянием нервной системы человека и зависят от личных особенностей зрения исследователя. Для количественного измерения цвета была создана колориметрическая система, утвержденная Международной осветительной комиссией (МОК) в 1931 году. Кроме колориметрической системы, цвет можно измерить с помощью цветового тона, чистоты цвета, коэффициента отражения и яркости [3]. При одинаковых значениях доминирующей длины волны, чистоты цвета и коэффициента яркости или отражения покрытия должны иметь один и тот же цвет. Однако установлено, что между цветовым ощущением человека и спектральным составом цвета нет прямой связи. Исследования цвета лакокрасочных покрытий показали, что данные цветовые характеристики не всегда дают правильное представление о его цветовом тоне, насыщенности и светлоте. Если расположить образцы в ряд по возрастанию длин волн, то оказывается, что они не воспроизводят равномерный ряд цветов покрытий, получаемый в результате визуального осмотра [3].

В последние годы для измерения цвета все чаще предлагается использовать компьютерные технологии. В основе предлагаемых подходов лежит возможность получения растрового изображения структуры материала при сканировании изучаемой поверхности, выражаемой в виде функции цвета. При цветном варианте сканирования, используя определенную цветовую модель, под которой подразумевается способ формального описания цвета на основе составляющих его компонентов, появляется возможность разложить каждый цвет на составляющие его спектры определенной частоты и получить объективные данные о декоративных характеристиках лакокрасочного покрытия.

Несмотря на схожесть подходов к оценке свойств лакокрасочных покрытий методом прямого сканирования поверхности образцов, для описания цвета используются различные цветовые модели: Lab, CMYK, HSB, RGB и т.д. При этом, на наш взгляд, несомненно, что пигментные краски, используемые в строительстве, также как и краски, используемые в полиграфии, отражают световое излучение и должны описываться субтрактивной моделью CMYK.

На основе проведенного анализа различных цветовых моделей был создан программный продукт «Статистический анализ цветовых составляющих лакокрасочных покрытий» [4] и разработана методика комплексных исследований декоративных характеристик защитных покрытий. Программный комплекс позволяет разбивать отсканированное изображение на CMYK-составляющие и определять их значения в каждой точке (пикселе) исследуемой поверхности. Для оценки каждой цветовой составляющей (голубой, пурпурной, желтой и черной) и яркости применялась цветовая палитра с 256 цветами (рис. 1). Для реализации математической модели использовался язык программирования Borland Delphi 7, поддерживаемые операционные системы – Windows 98/Me/2000/XP/7.

Согласно разработанной методике, на основе полученных с помощью программного комплекса кривых распределения цветовых составляющих (рис. 1) предлагается определять [1]: цветовые различия по насыщенности соответственно для голубой, пурпурной, желтой, черной составляющих, яркости и цветовую насыщенность покрытия в целом.

Количественное описание цветового различия по насыщенности выполняется путем сравнения исследуемого состава с абсолютно белым, имеющим максимальную ($f(X)=100\%$) плотность распределения при $X=255$:

$$S_p = \frac{\sum_{i=0}^{255} (255 - X_{pi}) \cdot f(X_{pi})}{255 \cdot 100}, \quad (1)$$

где X_{pi} – уровень цветовой составляющей, изменяющийся от 0 до 255; $f(X_{pi})$ – плотность распределения.

Цветовая насыщенность покрытия в целом по 4-м цветовым составляющим и с учетом яркости определяется соответственно по формулам:

$$E_{СМУК} = \sqrt{S_C^2 + S_M^2 + S_Y^2 + S_K^2}, \quad (2)$$

$$E_{СМУКН} = \sqrt{S_C^2 + S_M^2 + S_Y^2 + S_K^2 + S_H^2}. \quad (3)$$

где S_C , S_M , S_Y , S_K и S_H – цветовое различие по насыщенности для голубой, пурпурной, желтой, черной составляющих и яркости.

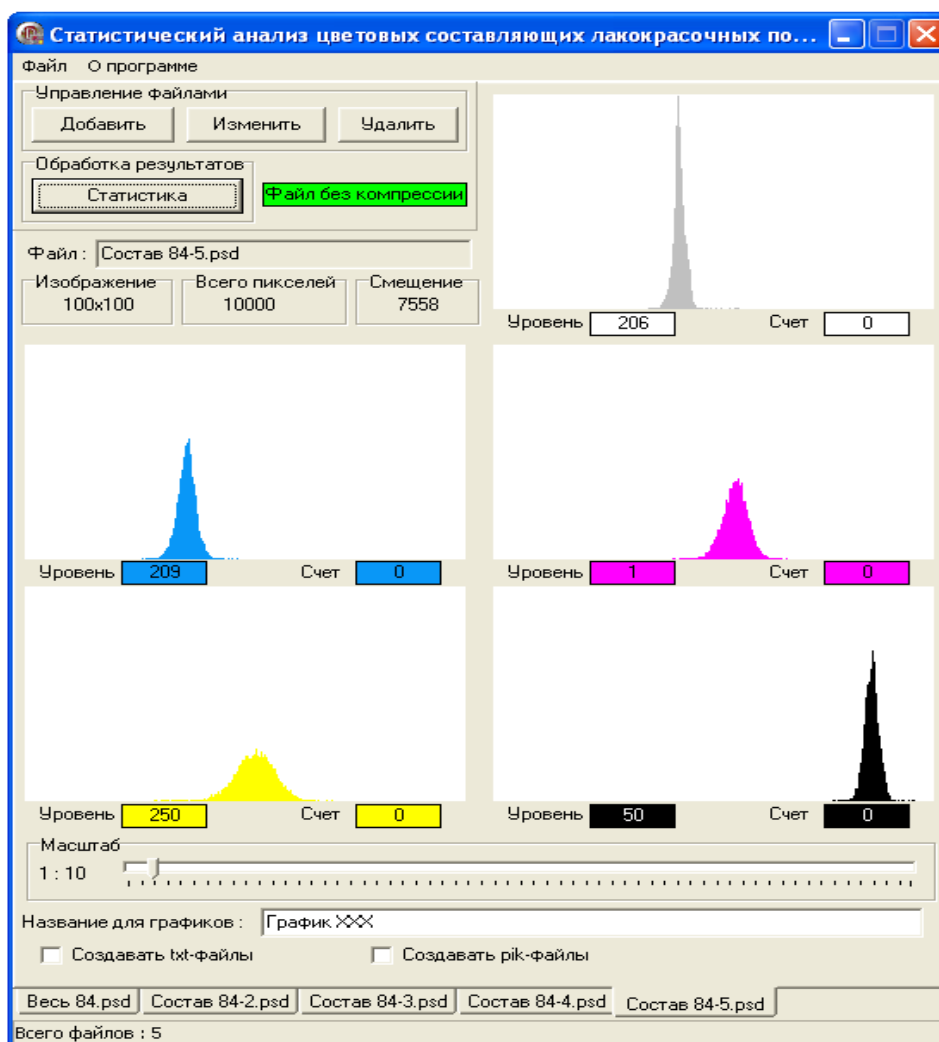


Рис. 1. Интерфейс программного комплекса «Статистический анализ цветных составляющих лакокрасочных покрытий»

С помощью разработанного программного продукта появляется возможность проанализировать не только среднее значение насыщенности цвета исследуемого покрытия, но и распределение данной характеристики, что позволяет оценить однородность окраски.

В качестве объектов исследования в данной работе использовались эпоксиуретановые композиты, наполненные 3 видами различных по цвету и характеристикам наполнителей (мел,

маршалит и резиновая крошка), а также их комбинациями. Проведенные ранее экспериментальные исследования свидетельствуют о высоких упруго-прочностных и адгезионных характеристиках исследуемых составов [5].

Сканирование исследуемых образцов выполнялось с разрешением 2400 dpi. Размер анализируемой поверхности на одном образце составлял 15x50 мм. Учитывая, что для каждого состава параллельно исследовалось не менее 5

образцов, объем суммарной выборки составлял не менее 33 млн. пикселей. Интенсивность УФ-облучения составляла 60 Вт/м^2 в диапазоне длин волн $250 \div 400 \text{ нм}$. В качестве источника света была использована ртутная лампа марки ДРТ-400, спектральное распределение энергии излучения которой наиболее близко к солнечной в УФ области. Для выявления изменения цветовой окраски в ходе экспериментального исследования фиксировалось изменение цветовой составляющих и яркости эпоксиретановых покрытий через 500, 1000 и 2000 часов УФ-облучения.

На первом этапе экспериментальных исследований было изучено влияние соотношения уретанового и эпоксидного связующих (У:ЭО) на изменение цветовой составляющих полимерных композитов. Установлено (рис. 2), что с увеличением в составе эпоксиретанов доли уретанового связующего происходит значитель-

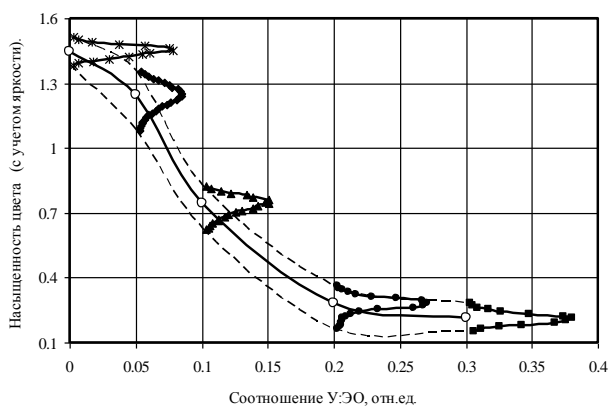


Рис. 2. Изменение кривых плотности распределения цветовой насыщенности эпоксиретановых покрытий в зависимости от соотношения У:ЭО

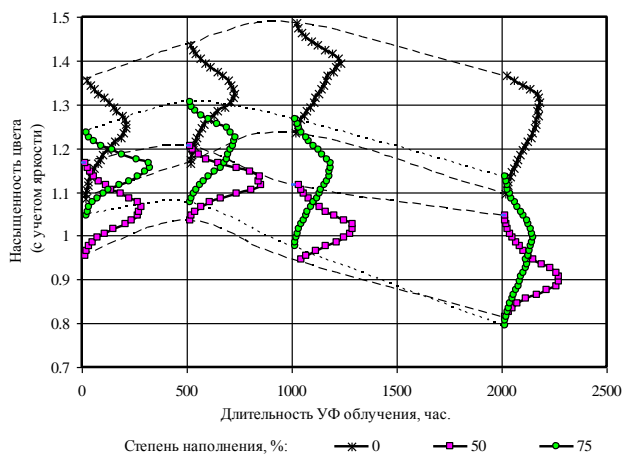


Рис. 4. Изменение кривых плотности распределения цветовой насыщенности эпоксиретановых покрытий (соотношение У:ЭО = 0.05; наполнитель – мел) с различной степенью наполнения под действием УФ-облучения

ное снижение насыщенности цвета, наиболее ярко проявляющееся в интервале $0 \div 0,2$ отн.ед. Визуально снижение насыщенности цвета характеризуется повышением белизны разрабатываемых покрытий. Дальнейшее повышение соотношения У:ЭО не приводит к существенному изменению декоративных параметров эпоксиретановых композитов.

Результаты экспериментальных исследований изменения декоративных параметров наполненных эпоксиретановых покрытий под действием УФ-облучения приведены на рис. 3 – 5. Проведенный анализ показал, что с повышением степени наполнения происходит снижение насыщенности цвета для составов, содержащих мел и маршалит (рис. 3, 4). В случае использования в качестве наполнителя резиновой крошки наблюдается повышение данного параметра для контрольного состава более чем в 2 раза (рис. 5).

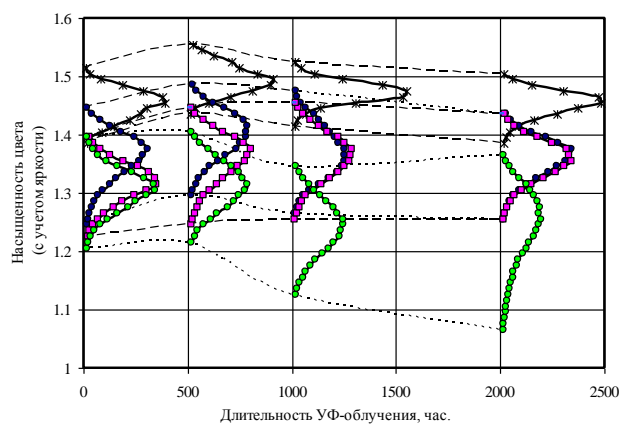


Рис. 3. Изменение кривых плотности распределения цветовой насыщенности эпоксидных покрытий (наполнитель – 70% мела+30% маршалита) с различной степенью наполнения под действием УФ-облучения

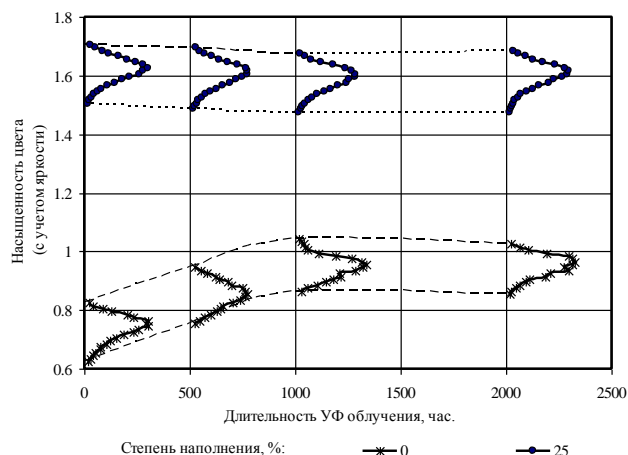


Рис. 5. Изменение кривых плотности распределения цветовой насыщенности эпоксиретановых покрытий (соотношение У:ЭО = 0.1; наполнитель – резиновая крошка) с различной степенью наполнения под действием УФ-облучения

Наибольшая стабильность цвета в процессе ультрафиолетового воздействия зафиксирована для составов с содержанием 25 ÷ 50% комбинированного наполнителя (70% мела + 30% маршалита) и 25% резиновой крошки (рис. 3, 5). Увеличение степени наполнения до 75% приводит к повышению неоднородности окраски с появлением в структуре более светлых фрагментов, что хорошо видно по расширению кривых распределения со смещением в сторону более низких значений цветовой насыщенности (рис. 3, 4).

Проведенные исследования показали, что при введении оптимальных степеней наполнения (в наших исследованиях – 25 ÷ 50%) возможно получить составы, обладающие достаточно высокой стойкостью в условиях воздействия УФ-облучения без применения стабилизаторов и антиоксидантов.

На наш взгляд, в настоящее время необходимо активное расширение круга исследуемых покрытий с целью выявления комплексного влияния технологических параметров и компонентов покрытий (наполнителей, пигментов, модификаторов и т.д.), на изменение декоративных характеристик и однородность окраски, а также изменение цвета защитно-декоративных покрытий под действием эксплуатационных факторов. Применение программного комплекса «Статистический анализ цветových составляющих лакокрасочных покрытий» и разработанной методики оценки декоративных параметров на основе методов статистической обработки позволяет получить объективную информацию в минимальные сроки без дополнительных материальных затрат.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Низина, Т.А. Защитно-декоративные покрытия на основе эпоксидных и акриловых связующих / Т.А. Низина // Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2007. – 258 с.
2. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений : справ. в 2 т. / под ред. А.А. Герасименко. – М. : Машиностроение, 1987. – Т. 2 – 784 с.
3. Карякина, М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М.И. Карякина // М.: Химия, 1988. – 272 с.
4. Селяев, В. П. Статистический анализ цветových составляющих лакокрасочных покрытий / В. П. Селяев, Т. А. Низина, Н.О. Зубанкова, Ю. А. Ланкина // Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2006610820 от 28.02.2006 г. в Роспатенте по заявке №2005613472 от 29.12.2005 г.
5. Зимин, А.Н. Наполненные эпоксиретановые композиты / А.Н. Зимин, Т.А. Низина // Достижения и проблемы материаловедения и модернизации строительной индустрии : Материалы XV Академических чтений РААСН. В 2 част. Т.1. – Казань, 2010. – С. 504 – 508.