

References: 1. *Vorozhbyyan R.M.* Ustanovlenye vozmozhnosti yspol'zovaniya otkhodov promyshlennosti v proyzvodstve hlynozemyystoho tsementa (Establishing the possibility of using industrial waste in the production of alumina cement) / [R.M. Vorozhbyyan, A.N. Korohodskaya, H.N. Shabanova y dr.] // Zbirnyk naukovykh prats' UkrDAZT. – 2011. – Vyp. 122. – S. 288 – 292. 2. *Vorozhbyyan R.M.* K voprosu ob yspol'zovanii otkhodov vodoochystky v proyzvodstve hlynozemyystoho tsementa (On the issue of waste water utilization in the production of alumina cement) / R.M. Vorozhbyyan, H.N. Shabanova, A.N. Korohodskaya // Visnyk NTU «KhPI». – 2011. – № 27. – S. 164 – 173. 3. *Vorozhbyyan R.M.* Obosnovanye vozmozhnosti yspol'zovaniya otkhoda nykelevoho katalyzatora v proyzvodstve hlynozemyystoho tsementa (Justification of the possibility of using waste nickel catalyst in the production of alumina cement) / [R.M. Vorozhbyyan, H.N. Shabanova, A.N. Korohodskaya y dr.] // Zbirnyk naukovykh prats' PAT „UkrNDIV im. A.S. Berezhnoho”. – 2012. – № 112. – S. 223 – 229. 4. *Butt Yu.M.* Praktikum po himicheskoy tehnologii vyazhushchih materialov (Workshop on chemical technology of binders) / Yu.M. Butt, V.V. Timashev. – Moscow: Vysshaya shkola, 1973. – 504 s. 5. *Ginstling A.M.* O diffuzionnoy kinetike reaktsiy v sfericheskikh chastyakh (On the diffusion kinetics of reactions in the spherical part) / A.M. Ginstling, B.I. Brounshteyn // Zhurnal prikladnoy himii. – 1950. – T. 23, №12. – S. 1249 – 1259. 6. *Budnikov, P.P.* Reaktsiya v smesyakh tvyordykh veschestv (Reaction mixtures of solids) / P.P. Budnikov, A.M. Ginstling. – Moscow: Stroyizdat, 1971. – 488 s. 7. *Vorozhbyyan R.M.* Protsessyi fazoobrazovaniya v sisteme CaO – NiO – Al₂O₃ (The processes of phase formation in the system CaO – NiO – Al₂O₃) / R.M. Vorozhbyyan, G.N. Shabanova, T.D. Ryischenko // Himichni problemu sгодennya: VIII Vseukrayinska nauk. konf., 17-20 bereznaya 2014 r.: tezi dopov. – Donetsk, 2014. – S. 110.

Поступила (Received) 04.11.15

УДК 536.416:667.613:667.633.22

І.М. КАСЬЯНЕНКО, асп., НТУ «ХПІ»,

В.Ю. КРАМАРЕНКО, д-р хім. наук, доц., НТУ «ХПІ»

ВИЗНАЧЕННЯ ВНУТРІШНІХ НАПРУГ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ВОДНОДИСПЕРСІЙНИХ ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Представлено порівняльний аналіз методів визначення внутрішніх напруг у низькомодульних лакофарбових покриттях, завдяки чому встановлена обмеженість використання стандартного консольного методу зі сталевим субстратом. Запропонована та експериментально апробована методика на основі вимірювання прогину гнучкого субстрату у формі вільної балки на двох опорах. Показано, що динаміка зростання прогину в покритті на основі воднодисперсійного лакофарбового матеріалу якісно співпадає з результатами гравіметричних вимірювань, що може бути використано для розширення уявлень щодо механізму плівкоутворення подібних систем.

© І.М. Касьяненко, В.Ю. Крамаренко, 2015

Ключові слова: внутрішні напруги, модуль пружності, метод вимірювання прогину балки, консольний метод, воднодисперсійні лакофарбові матеріали, полімерні покриття, механізм плівкоутворення.

Вступ. Світове виробництво лакофарбових матеріалів (ЛФМ) постійно зростає та складає приблизно 34 млн. тон/рік. При цьому основною областю їх застосування є будівництво, а сумарний об'єм ЛФМ архітектурного призначення становить більше 50 % від загального об'єму випуску продукції [1]. Аналіз динаміки виробництва фасадних ЛФМ свідчить, що, незважаючи на кризові явища в світовій економіці, вона є позитивною, причому домінуюче місце займають воднодисперсійні лакофарбові матеріали (ВД ЛФМ), що відповідає загальним вимогам та директивам країн Європейського союзу щодо обмеження викидів летких органічних сполук [2].

Відомим негативним ефектом покриттів на основі водних дисперсій є їх можливе мимовільне розтріскування при формуванні покриттів за температури нижчої від так званої «мінімальної температури плівкоутворення» (МТП). Очевидно, що цей процес є наслідком розвитку внутрішніх напруг (ВН), значення яких перевищують міцність самого покриття. Тому розширення уявлень щодо фізичних процесів, які супроводжують формування покриттів на основі ВД ЛФМ, і чинників, які впливають на процес коалесценції, мають велике значення.

Аналіз декількох оглядів [3, 4] і монографії [5] свідчить, що єдиної теорії щодо процесу плівкоутворення з латексних дисперсій на теперішній час ще не існує, а досліджень, присвячених вимірюванням ВН у покриттях на основі ВД ЛФМ, відносно небагато.

Прийнято вважати [6], що ВН аморфних полімерів починають розвиватися в покриттях в момент, коли їх температура склування T_g є більшою чи принаймні дорівнює температурі оточуючого середовища. Це легко підтверджується експериментально при вимірюванні температурної залежності ВН для покриттів з T_g вище кімнатної температури [7]. Оскільки формування покриттів на основі ВД ЛФМ повинно відбуватися за температур вищих від МТП, а значення МТП та T_g є близькими, то абсолютні значення ВН в цих умовах є досить невеликими.

Така обставина обмежує застосування жорстких металевих субстратів, які зазвичай використовуються у консольному методі під час визначення ВН. Тим не менш, можливість визначення критичної об'ємної концентрації пігменту за ступенем скручування гнучкого субстрату, цитується у двох відомих

монографіях [6, 8], але без приведення абсолютних значень ВН і експериментальних деталей. Розробка методики визначення абсолютних значень ВН на гнучких субстратах є метою цієї роботи.

Теоретичний розгляд. Теорія виникнення, розвитку та релаксації ВН під час формування лакофарбових покриттів є добре обґрунтованою та широко представлена у літературі. Під час плівкоутворення та незалежно від його механізму (випаровування розчинника, коалесценція, хімічні реакції затвердіння), майже у всіх випадках покриття має тенденцію до стиснення (усадки). Якщо ця усадка обмежується адгезією до субстрату та/або зменшенням рухливості макромолекул, то в покритті будуть розвиватися ВН.

Основним методом визначення ВН є метод заснований на вимірюванні прогину субстрату з покриттям або у вигляді консолі (консольний метод, рис. 1а), або у вигляді балки, яка вільно розташована на двох опорах (рис. 1б). Консольний метод використовується як в зарубіжній, так і у вітчизняній техніці. У СРСР цей прийом ще у 1962 році набув чинності у вигляді стандартного методу ГОСТ 13036-67, який останній раз був перевиданий у 1967 році. Заслуговує на увагу те, що у США остання редакція подібного стандарту відноситься до 2005 року [9], тобто визначенню ВН як і раніше приділяється велика увага.

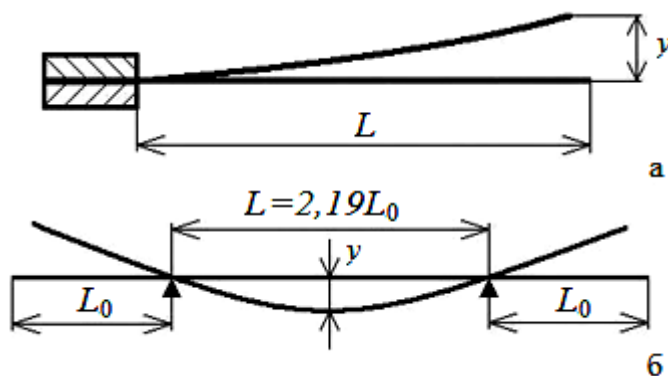


Рис. 1 – Методи вимірювання прогину балки: а – консольний метод; б – балка на двох опорах.

Другий спосіб є менш популярним, але має певні переваги.

Перш за все, субстрат не потребує використання спеціальних процедур підготовки (точкове зварювання у консольному методі).

По-друге, для кожного вимірювання можна використовувати новий субстрат (очищення покриття в консольному методі для відновлювання іноді призводить до зміни геометрії субстрату, та відповідно до зміни модуля пружності).

По-третє, є можливість нанесення покриття за допомогою аплікатору, що дуже важливо у випадку ВД ЛФМ, які зазвичай є тиксотропними системами та не можуть бути нанесені методом наливу.

Також варто відмітити, що при правильному виборі відстані між опорами (рис. 1б) виключається ефект втрати маси вигнутого покритого субстрату, що відбувається під час випаровування летких компонентів при формуванні покриття [10].

У літературі представлені різні математичні вирази для розрахунку ВН, але вважається [6], що найбільш близькими до реальних ситуацій (наприклад, з урахуванням розвитку напруги у двох напрямках), є наступні рівняння:

$$\sigma_{BH} = \frac{yE_s\delta_s^3}{3L^2\delta_c(\delta_s + \delta_c)(1-\nu_s)} + \frac{yE_c(\delta_s + \delta_c)}{L^2(1-\nu_c)} \quad (1a)$$

$$\sigma_{BH} = \frac{4yE_s\delta_s^3}{3L^2\delta_c(\delta_s + \delta_c)(1-\nu_s)} + \frac{4yE_c(\delta_s + \delta_c)}{L^2(1-\nu_c)} \quad (1б)$$

де y – величина прогину, що вимірюється; L – довжина консолі за першим методом або відстань між опорами за другим методом; δ – товщина; E – модуль пружності; ν – коефіцієнт Пуассона; індекси «s» і «c» – відносяться до субстрату та покриття, відповідно.

Оскільки в якості субстрату у консольному методі використовується нержавіюча сталь, незалежно від фізичного стану полімерного покриття, другим доданком рівняння (1a) можна знехтувати, оскільки $E_s \gg E_c$, і для розрахунків використовують спрощене рівняння:

$$\sigma_{BH} = \frac{yE_s\delta_s^3}{3L^2\delta_c(\delta_s + \delta_c)} \quad (2)$$

де $E_s = 2 \cdot 10^5$ МПа – модуль пружності сталі.

За допомогою рівняння (2) можна вирішити зворотну задачу та розрахувати значення прогину, що очікується при розвитку ВН у низькомодульних покриттях при використанні стандартного консольного методу. При малих значеннях ВН, наприклад, якщо досліджується динаміка зростання внутрі-

шніх напруг під час формування покриттів на основі ВД ЛФМ, значення прогину є меншими, а похибка зростає, як показано на рис. 2:

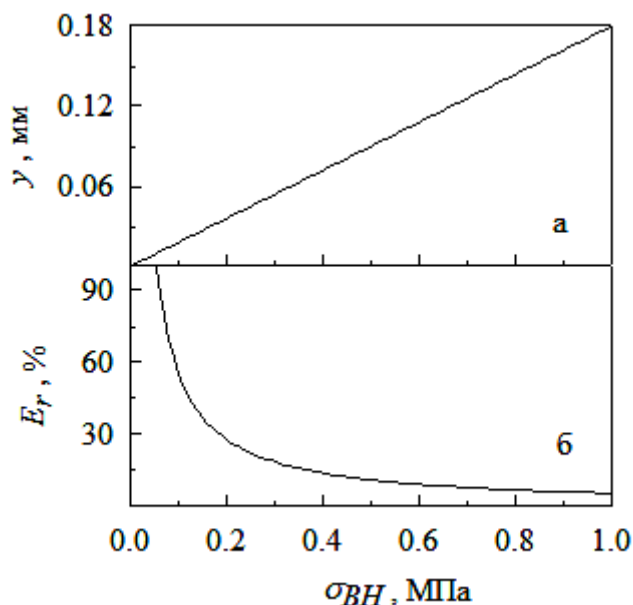


Рис. 2 – Залежність прогину (а) та точності вимірювання (б) консольним методом від внутрішніх напруг. Розраховано для $L = 90$ мм, $\delta_s = 0,3$ мм, $\delta_c = 0,1$ мм, $E_c = 1$ МПа.

Точність вимірювань, що показана вище, досягається при використанні звичайного горизонтального мікроскопу з точністю вимірювання лінійних розмірів 0,01 мм. Тому в сучасній практиці цю проблему низьких значень прогину на жорстких субстратах вирішують підвищенням точності вимірювання прогину, наприклад, за рахунок використання електромагнітних детекторів або лазерної техніки [6, 10, 11]. Альтернативний прийом полягає у здійсненні вимірювань на субстратах з меншим значенням E_s у режимі балки на двох опорах (рис. 1б). У цьому випадку стає необхідним розрахунок другого доданку в рівнянні (1б), значення складових якого можна визначити додатковими вимірюваннями та деякими припущеннями.

Як було встановлено попередніми експериментами в якості субстрату для вимірювання за другим методом можна використовувати листовий поліетилентерефталат (ПЕТФ, ступінь кристалічності 11 %, розрахована за значенням щільності $1,347$ г/см³ [12]), перш за все, внаслідок його доброго змочування при нанесенні саме ВД ЛФМ. При визначенні розмірів смуг субстрату звертали увагу на необхідність дотримання умови $L = 2,19L_0$ [10] (рис. 1б), яка для смужок розмірами $150 \times 10 \times 0,15$ мм відповідає відстані між опорами $L = 78$ мм.

На рис. 3 показані результати моделювання залежності прогину та точності вимірювання методом балки на двох опорах від ВН:

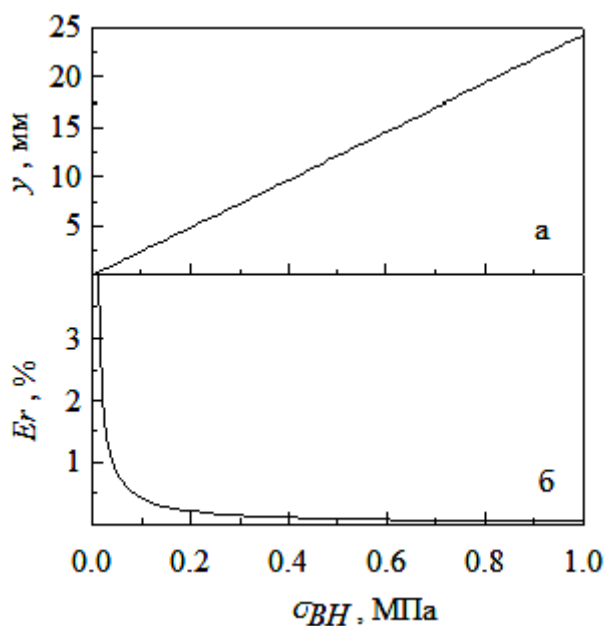


Рис. 3 – Залежність прогину (а) та точності вимірювання (б) методом балки на двох опорах від внутрішніх напруг. Розраховано для $\delta_s = 0,3$ мм, $\delta_c = 0,1$ мм, $E_s = 970$ МПа, $E_c = 1$ МПа, $\nu_s = 0,3$, $\nu_c = 0,5$.

З результатів моделювання можна зробити висновок, що використання другого методу вимірювань та низькомодульного полімерного субстрату дозволяє з високою точністю оцінювати ВН покриттів при їх низькому рівні абсолютних значень.

Апробація. На стадії постановки експериментальної методики використовували фасадну воднодисперсійну фарбу білого кольору українського виробництва з вмістом нелетких речовин 56 % (мас.), ступенем дисперсності за приладом «Клин» 35 мкм, щільністю вихідного матеріалу та сухого покриття 1,411 та 2,080 г/см³, відповідно. Нанесення фарби здійснювали аплікатором за допомогою спеціального шаблону, який забезпечував товщину мокрого шару приблизно 0,3 мм. Одночасно покривали дві смуги ПЕТФ розмірами 150 × 10 мм, одна з котрих використовувалася для спостереження зміни прогину (y_i), а друга – для визначення втрати води (Δm_i , безперервне зважування на аналітичних вагах) в залежності від часу формування покриття (τ_i) в однакових умовах оточуючого середовища (температура 18 – 20 °С, відносна вологість 55 ± 5 %).

Залежності наведено на рис. 4.

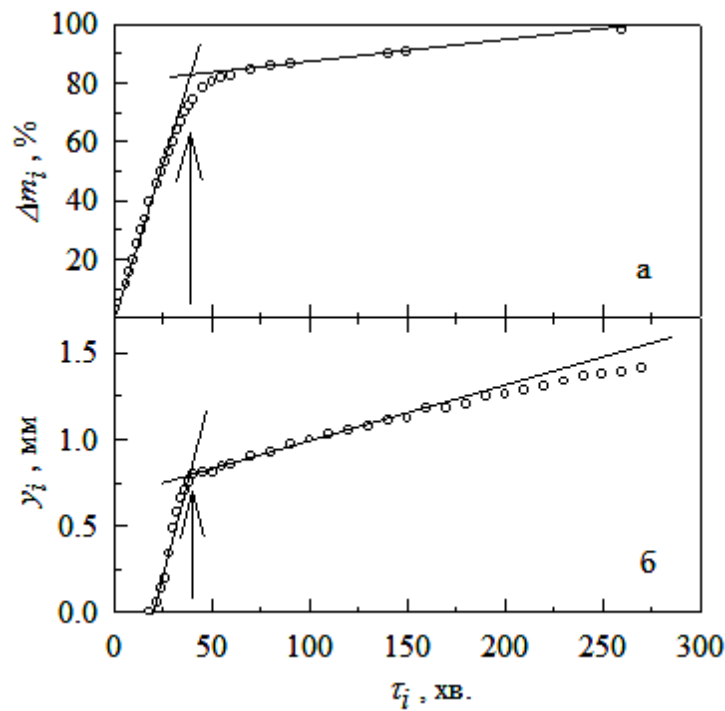


Рис. 4 – Залежність втрати маси води (а) та прогину (б) від часу плівкоутворення

Наведені дані свідчать, що обидві залежності характеризуються наявністю принаймні двох характеристичних ділянок. На початковій стадії формування покриття відбувається швидкий процес втрати маси та розвитку прогину (після індукційного періоду). Лінійність залежності $\Delta m_i = f(\tau_i)$ означає відповідність процесу на цьому етапі механізму випаровування води з «відкритої поверхні», який може бути описаний відомим рівнянням Ленгмюра-Кнудсена [13].

В той момент, коли остаточної води в покритті залишається приблизно 25 % обидві залежності змінюють крутизну, і характеристичний час цього переходу (позначено стрілками на рис. 4) є однаковим для обох типів експериментів. Тобто, вимірювання прогину може надавати інформацію щодо зміни стадії формування покриття на основі водних дисперсій полімерів.

Слід відзначити, що зростання прогину продовжується у подальшому, навіть за часів спостереження, коли маса покриття набуває постійної величини у відповідності з вмістом нелетких речовин, при чому час виходу y_i на рівень постійних значень суттєво залежить від температури експерименту. Тому оцінювання кінцевих властивостей було зроблено після трьох діб витримки покриття, для якого були визначені: товщина δ_c , а також за допомогою розривної машини – модуль Юнга ($E_c = 450 \pm 35$ МПа) та міцність при розриві ($\sigma_p = 5,1 \pm 0,4$ МПа) вільних плівок. Розрахункове значення за рівнянням

(1б) $\sigma_{ВН} = 0,42 \pm 0,02$ МПа свідчить про наявність 10-кратного запасу міцності щодо процесу розтріскування відносно параметра σ_p . Але необхідно врахувати, що за умов експлуатації фасадних покриттів у помірному кліматі та внаслідок процесів повільного випаровування коалесценту та природного старіння, значення ВН можуть суттєво підвищуватися. Наприклад, якщо розрахувати $\sigma_{ВН}$ з підстановкою значень модуля пружності, типових для полімерів у склоподібному стані, цей запас міцності суттєво скорочується, оскільки розрахункові значення ВН становлять вже більш ніж 1,5 МПа.

Висновки. Запропонована методика визначення внутрішніх напруг у покриттях на основі ВД ЛФМ шляхом вимірювання прогину гнучкого субстрату з ПЕТФ. Вплив композиційного складу та інших чинників на динаміку змін прогину в процесі формування покриттів та на кінцеві значення ВН є предметом наступної публікації.

Список літератури: 1. *Goldschmidt A.* BASF handbook on basics of coating technology / *A. Goldschmidt, H-J. Streinberg.* – Munster: Vincentz, 2007. – 792 p. 2. Бричко А.С. ЛОС в декоративных покрытиях (Европейский подход) / А.С. Бричко // Украинский лакокрасочный журнал. – 2008. – № 1-2. – С. 20 – 27. 3. *Steward P.A.* An overview of polymer latex film formation and properties / *P.A. Steward, J. Hearn, M.C. Wilkinson* // *Adv. Coll. Interf. Sci.* – 2000. – Vol. 86, № 3. – P. 195 – 267. 4. *Keddie J.L.* Film formation of latex / *J.L. Keddie* // *Mat. Sci. Eng. Rep.* – 1997. – Vol. 21, № 3. – P. 101 – 169. 5. *Keddie J.L.* Fundamentals of latex film formation / *J.L. Keddie, A.F. Routh.* – Dordrecht: Springer, 2010. – 308 p. 6. *Koleske J.V.* Paint and coating testing manual / [*J.V. Koleske, J.J. Brezinski, R.K. Litton et all.*]. – [15-th ed.]. – Philadelphia: American Society for testing and materials, 1995. – 925 p. 7. *Крамаренко В.Ю.* Температурная зависимость внутренних напряжений полимерных покрытий / *В.Ю. Крамаренко, А.Ю. Анацкий, И.Н. Касьяненко* // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 64 (1037). – С. 76 – 83. 8. *Gysau D.* Fillers for paints / *D. Gysau.* – Hannover: Vincentz, 2006. – 199 p. 9. Standard test method for measurements of internal stresses in organic coatings by cantilever (beam) method: ASTM D6991-05. – [Execute date 2006-02-01]. – American Society for testing and materials, 2005. – 5 p. 10. *Abdelkar A.F.* Comparison of internal stresses in coatings on rigid substrates and on unrestricted thin substrates / *A.F. Abdelkar, J.R. White* // *Prog. Org. Coat.* – 2002. – Vol. 44, № 2. – P. 121 – 129. 11. *Petersen C.* Internal stresses during film formation of polymer latices / *C. Petersen, C. Heldmann, D. Johannsmann* // *Langmuir.* – 1999. – Vol. 15, № 22. – P. 7745 – 7751. 12. *Van Krevelen D.W.* Properties of polymers / *D.W. van Krevelen, K. te Nijenhuis.* – Amsterdam: Elsevier, 2009. – 1004 p. 13. *Reynolds W.W.* Physical chemistry of petroleum solvents / *W.W. Reynolds.* – New York: Reinhold, 1963 – 211 p.

References: 1. *Goldschmidt A.* BASF handbook on basics of coating technology / *A. Goldschmidt, H-J. Streinberg.* – Munster: Vincentz, 2007. – 792 p. 2. Brichko A.S. LOS v dekorativnyh pokrytijah (Evropejskij podhod) (VOC in decorative coatings (a European approach)) // A.S. Brichko // Ukrainskij lakokrasochnyj zhurnal. – 2008. – № 1-2. – P. 20 – 27. (in Russian). 3. *Steward P.A.* An overview of polymer latex film formation and properties / *P.A. Steward, J. Hearn, M.C. Wilkinson* // *Adv. Coll. Interf.*

Sci. – 2000. – Vol. 86, № 3. – P. 195 – 267. **4.** *Keddie J.L.* Film formation of latex / *J.L. Keddie* // *Mat. Sci. Eng. Rep.* – 1997. – Vol. 21, № 3. – P. 101 – 169. **5.** *Keddie J.L.* Fundamentals of latex film formation / *J.L. Keddie, A.F. Routh.* – Dordrecht: Springer, 2010. – 308 p. **6.** *Koleske J.V.* Paint and coating testing manual / [*J.V. Koleske, J.J. Brezinski, R.K. Litton et all.*]. – [15-th ed.]. – Philadelphia: American Society for testing and materials, 1995. – 925 p. **7.** *Kramarenko V.Yu.* Temperaturnaja zavisimost' vnutrennih naprjazhenij polimernyh pokrytij (Temperature dependency of internal stresses in polymer coatings) / *V.Yu. Kramarenko, A.Yu. Anackij, I.N. Kas'yanenko* // *Visnyk NTU "KhPI".* – 2013. – № 64 (1037). – P. 76 – 83. (in Russian). **8.** *Gysau D.* Fillers for paints / *D. Gysau.* – Hannover: Vincentz, 2006. – 199 p. **9.** Standard test method for measurements of internal stresses in organic coatings by cantilever (beam) method: ASTM D6991-05. – [Execute date 2006-02-01]. – American Society for testing and materials, 2005. – 5 p. **10.** *Abdelkar A.F.* Comparison of internal stresses in coatings on rigid substrates and on unrestricted thin substrates / *A.F. Abdelkar, J.R. White* // *Prog. Org. Coat.* – 2002. – Vol. 44, № 2. – P. 121 – 129. **11.** *Petersen C.* Internal stresses during film formation of polymer latices / *C. Petersen, C. Heldmann, D. Johannsmann* // *Langmuir.* – 1999. – Vol. 15, № 22. – P. 7745 – 7751. **12.** *Van Krevelen D.W.* Properties of polymers / *D.W. van Krevelen, K. te Nijenhuis.* – Amsterdam: Elsevier, 2009. – 1004 p. **13.** *Reynolds W.W.* Physical chemistry of petroleum solvents / *W.W. Reynolds.* – New York: Reinhold, 1963 – 211 p.

Поступила (Received) 10.11.15

УДК 544.42:543.57

В.Ю. КРАМАРЕНКО, д-р хим. наук, доц., НТУ «ХПИ»

НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА В ТЕРМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ПОЛИМЕРОВ. 2. ИЗОКОНВЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ.

Большинство процессов образования и деструкции полимеров не могут быть представлены кинетическими уравнениями формально простых реакций. Как следствие, для решения кинетических задач широко используется изоконверсионный подход, предполагающий, что кажущаяся энергия активации сложного процесса может изменяться в зависимости от его степени завершенности. В предлагаемой работе представлен алгоритм обработки экспериментальных данных изотермических измерений и определения кинетических параметров на основании такого подхода. Апробация осуществлена на примере сравнения результатов простой реакции второго порядка и автокаталитической реакции отверждения эпоксиаминных систем.

Ключевые слова: термический анализ, изотермическая кинетика, формальная кинетика, изоконверсионный анализ, сложные реакции, кинетика автокаталитических реакций.

Введение. В предыдущей работе [1] был представлен алгоритм определения кинетических параметров простых реакций на основании обработки экспериментальных данных термического анализа, полученных в изотермическом режиме.

© В.Ю. Крамаренко, 2015