

УДК 678.026.3:678.029.72

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. И. ЗУБОВ, Е. А. КАНЕВСКАЯ, И. М. БЕДЕНКО

# ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 30 III 1976)

Ранее (<sup>1</sup>) при исследовании долговечности полимерных покрытий под действием светового излучения установлено, что критерием их устойчивости является изменение блеска, обусловленное разрушением поверхностного слоя пленкообразователя. Частицы пигментов не оказывают экранирующего действия на поверхностный слой покрытия. Поэтому изменение блеска характеризует устойчивость пленкообразователя к процессам фотоокислительной деструкции, представляющей собой цепной вырожденно-разветвленный радикальный процесс (<sup>2</sup>).

В данной работе на основе исследования эффективности действия излучения различных длин волн на изменение блеска полимерных покрытий рассмотрена возможность прогнозирования их долговечности под действием излучения различных источников света.

Объектами исследования служили атмосферостойкие полимерные покрытия из меламино-алкидных (МЛ-1110, МЛ-12), пентафталевых (ПФ-115), алкидно-акриловых (АС-182) и бутилметакриловых (БМК-5) смол.

В качестве источников светового излучения использовали ртутно-кварцевую лампу ДРТ-1000 в сочетании со светофильтрами типа БС и ЖС, а также ксеноновую лампу ДКСТВ-6000 в аппарате ИПК (<sup>3, 4</sup>).

На рис. 1 приведена зависимость изменения блеска меламино-алкидных покрытий

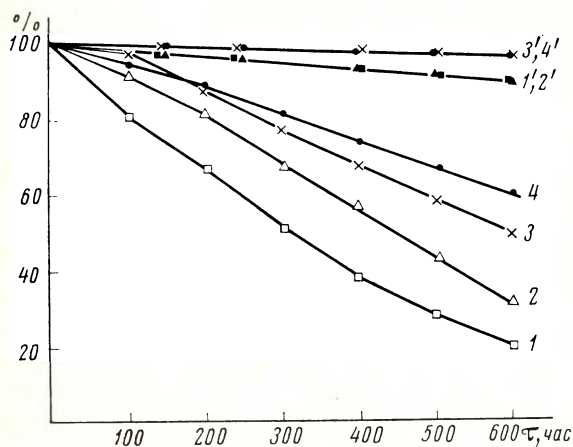


Рис. 1. Зависимость изменения блеска от продолжительности старения под лампой ДРТ-1000 в сочетании со светофильтрами БС-4 с  $\lambda > 290$  нм (1-4) и БС-5 с  $\lambda > 310$  нм (1'-4') для меламино-алкидных покрытий (МЛ-1110) различных цветов. 1, 1' — белое, 2, 2' — светло-серое; 3, 3' — темно-зеленое; 4, 4' — темно-вишневое

(МЛ-1110) от продолжительности старения под лампой ДРТ-100 в сочетании со светофильтрами типа БС и ЖС.

Видно, что смещение нижней границы излучения с 290 до 310 нм приводит к значительному уменьшению скорости потери блеска. При действии излучения с длинами волн более 360 нм блеск покрытий практически не изменяется.

Поскольку скорость потери блеска полимерных покрытий прямо пропорционально интенсивности излучения (<sup>5, 6</sup>), то скорость потери блеска при старении под ртутно-кварцевой лампой в сочетании со светофильтра-

ми можно представить в виде следующей зависимости:

$$V = \sum_{i=1}^n V_{\Delta\lambda_i} = \sum_{i=1}^n \Phi_{\Delta\lambda_i} Q_{\Delta\lambda_i}, \tag{1}$$

где  $V_{\Delta\lambda_i}$ ,  $\Phi_{\Delta\lambda_i}$ ,  $Q_{\Delta\lambda_i}$  — соответственно скорость потери блеска, квантовый выход и интенсивность излучения поглощенного в поверхностном слое покрытия толщиной 1 мкм в определенном интервале длин волн, зависящем от пропускания светофильтров.

Таблица 1

| Вид покрытий                                        | $\Phi_{\Delta\lambda_i}$ (% см <sup>2</sup> /квант) · 10 <sup>-10</sup> для интервалов<br>длин волн, нм |         |         |         |
|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------|---------|
|                                                     | 290—310                                                                                                 | 310—360 | 360—380 | 380—400 |
| МЛ-1110, белое                                      | 2,35                                                                                                    | 0,22    |         |         |
| МЛ-1110, светло-серое                               | 2,72                                                                                                    | 0,31    |         |         |
| МЛ-1110, темно-зеленое                              | 2,35                                                                                                    | 0,18    |         |         |
| МЛ-1110, темно-вишневое                             | 2,44                                                                                                    | 0,29    |         |         |
| МЛ-12, голубое                                      | 2,59                                                                                                    | 0,47    | 0,31    | 0,26    |
| МЛ-12, песочное                                     | 2,90                                                                                                    | 0,40    | 0,24    | 0,30    |
| ПФ-115, голубое                                     | 1,66                                                                                                    | 2,08    | 0,87    | 1,14    |
| ПФ-115, зеленое                                     | 1,38                                                                                                    | 1,92    | 0,81    | 1,72    |
| АС-182, слоновой кости                              | 1,08                                                                                                    | 1,29    | 0,47    |         |
| АС-182, морской волны                               | 0,87                                                                                                    | 1,18    | 0,42    |         |
| БМК-5 с 8 об.% рутила                               | 1,24                                                                                                    | 1,55    | 0,61    |         |
| БМК-5 с 8 об.% крона свинцово-молибдатного красного | 1,14                                                                                                    | 1,70    | 0,50    |         |

Например, для диапазона длин волн 290—310 нм  $V_{\Delta\lambda_i}$  определяется по разнице потерь блеска под фильтрами, пропускающими излучение, начиная с 290 и 310 нм, и продолжительности старения.  $Q_{\Delta\lambda_i}$  рассчитывается как разность интенсивностей излучения, поглощаемых в поверхностном слое покрытия толщиной 1 мкм под соответствующими светофильтрами.

Определение интенсивности излучения поглощенного в поверхностном слое покрытия толщиной 1 мкм производится на основе исследования оптических свойств покрытий и распределения интенсивности светового излучения по длинам волн <sup>(7)</sup>.  $\Phi_{\Delta\lambda_i}$  для этого интервала длин волн вычисляется по величинам скорости потери блеска и интенсивности поглощенного излучения.

Аналогичным путем рассчитываются  $\Phi_{\Delta\lambda_i}$  для других интервалов длин волн, выделяемых с помощью светофильтров. Значения  $\Phi_{\Delta\lambda_i}$  для различных полимерных покрытий приведены в табл. 1.

Из приведенных данных видно, что для покрытия на основе одного и того же пленкообразователя, но с различным составом пигментной части, значения  $\Phi_{\Delta\lambda_i}$  довольно хорошо совпадают. Это свидетельствует о том, что пигменты не оказывают существенного влияния на устойчивость поверхностного слоя пленкообразователя к процессам фотоокислительной деструкции.

Немонотонное изменение  $\Phi_{\Delta\lambda_i}$  с увеличением длин волн для некоторых покрытий может быть обусловлено избирательным инициированием распада отдельных связей под действием излучения определенных длин волн, а также влиянием примесей.

При использовании интерференционных светофильтров значения  $\Phi_{\Delta\lambda_i}$  могут быть определены для более узких диапазонов длин волн.

Поскольку значения  $\Phi_{\Delta\lambda_i}$  установлены во всем диапазоне длин волн короче 400 нм, воздействие которого вызывает снижение блеска покрытий, то на основе спектрального распределения интенсивности поглощенного излучения можно оценить скорости потери блеска и суммарную величину потери блеска под действием излучения любого источника света.

Результаты расчетов потерь блеска покрытий под действием излучения ксеноновой лампы и экспериментально определенные величины потерь блеска хорошо совпадают между собой. Например, рассчитанная величина потерь блеска для покрытия МЛ-1110 белого цвета составляет 28,5%, а экспериментально определенная — 30%; для покрытия МЛ-12 песочного цвета рассчитанная величина равна 44%, а экспериментально определенная 45%. Потеря блеска под действием солнечного света определяется с использованием спектрального распределения интенсивности его излучения.

Существенный вклад в изменение блеска покрытий при воздействии излучения ксеноновой лампы и солнечного света вносит более длинноволновое излучение в ультрафиолетовой области спектра, что обусловлено возрастанием интенсивности излучения по мере увеличения длин волн для этих источников света. Это является причиной несовпадения спектров действия для различных источников света.

Таким образом, определение  $\Phi_{\Delta\lambda_i}$  для диапазона длин волн, вызывающего разрушение покрытий, их оптических свойств и распределения интенсивности светового излучения по длинам волн позволяет прогнозировать долговечность полимерных покрытий под действием различных источников света.

Предложенный методический подход является основой для решения задачи нахождения корреляции между ускоренными и природными испытаниями полимерных покрытий, а также других полимерных материалов.

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
3 III 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. А. Каневская, Т. Л. Нестерова и др., Сб.: Лакокрасочные покрытия, М., «Химия», 1972, стр. 267. <sup>2</sup> Н. М. Эмануэль, Тр. IV полимерной школы по старению и стабилизации полимеров, Таллин, 1970. <sup>3</sup> И. М. Беденко, Е. А. Каневская, А. В. Чернетский, Лакокрасочн. матер. и их применение, № 2, 68 (1974). <sup>4</sup> М. Г. Фейман, Е. А. Каневская, С. В. Якубович, там же, № 1, 35 (1970). <sup>5</sup> Е. А. Каневская, Тез. докл. VII коллоквиума Придунайских стран по проблемам естественного и искусственного старения пластмасс, М., 1974. <sup>6</sup> Е. А. Каневская, Сб.: Исследования в области техники и технологии лакокрасочных покрытий, М., в. 3, 1974, стр. 17. <sup>7</sup> Е. А. Каневская, А. М. Щепилов, П. И. Зубов, Лакокрасочн. матер. и их применение, № 5, 26 (1973).