

ЧЕРНОВ А. Н., НИЗИНА Т. А., НИЗИН Д. Р., ПОПОВА А. И., АНТИПОВ И. О.
ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ АКТИНОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
НА ИЗМЕНЕНИЕ ДЕКОРАТИВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭПОКСИДНЫХ
КОМПОЗИТОВ В ПРОЦЕССЕ НАТУРНОГО ЭКСПОНИРОВАНИЯ¹

Аннотация. Приведены результаты исследования изменений декоративных характеристик полимеров на основе эпоксидных смол. Установлены зависимости между изменением колориметрических характеристик и интенсивностью солнечной радиации, ультрафиолета А и В. Произведена оценка количественного влияния различных климатических факторов на цветовые характеристики декоративных покрытий. Разработанные математические модели характеризуются высокими коэффициентами детерминации, что позволяет достичь высокой степени аппроксимации.

Ключевые слова: защитно-декоративные покрытия, эпоксидные связующие, климатические факторы, интенсивность солнечной радиации, ультрафиолет А, ультрафиолет В, цветовая насыщенность, яркость.

CHERNOV A. N., NIZINA T. A., NIZIN D. R., POPOVA A. I., ANTIPOV I. O.
THE EFFECT OF INTENSITY OF ACTINOMETRIC PARAMETERS
ON CHANGE OF DECORATIVE CHARACTERISTICS
OF EPOXY COMPOSITES UNDER CLIMATIC ACTION

Abstract. The study results of the changes in the decorative characteristics of epoxy polymers are presented. The dependencies between the change in the colorimetric characteristics and the intensity of solar radiation, ultraviolet A and B, were established. The quantitative influence of various climatic factors on the color characteristics of decorative coatings was assessed. The developed mathematical models are characterized by high coefficients of determination, which allows achieving a high degree of approximation.

Keywords: protective and decorative coatings, epoxy binders, climatic factors, intensity of solar radiation, UV A, UV B, color saturation, brightness.

За последние полвека полимерные материалы плотно вошли во все отрасли экономики. Огромное разнообразие видов полимеров делает область их применения практически неограниченной [1–3]. Благодаря высокой химической стойкости полимерные композиты широко используются в качестве защитных покрытий [1; 2]. Одним из основных

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-08-01050 «Исследование влияния интенсивности воздействия климатических факторов на характер разрушения полимерных композитов и прогнозирование их долговечности в условиях натурального воздействия».

недостатков существующих полимерных композитов является низкая стабильность их свойств в натуральных условиях эксплуатации [4]. Интенсивное воздействие солнечной радиации, влажности, повышенных температур и других агрессивных факторов инициирует процессы деструкции в композите, что приводит к существенному снижению эксплуатационных качеств [5–9]. Повышение срока службы изделий и конструкций может быть достигнуто при рациональном подходе к выбору применяемых материалов, способов защиты и их эффективности в различных климатических условиях.

В процессе климатического старения в полимерах происходит изменение химической структуры, вызванное действием различных агрессивных факторов, которые могут существенно различаться в зависимости от климатической зоны и сезонности [9–11]. Известно, что на физико-механические характеристики полимерных композиционных материалов наибольшее влияние оказывают влажность и температура [12; 13]. Вместе с тем, практика показывает, что на изменение декоративных характеристик влияние оказывает не только температурно-влажностный режим, но и интенсивность солнечного излучения [14–18]. В результате действия солнечной радиации в поверхностном слое полимера происходят фотохимические реакции, инициирующие распад молекулярных связей и разориентацию полимерных волокон в структуре композита [9; 13]. От длины волны и энергии попавшего на полимер излучения зависит характер изменений химической структуры [9]. Световое излучение видимого диапазона слабо поглощается эпоксидными композитами, вследствие чего не оказывает на них заметного влияния. Коротковолновое излучение с длиной волны менее 300 нм практически полностью задерживается озоновым слоем. Наиболее интенсивное воздействие на полимеры оказывает ультрафиолет, имеющий длину волны 300÷400 нм [16; 18]. Несмотря на то, что большая его часть так же поглощается озоновым слоем, ультрафиолет оказывает наиболее пагубное воздействие на органические вещества. Энергии ультрафиолетового излучения достаточно для разрыва многих молекулярных связей.

Как показывает практика, в результате длительного воздействия солнечного излучения на полимерные композиты происходит значительное изменение их декоративных характеристик, что, как правило, свидетельствует о протекании процессов деструкции в материале [18–20]. Анализ изменения цветовых характеристик имеет высокое значение для прогнозирования свойств материалов в процессе их климатического старения.

Существует три основных способа оценки колориметрических характеристик: визуальное определение и описание; сравнение с эталоном; количественное измерение [6]. Однако только последний способ позволяет с достаточной точностью определять изменение цветовых параметров вне зависимости от субъективности производящего измерения. На

сегодняшний день для оценки декоративных характеристик достаточно широко используются компьютерные программы [21–25].

В рамках проведенных исследований на климатической площадке эколого-метеорологической лаборатории Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарёва с апреля 2015 года в течение 12 месяцев экспонировались четыре группы образцов полимерных материалов – композиты на основе низковязкой эпоксидной смолы Этал-247 с отвердителями трех видов (Этал-1472, Этал-45 TZ2, Этал-2МК), формирующие черный, коричневый и прозрачный цвет покрытия (табл. 1). Четвертый вид исследуемого композита представляет собой двухкомпонентное полимерное покрытие для полов «Полидек ЭП-500» и имеет серый цвет.

Таблица 1

Составы исследуемых полимерных композитов

Номер состава	Цвет композита	Вид эпоксидного связующего	Вид отверждающей системы
1	Черный	Этал-247	Этал-1472
2	Коричневый	Этал-247	Этал-45TZ2
3	Серый	Полидек ЭП-500	
4	Прозрачный	Этал-247	Этал-2МК

Для оценки воздействия интенсивности климатических факторов использовалась автоматическая станция контроля загрязнения атмосферного воздуха с актинометрическим комплексом в составе, позволяющим производить мониторинг метеорологических параметров и загрязняющих веществ в окружающем воздухе в круглосуточном режиме [26]. В ходе натурного экспонирования производилось фиксирование значений суммарной солнечной радиации и ультрафиолетовых излучений диапазонов А и В с частотой в 10 минут. Оценка изменения колориметрических характеристик экспонируемых образцов осуществлялась с помощью программного комплекса «Статистический анализ цветовых составляющих лакокрасочных покрытий» [27]. После определенных сроков экспонирования образцы сканировались с разрешением 2400 dpi с помощью полноцветного планшетного сканера Epson Perfection V330 Photo. Для количественной оценки колориметрических характеристик и яркости использовалась цветовая модель СМУКН, наиболее подходящая для оценки отражаемого светового излучения.

Цветовое различие по насыщенности определялось путем сравнения цветовой насыщенности исследуемого покрытия с абсолютно белым, имеющим максимальную плотность распределения ($f(X)=100\%$) при $X=255$ [6]:

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

где X_{pi} – уровень цветовой составляющей, изменяющийся от 0 до 255;

$f(X_{pi})$ – плотность распределения.

Цветовая насыщенность определялась по формуле:

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

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

В ходе экспериментального исследования производилась оценка изменения декоративных характеристик эпоксидных композитов различных цветов в процессе климатического старения. Для этого определялось изменение цветовой насыщенности ΔE_{CMYKH}^t и яркости ΔS_H^t по формулам:

$$\Delta E_{CMYKH}^t = E_{CMYKH}^{t=0} - E_{H CMYK}^t, \quad (3)$$

$$\Delta S_H^t = S_H^{t=0} - S_H^t. \quad (4)$$

На основании полученных данных были построены графики изменения цветовой насыщенности и яркости от длительности экспонирования (рис. 1), описываемые экспоненциальной зависимостью вида:

$$\Delta E_{CMYKH}^t = E_0 \cdot \exp(\alpha_X \cdot X^{\beta_X}), \quad (5)$$

где E_0 , α_X , β_X – коэффициенты, зависящие от вида исследуемого материала и переменного фактора X , который может быть отождествлен со временем экспонирования (T , сутки), дозой суммарной солнечной радиации (Q , МДж/м²) или ультрафиолетовых излучений диапазонов A (U_A , МДж/м²) и B (U_B , кДж/м²).

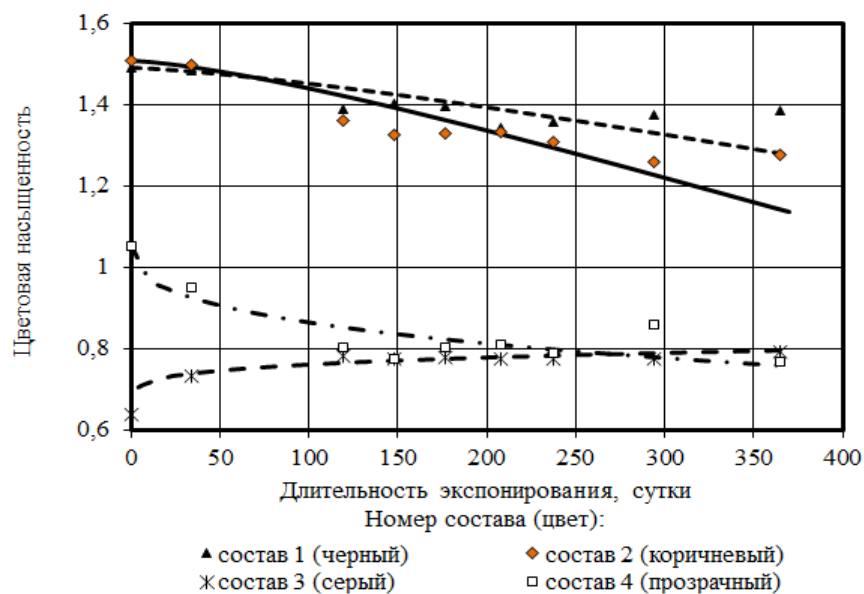
Полученные экспоненциальные кривые свидетельствуют (рис. 1) о значительном снижении цветовой насыщенности образцов черного и коричневого цветов, несмотря на стабильность их декоративных показателей в первые месяцы исследований. Для композитов составов 3 и 4 (серый и с прозрачный), напротив, наблюдается интенсивное снижение декоративных характеристик в начале экспонирования. Вместе с тем, после достижения определенных значений цветовая насыщенность данных составов стабилизируется, в то время как аналогичные характеристики образцов черного и коричневого цветов продолжают снижаться. Показатели яркости для всех составов снижались менее интенсивно, при этом для составов 2 и 4 изменения данной характеристики практически не наблюдаются.

Очевидно, что при экспонировании образцов в натуральных условиях необходимо учитывать интенсивность климатических факторов, которая может значительно колебаться в зависимости от времени суток и погодных условий. Графики изменения цветовой насыщенности и яркости в зависимости от интенсивности суммарной солнечной радиации

представлены на рис. 2.

Кривые зависимости цветовой насыщенности и яркости эпоксидных композитов от актинометрических параметров, описываемые уравнением (5), имеют ббольшую сходимость с полученными экспериментальными данными, чем кривые зависимости от длительности экспонирования, что подтверждается более высокими коэффициентами детерминации (табл. 2).

а)



б)

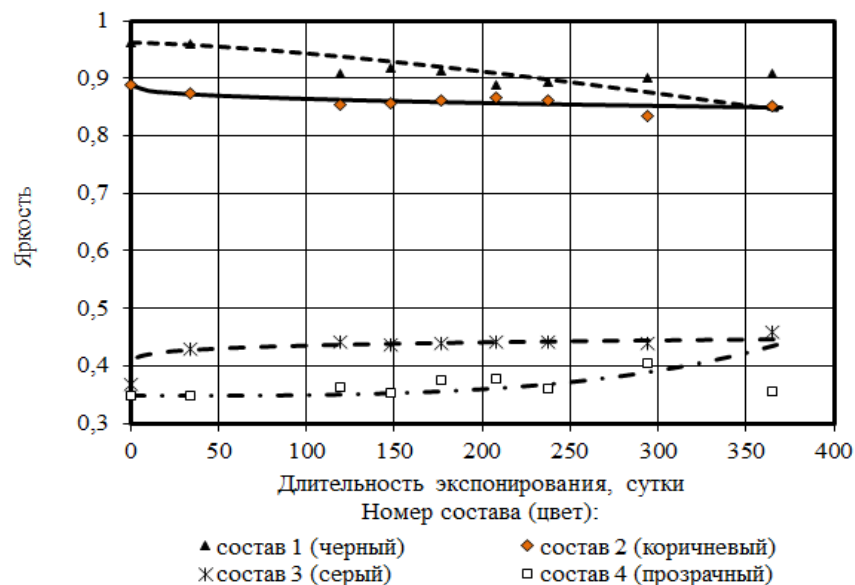


Рис. 1. Изменение цветовой насыщенности (а) и яркости (б) эпоксидных композитов в зависимости от длительности экспонирования в натуральных условиях.

График зависимости яркости эпоксидных композитов от интенсивности солнечной радиации, представленный на рисунке 2(б), позволяет сделать вывод о сравнительно не высоком влиянии солнечного излучения на данный показатель. По результатам проведенных исследований установлена зависимость изменения яркости от исходной цветовой

насыщенности образцов – для составов с низкими значениями цветовой насыщенности зафиксировано увеличение яркости, составы с более насыщенным цветом покрытия, напротив, демонстрируют ее снижение.

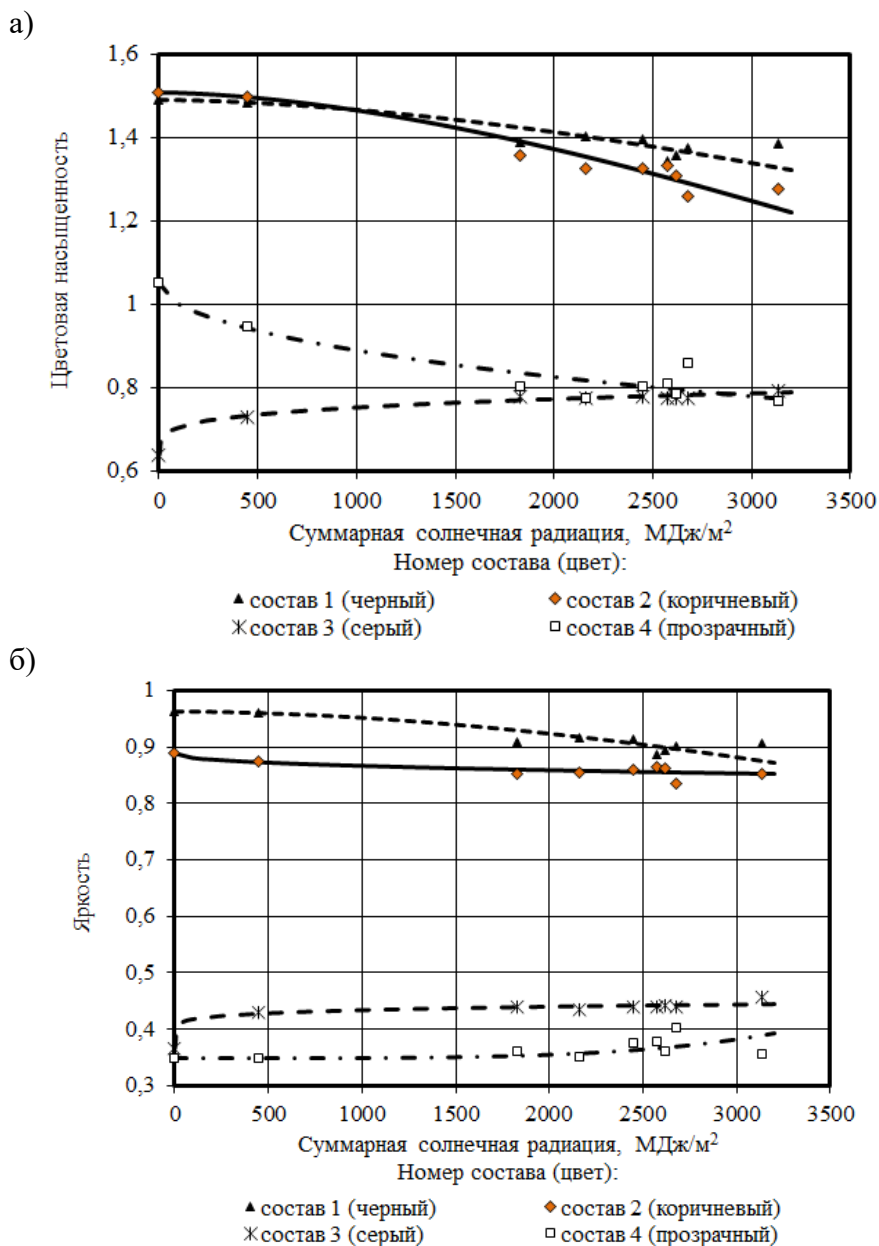


Рис. 2. Изменение цветовой насыщенности (а) и яркости (б) эпоксидных композитов в зависимости от интенсивности суммарной солнечной радиации.

При анализе полученных данных установлено, что образцы черного и коричневого цветов менее подвержены воздействию солнечной радиации на начальном этапе экспонирования, что, вероятно, связано с большей прочностью химических и структурных связей в поверхностном слое по сравнению с образцами других составов. Несмотря на значительное снижение декоративных характеристик в ходе первых месяцев натурного экспонирования, образцы составов 3 и 4 (серый и прозрачный) являются более стойкими при

длительной эксплуатации в натуральных условиях. Согласно А. Н. Мелкумову [9], при климатическом старении в материале одновременно происходят процессы деструкции и структурообразования. Очевидно, что стабилизация колориметрических характеристик составов 3 и 4 связана с уравниванием данных процессов в структуре эпоксидных композитов.

Таблица 2

Значения коэффициентов уравнения (5), описывающего влияние актинометрических параметров и длительности экспонирования в натуральных условиях на декоративные характеристики эпоксидных композитов

Номер состава	Вид эпоксидного компози́та (цвет)	Переменный фактор	Коэффициенты уравнения (5)			R^2
			E_0	α_x	β_x	
Цветовая насыщенность						
1	Этал-247 + Этал-1472 (черный)	T, сутки	1,489	$-5,21 \times 10^{-5}$	1,351	0,795
		Q, МДж/м ²		$-1,06 \times 10^{-7}$	1,725	0,941
		U _A , МДж/м ²		$-1,55 \times 10^{-5}$	1,758	0,941
		U _B , кДж/м ²		$-3,44 \times 10^{-7}$	1,594	0,966
2	Этал-247 + Этал-45TZ2 (коричневый)	T, сутки	1,507	$-7,94 \times 10^{-5}$	1,384	0,867
		Q, МДж/м ²		$-1,94 \times 10^{-7}$	1,723	0,976
		U _A , МДж/м ²		$-2,78 \times 10^{-5}$	1,758	0,978
		U _B , кДж/м ²		$-6,80 \times 10^{-7}$	1,581	0,989
3	Полидек ЭП-500 (серый)	T, сутки	0,638	$7,90 \times 10^{-2}$	0,172	0,803
		Q, МДж/м ²		$3,68 \times 10^{-2}$	0,216	0,920
		U _A , МДж/м ²		$6,84 \times 10^{-2}$	0,222	0,929
		U _B , кДж/м ²		$4,32 \times 10^{-2}$	0,198	0,929
4	Этал 247 + Этал-2МК (прозрачный)	T, сутки	1,051	$-3,20 \times 10^{-2}$	0,394	0,620
		Q, МДж/м ²		$-4,31 \times 10^{-3}$	0,529	0,811
		U _A , МДж/м ²		$-1,96 \times 10^{-2}$	0,542	0,821
		U _B , кДж/м ²		$-6,01 \times 10^{-3}$	0,493	0,846
Яркость						
1	Этал-247 + Этал-1472 (черный)	T, сутки	0,962	$-2,51 \times 10^{-5}$	1,445	0,793
		Q, МДж/м ²		$-3,23 \times 10^{-8}$	1,849	0,942
		U _A , МДж/м ²		$-6,68 \times 10^{-6}$	1,885	0,943
		U _B , кДж/м ²		$-1,12 \times 10^{-7}$	1,710	0,969
2	Этал-247 + Этал-45TZ2 (коричневый)	T, сутки	0,889	$-5,05 \times 10^{-3}$	0,379	0,565
		Q, МДж/м ²		$-1,30 \times 10^{-3}$	0,429	0,538
		U _A , МДж/м ²		$-4,49 \times 10^{-3}$	0,445	0,544
		U _B , кДж/м ²		$-1,83 \times 10^{-3}$	0,395	0,535
3	Полидек ЭП-500 (серый)	T, сутки	0,367	$1,06 \times 10^{-1}$	0,105	0,648
		Q, МДж/м ²		$7,70 \times 10^{-2}$	0,113	0,543
		U _A , МДж/м ²		$1,06 \times 10^{-1}$	0,116	0,550
		U _B , кДж/м ²		$8,81 \times 10^{-2}$	0,097	0,478
4	Этал 247 + Этал-2МК (прозрачный)	T, сутки	1,115	$-1,36 \times 10^{-9}$	1,361	0,751
		Q, МДж/м ²		$-6,63 \times 10^{-16}$	4,070	0,880
		U _A , МДж/м ²		$-8,68 \times 10^{-11}$	4,140	0,876
		U _B , кДж/м ²		$-1,03 \times 10^{-14}$	3,764	0,905

В результате проведенных исследований установлено, что при климатическом старении наряду с длительностью натурной экспозиции необходимо учитывать интенсивность климатических факторов, что подтверждается более высокими значениями коэффициентов детерминации, полученными для кривых, описывающих изменение колориметрических характеристик от влияния актинометрических параметров по сравнению с аналогичными зависимостями от длительности экспонирования. Оценка полученных в ходе экспериментальных исследований данных позволяет сделать вывод о влиянии цвета покрытия на характер изменения декоративных характеристик при действии климатических факторов. Количественная оценка интенсивности солнечной радиации, ультрафиолета А и В имеет большое значение для прогнозирования изменений декоративных характеристик полимерных композитов в условиях натурального экспонирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Говарикер В. Р., Висванатхан Н. В., Шридхар Дж. Полимеры: Научное издание. – М.: Наука, 1990. – 396 с.
2. Соломатов В. И., Селяев В. П., Соколова Ю. А. Химическое сопротивление материалов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М., 2001. – 384 с.
3. Хозин В. Г. Усиление эпоксидных полимеров. – Казань: Дом печати, 2004. – 446 с.
4. Селяев В. П., Низина Т. А., Егунова Е. А. Сопротивление полиуретановых композитов действию УФ-облучения // Региональная архитектура и строительство. – 2012. – № 1. – С. 4–9.
5. Павлов И. Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. – М.: Химия, 1982. – 220 с.
6. Низина Т. А. Защитно-декоративные покрытия на основе эпоксидных и акриловых связующих. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2007. – 260 с.
7. Карякина М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. – М.: Химия, 1988. – 272 с.
8. Низина Т. А., Зимин А. Н., Селяев В. П., Низин Д. Р. Анализ декоративных характеристик эпоксиуретановых покрытий, работающих в условиях воздействия ультрафиолетового облучения // Известия КазГАСУ. – 2011. – № 3. – С. 139–144.
9. Мелкумов А. Н., Татевосьян Г. О. Старение изделий из пластмасс в климатических условиях Узбекистана. – Т.: Узбекистан, 1975. – 177 с.
10. Низин Д. Р., Артамонов Д. А., Чернов А. Н., Низина Т. А. Результаты натурных испытаний полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных

связующих // Огарёв-online. Раздел «Технические науки». – 2014. – Спецвыпуск. – Режим доступа: <http://journal.mrsu.ru/arts/rezultaty-naturnykh-ispytaniij-polimernykh-kompozicionnykh-materialov-na-osnove-ehpoksidnykh-svyazuyushhikh>.

11. Старцев О. В., Мелетов В. П., Перов Б. В., Машинская Г. П. Исследование механизма старения органотекстолита в субтропическом климате // Механика композитных материалов (Рига). – 1986. – № 3. – С. 462–467.

12. Старцев О. В., Медведев И. М., Кротов А. С., Панин С. В. Зависимость температуры поверхности образцов от характеристик климата при экспозиции в натуральных условиях // Коррозия: материалы, защита. – 2013. – № 7. – С. 43–47.

13. Каблов Е. Н., Старцев О. В., Кротов А. С., Кириллов В. Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. III. Значимые факторы старения // Деформация и разрушение материалов. – 2011. – № 1. – С. 34–40.

14. 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: материалы Всеросс. науч.-техн. конф. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2014. – С. 107–114.

15. 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.

16. Низина Т. А., Старцев В. О., Селяев В. П., Старцев О. В., Низин Д. Р. Анализ влияния актинометрических параметров на интенсивность изменения цветовых характеристик эпоксидных композитов в условиях морского климата // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2015. – № 5. – С. 95–101.

17. Старцев В. О., Низина Т. А., Старцев О. В. Цветовой критерий климатического старения эпоксидного полимера // Пластические массы. – 2015. – №7-8. – С. 45–48.

18. Низина Т. А., Селяев В. П., Низин Д. Р., Чернов А. Н. Моделирование влияния актинометрических параметров на изменение декоративных характеристик эпоксидных композитов, экспонированных в натуральных условиях // Региональная архитектура и строительство. – 2015. – № 2. – С. 27–36.

19. Низина Т. А., Селяев В. П., Низин Д. Р., Чернов А. Н. Влияние цвета полимерных композиционных материалов на режим эксплуатации защитно-декоративных покрытий в условиях воздействия натуральных климатических факторов // Региональная архитектура и строительство. – 2016. – № 1. – С. 59–67.

20. Низина Т. А., Селяев В. П., Низин Д. Р., Чернов А. Н. Влияние цвета покрытия и интенсивности актинометрических параметров на температуру перегрева поверхности защитно-декоративных покрытий на основе эпоксидных связующих // Вестник Приволжского территориального отделения РААСН. – Вып. 19. – Нижний Новгород: ННГАСУ, 2016. – С. 248–257.
21. Селяев В. П., Низин Д. Р., Чернов А. Н., Карпов Д. С., Ситникова О. Н. Анализ методов оценки колориметрических характеристик полимерных композитов, экспонированных в натуральных климатических условиях // Повышение надежности и безопасности транспортных сооружений и коммуникаций: материалы I Междунар. науч.-техн. конф., Т. 2. – Саратов, 2015. – С. 223–227.
22. Фролкин О. А. Компьютерное моделирование и анализ структуры композиционных материалов: дис. ... канд. техн. наук. – Саранск, 2000. – 223 с.
23. Селяев В. П., Низина Т. А., Зубанкова Н. О. Использование метода прямого сканирования для оценки изменения цветовых характеристик лакокрасочного покрытия под действием климатических факторов // Вестник отделения строительных наук. – Вып. 8. – Москва, 2004. – С. 355–361.
24. Селяев В. П., Низина Т. А., Зубанкова Н. О. Методика обобщенной оценки декоративных характеристик лакокрасочных покрытий на основе компьютерных технологий // Известия ВУЗов. Строительство. – 2008. – № 6. – С. 40–45.
25. Селяев В. П., Низина Т. А., Егунова Е. А. Метод компьютерного экспресс-анализа декоративных характеристик защитных покрытий // Вестник МГСУ. – 2012. – № 1. – С. 153–158.
26. Низина Т. А., Селяев В. П. Материальная база вуза как инновационный ресурс развития национального исследовательского университета // Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций: материалы Всеросс. науч.-техн. конф. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2014. – С. 115–121.
27. Селяев В. П., Низина Т. А., Зубанкова Н. О., Ланкина Ю. А. Статистический анализ цветовых составляющих лакокрасочных покрытий // Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2006610820 от 28.02.2006 г. в Роспатенте по заявке № 2005613472 от 29.12.2005 г.