

<sup>1</sup>Низина Т.А., д-р техн. наук, проф.,<sup>2</sup>Старцев В.О., канд. физ.-мат. наук, с.н.с.,<sup>1</sup>Селяев В.П., академик РААСН, д-р техн. наук, проф.,<sup>2</sup>Старцев О.В., д-р техн. наук, проф.,<sup>1</sup>Низин Д.Р., аспирант<sup>1</sup>Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва<sup>2</sup>Геленджикский центр климатических испытаний им. Г.А. Акимова ФГУП «ВИАМ»

## АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ АКТИНОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ИЗМЕНЕНИЯ ЦВЕТОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ В УСЛОВИЯХ МОРСКОГО КЛИМАТА\*

nizinata@yandex.ru

Длительность нормальной эксплуатации зданий и сооружений, как правило, непосредственно связана с интенсивностью внешних агрессивных воздействий климатических факторов. Для повышения надежности и долговечности строительных материалов, изделий и конструкций используют разнообразные методы защиты, наиболее распространенным из которых является нанесение защитно-декоративных покрытий на основе полимерных связующих. Известно, что наиболее агрессивное разрушающее воздействие на полимерные покрытия оказывает солнечная радиация, существенно меняющаяся в зависимости от региона и времени экспонирования. При проведении натурных испытаний полимерных композитов в условиях воздействия климатических факторов необходимо учитывать не только длительность экспонирования в сутках, но и интенсивность воздействия актинометрических параметров (суммарная солнечная радиация, ультрафиолетовое излучение). Приведены результаты исследования эксплуатационной стойкости составов эпоксидных связующих с повышенными реологическими характеристиками в условиях морского климата. Оценка изменения цветовых характеристик осуществлялась на основе визуального, а также двух инструментальных методов анализа – с помощью спектрофотометра X-Rite SP-64 и программного комплекса «Статистический анализ цветовых составляющих лакокрасочных покрытий». На основе проведенных исследований выявлена тесная корреляционная связь между значениями полных цветовых различий, определенных различными методами ( $R^2 = 0.96$ ).

**Ключевые слова:** старение полимеров, морской климат, климатические факторы, актинометрические параметры, эпоксидные связующие, полное цветовое различие.

В связи с постоянно усиливающимся негативным влиянием внешних агрессивных факторов, для защиты строительных изделий и конструкций все чаще используются полимерные покрытия [1, 2]. Однако, в процессе эксплуатации защитные покрытия строительных изделий и конструкций подвергаются воздействию многочисленных климатических факторов (тепла, солнечного света, проникающей радиации, влаги, кислорода), что создает условия для их старения. Старение полимерных материалов представляет собой совокупность физических и химических процессов, протекающих в полимерах и приводящих к изменению их состава и структуры под действием различных факторов [3, 4]. Помимо физико-механических свойств полимерных покрытий под действием климатических факторов происходит изменение и цветовых характеристик, существенное снижение которых, как правило, свидетельствует об интенсивном протекании деградационных процессов [5...7].

Различное сочетание агрессивных факторов существенно зависит от климатической зоны, а их действие носит непостоянный характер в течение времени эксплуатации. Принято считать,

что при натурном экспонировании изменение цветовых характеристик обусловлено совокупным воздействием различных климатических факторов, таких как солнечная радиация, перепады температур, влага, осадки хлоридов и другие. Ранее показано [8], что наиболее значимыми факторами являются суммарная накопленная доза солнечной радиации в диапазоне 305...2800 нм, и, в особенности, ее ультрафиолетовая компонента, определенная в диапазоне 280...320 нм.

Полимерные композиционные материалы, используемые для защиты зданий и сооружений, должны обладать высокими упруго-прочностными характеристиками, достаточной подвижностью, а также стабильностью свойств в процессе эксплуатации. Эпоксидная смола ЭД-20 является одной из наиболее распространенных во множестве отраслей, в том числе и строительной. При этом она обладает достаточно высокой вязкостью, что делает работу с ней чрезвычайно трудоемкой. Для получения более подвижных полимерных составов с высоким комплексом эксплуатационных характеристик использовался алифатический разбавитель

Этал-1. Так же в качестве объекта исследования была выбрана эпоксидная смола Этал-247, многократно превосходящая ЭД-20 по реологиче-

ским характеристикам. Составы исследуемых эпоксидных композитов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Составы исследуемых эпоксидных композитов

Номер состава	Эпоксидное связующее	Вид отвердителя
1	ЭД-20 – 100%	Этал-45 М
2	ЭД-20 – 90%, разбавитель – 10%	
3	ЭД-20 – 75%, разбавитель – 25%	
4	Этал-247 – 100%	

Исследуемые образцы экспонировались на испытательной площадке Геленджикского центра климатических испытаний Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов имени Г.В. Акимова. Геленджикский центр климатических испытаний ВИАМ расположен на западном берегу Геленджикской бухты (44°34' с. ш., 38°02' в. д.) в 20 м от уреза воды и по ГОСТ 9.906 относится к береговому типу. По климатическим признакам Центр принадлежит к умеренно теплому климату с мягкой зимой (ГОСТ 16350) и повышенной коррозионной агрессивностью атмосферы (9 баллов по

ГОСТ 9.039). Испытательный полигон ГЦКИ ВИАМ обладает уникальными климатическими характеристиками: количество солнечных дней в году 270...280; количество дней с осадками 103...107; суточный перепад температур для серых образцов в солнечные дни достигает 30 °С при максимальной температуре разогрева свыше 50 °С; частые северо-восточные ветра со скоростью > 10 м/с срывают водяные брызги с поверхности моря и выносят их на берег, покрывая мелкодисперсными частицами морской воды поверхность испытуемых образцов.

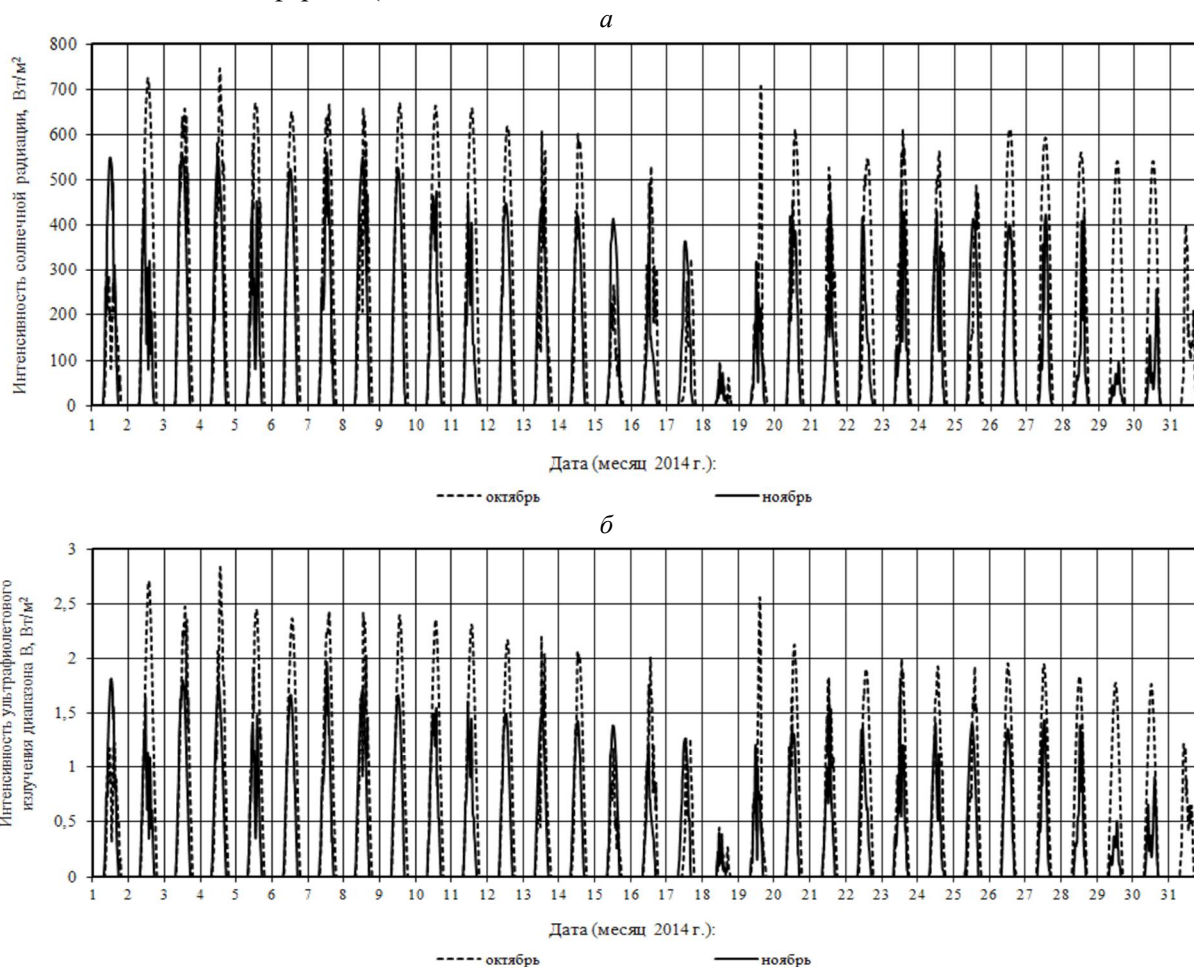


Рис. 1. Изменение интенсивности солнечной радиации (а) и ультрафиолетового излучения диапазона В (б) в октябре и ноябре 2014 года

Цель данной работы заключалась в сравнении изменений колориметрических характеристик исследуемых составов полимерных покрытий на основе эпоксидных связующих, экспонированных в условиях воздействия натуральных климатических факторов, на основе визуального осмотра, с помощью спектрофотометра X-Rite SP-64 и разработанного программного комплекса «Статистический анализ цветовых составляющих лакокрасочных покрытий» [9].

Для оценки интенсивности воздействия солнечной радиации и ультрафиолетового излучения использовался актинометрический комплекс СКМП-2. Фиксация актинометрических параметров происходила каждые 20 минут. Кривые изменения интенсивности солнечной радиации и ультрафиолетового излучения диапазона В (280...315 нм) в октябре-ноябре 2014 года приведены на рис. 1; значения их суммарных характеристик за сутки – на рис. 2.

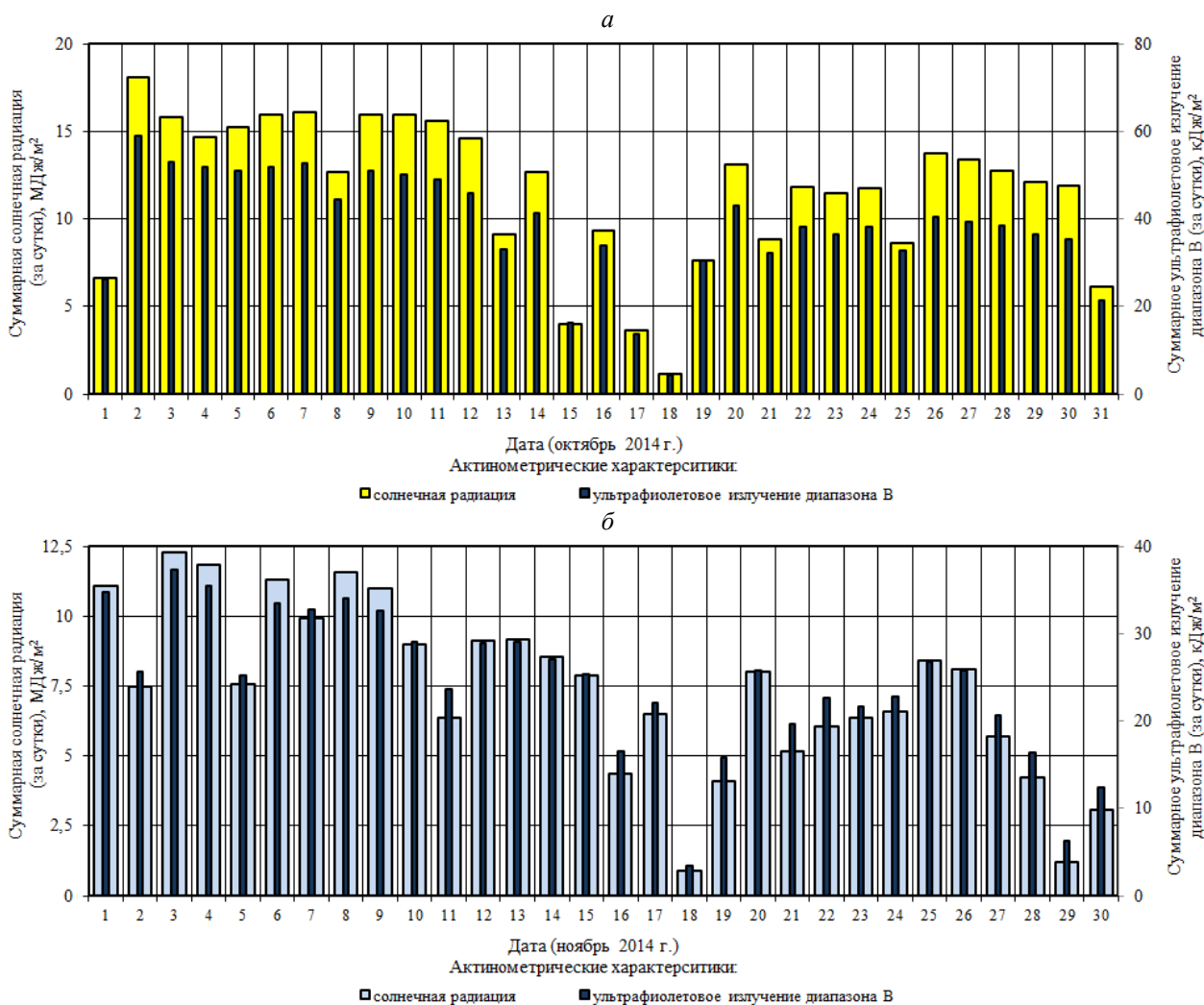


Рис. 2. Изменение суммарной солнечной радиации и суммарного ультрафиолетового излучения диапазона В за сутки (а – октябрь; б – ноябрь 2014 года)

Из анализа рис. 1, 2 видно, что интенсивность солнечной радиации и ультрафиолетового излучения существенно варьируется в зависимости от даты и срока экспонирования. Поэтому при изучении изменения цветовых характеристик в натуральных условиях, а также при проведении экспериментальных исследований в различных регионах, необходимо учитывать не только длительность экспонирования в сутках, но и интенсивность воздействия актинометрических параметров.

Используемый спектрофотометр X-Rite SP-64 со сферической оптикой с переключаемыми апертурами 4 и 8 мм позволяет производить измерения абсолютных и разностных характеристик различных колориметрических систем ( $L^*a^*b^*$ ,  $\Delta L^*\Delta a^*\Delta b^*$ ,  $L^*C^*h^\circ$ ,  $\Delta L^*\Delta C^*\Delta H^*$ ,  $\Delta E^*_{ab}$ ,  $\Delta E_{CMC}$ ,  $\Delta E_{CIE94}$ , XYZ, белизна и желтизна в ASTM E313-98, Metamerism Index и DIN 6172) в спектральном диапазоне 400...700 нм с высокой воспроизводимостью (0,05  $\Delta E^*_{ab}$  на белой керамике). При проведении исследования

изменялись цветовые характеристики  $L^*, a^*, b^*$  (10 измерений каждого значения).

Расчет полного цветовых различия  $\Delta E_{ab}^*$  проводился по формулам ГОСТ Р 52490-2005 в системе МКО 1976 г. (ГОСТ Р 52489):

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

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

Графики изменения полного цветового различия в зависимости от суммарной дозы солнечной радиации и ультрафиолета В приведены на рис. 3.

Программный комплекс «Статистический анализ цветовых составляющих лакокрасочных покрытий» позволяет разбивать отсканированное в системе СМΥК изображение на цветовые составляющие и определять их значения в каждой точке (пикселе) исследуемой поверхности. Для оценки каждой цветовой составляющей (голубой, пурпурной, желтой и черной) используется цветовая палитра с 256 цветами. Для реализации математической модели использовался язык программирования Borland Delphi 7, воз-

можные операционные системы – Windows 98/Me/2000/XP/7. Сканирование образцов выполнялось с помощью полноцветного планшетного сканера Epson Perfection V330 Photo с разрешением 2400 dpi. Размер сканируемого участка составлял 20×20 мм, что позволяло на каждом образце проводить анализ 1889<sup>2</sup> пикселей.

Количественное описание цветового различия по насыщенности выполнялось путем сравнения исследуемого состава с абсолютно белым, имеющим максимальную плотность распределения ( $f(X) = 100\%$ ) при  $X = 255$  [2]:

$$S_p = \frac{\sum_{i=0}^{255} (255 - X_{pi}) \times f(X_{pi})}{255 \times 100}, \quad (2)$$

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 яркости определялась по формуле:

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

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

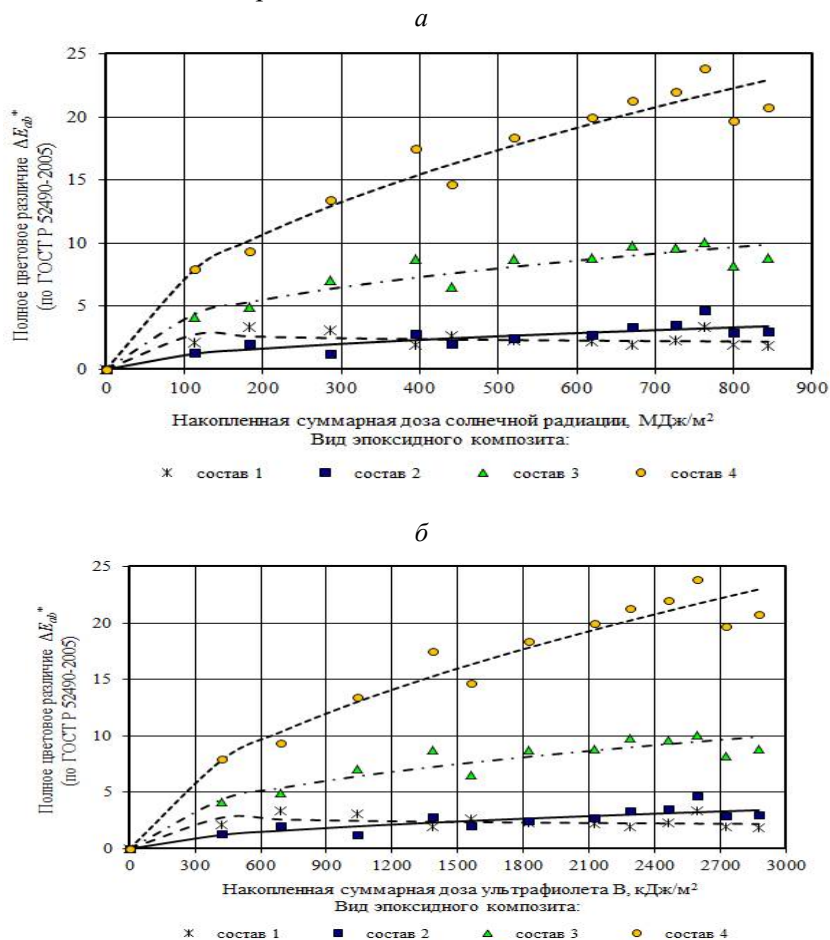


Рис. 3. Изменение полного цветового различия  $\Delta E_{ab}^*$  (ГОСТ 52490-2005) полимерных композитов, экспонированных в морском климате, в зависимости от суммарной дозы солнечной радиации (а) и дозы ультрафиолета В (б)

Для оценки комплексного изменения данных, полученных с помощью метода цветных характеристик полимерных композитов в процессе старения на основе прямого сканирования, использовалось полное цветовое различие:

$$\Delta E_{CMYKH} = \sqrt{(\Delta S_C^t)^2 + (\Delta S_M^t)^2 + (\Delta S_Y^t)^2 + (\Delta S_K^t)^2 + (\Delta S_H^t)^2}, \quad (4)$$

где  $\Delta S_C^t, \Delta S_M^t, \Delta S_Y^t, \Delta S_K^t, \Delta S_H^t$  – изменение голубой, пурпурной, желтой, черной цветовой составляющих и яркости: в процессе экспонирования соответственно для

$$\begin{aligned} \Delta S_C^t &= S_C^{t=0} - S_C^t; \Delta S_M^t = S_M^{t=0} - S_M^t; \Delta S_Y^t = S_Y^{t=0} - S_Y^t; \\ \Delta S_K^t &= S_K^{t=0} - S_K^t; \Delta S_H^t = S_H^{t=0} - S_H^t. \end{aligned} \quad (5)$$

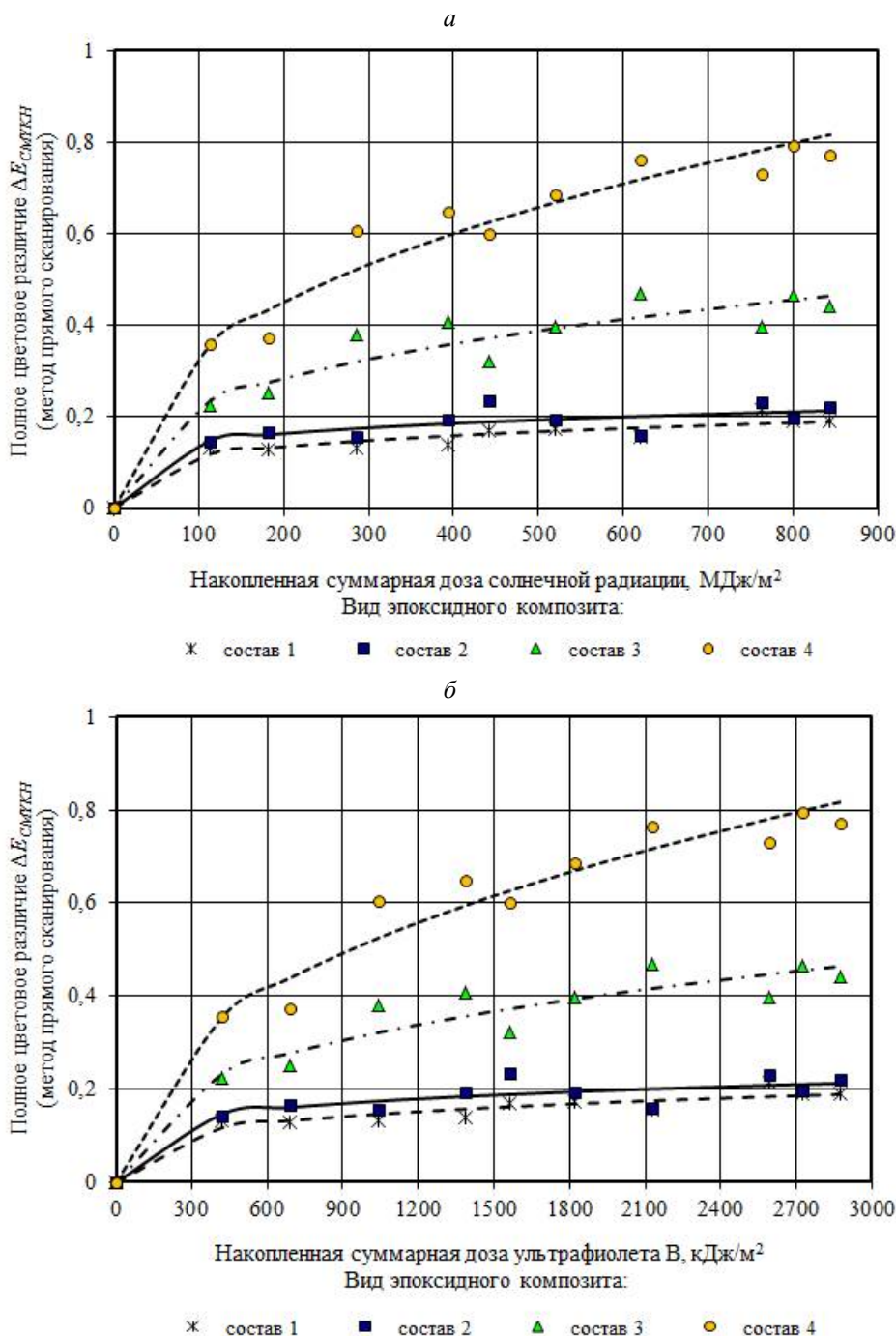


Рис. 4. Изменение полного цветового различия  $\Delta E_{CMYKH}$  (метод прямого сканирования) полимерных композитов, экспонированных в морском климате, в зависимости от суммарной дозы солнечной радиации (а) и дозы ультрафиолета В (б)

Графические зависимости, описывающие изменения полного цветового различия  $\Delta E_{CMYKH}$  в зависимости от суммарной дозы солнечной радиации и ультрафиолета В, приведены на рис.

4. Для описания полученных данных использовали степенную зависимость типа:

$$\Delta E = \alpha \times X^\beta, \quad (6)$$

где  $X$  – аргумент, соответствующий суммарной дозе солнечной радиации или дозе ультрафиолетового излучения.

Анализ полученных данных показал (рис. 3...4), что наибольшей стабильностью цвета обладают составы на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с содержанием разбавителя Этал-1 в количестве 0 и 10 % от массы связующего.

Для состава на основе эпоксидного связующего Этал-247 наблюдается практически монотонное изменение цвета на всем исследуемом временном интервале. Известно [10], что изменение цвета, при котором значение полного цветового расстояния  $\Delta E_{ab}^*$  составляет менее 2,75, не воспринимаются человеческим глазом. Установлено, что составы 1 и 2 обладают достаточной стойкостью, не превышающей критический уровень.

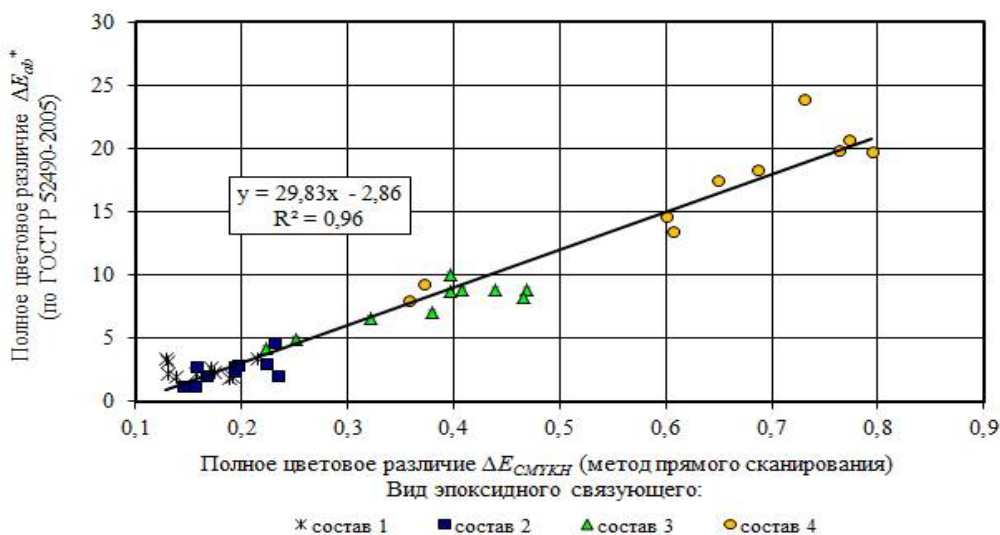


Рис. 5. Корреляционная зависимость между значениями полных цветовых различий  $\Delta E_{ab}^*$  (ГОСТ 52490-2005) и  $\Delta E_{смукн}$  (метод прямого сканирования)

Из анализа корреляционной зависимости, представленной на рис. 5, видна тесная линейная связь между значениями полных цветовых различий, определенных различными методами ( $R^2 = 0,96$ ). Учитывая, что для получения с помощью разработанного программного комплекса «Статистический анализ цветовых составляющих лакокрасочных покрытий» результатов не требуется дорогостоящих приборов (сканы образцов могут быть получены с помощью обычного планшетного сканера), целесообразно более широкое внедрение метода прямого сканирования в практику научных и сертификационных исследований. С учетом критической величины, не воспринимаемой человеческим глазом ( $\Delta E_{ab}^* \leq 2,75$ ), аналогичный параметр  $\Delta E_{смукн}$  при использовании метода прямого сканирования не должен превышать 0,18.

\*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-08-97172.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Соломатов В. И., Селяев В.П., Соколова Ю.А. Химическое сопротивление материалов. 2-е изд., перераб. и доп. М., 2001. 384 с.

2. Низина Т.А. Защитно-декоративные покрытия на основе эпоксидных и акриловых связующих. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2007. 260 с.

3. Карякина М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия, 1988. 272 с.

4. Павлов И. Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. М.: Химия, 1982. 220 с.

5. Низина Т.А., Старцев В.О., Низин Д.Р., Молоков М.В., Артамонов Д.А. Исследование изменения цветовых характеристик модифицированных эпоксидных композитов, экспонированных в условиях морского климата // Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций факторов : материалы Всеросс. науч.-техн. конф., Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2014. С. 107-114.

6. Молоков М.В., Низин Д.Р., Старцев О.В., Низина Т.А. Результаты экспериментальных исследований полимерных композиционных материалов на основе низковязких эпоксидных связующих // Огарёв-online. Раздел «Технические науки». 2014. Спецвыпуск. Режим доступа: <http://journal.mrsu.ru/arts/rezultaty-ehksperimentalnykh-issledovaniij-polimernykh->

kompozicionnykh-materialov-na-osnove-nizkovyazkikh-ehpoksidnykh-svyazuyushhikh

7. Низина Т.А., Селяев В.П., Низин Д.Р., Артамонов Д.А. Климатическая стойкость полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных связующих // Региональная архитектура и строительство. 2015. №1. С. 34–42.

8. Старцев О.В., Вапиров Ю.М., Кирюшкин С.Г., Торсуева Е.С. Физико-химические процессы в полиэтилене при старении в

естественных и искусственных условиях // Докл. АН СССР, 1985, т. 280. №4. С. 946–950.

9. Статистический анализ цветовых 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.

10. Прэйтт У. Цифровая обработка изображений. Пер. с англ., М.: Мир, 1982. 312 с.

---

**Nizina T.A., Startsev V.O., Selyaev V.P., Startsev O.V., Nizin D.R.**

**ANALYSIS OF INFLUENCE OF ACTINOMETRIC PARAMETERS ON CHANGE INTENSITY OF EPOXY COMPOSITES COLOR CHARACTERISTICS IN CONDITIONS OF MARINE CLIMATE**

*The duration of normal operation of buildings and structures usually directly related to the intensity of external corrosive influences of climatic factors. To improve the reliability and durability of building materials, products and constructions use a variety of methods of protection, the most common of which is the application of protective and decorative coatings based on polymeric binders. Known that the most aggressive devastating effect on the polymer coating has a solar radiation which varies considerably depending on the region and the exposure time. In carrying out the field tests of polymer composites under the action of climatic factors necessary to consider not only the duration of the exposure, but also the intensity of solar radiation exposure parameters (total solar radiation, ultraviolet radiation). Shown the results of operational stability research of epoxy resins compositions with improved rheological properties in the marine climate. Estimation of color characteristics change was carried out on the basis of visual and two instrumental methods of analysis - with a spectrophotometer X-Rite SP-64 and software "Statistical analysis of the color components of coatings". Based on this research revealed a close correlation between the value of the total color differences determined by various methods.*

**Key words:** aging of polymers, marine climate, climatic factors, actinometric parameters, epoxy binders, full color difference.