**УСКОРЕННЫЕ КЛИМАТИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ И МАТЕРИАЛОВ**

Основной причиной старения покрытий и других полимерных материалов являются химические и физические процессы, происходящие в полимерах под влиянием света, тепла, влаги, кислорода и других факторов.

В протекает комплекс реакций фотоокислительной деструкции, в инициировании которых важную роль играют поглощение солнечного излучения и окислительные процессы, происходящие под влиянием кислорода воздуха.

Стойкость покрытия к процессам старения зависит, главным образом, от химического состава и структуры пленкообразователя, определяющих его устойчивость к процессам деструкции, природы и цвета пигментов, дисперсности их частиц, объемной концентрации, а также взаимодействия пленкообразователей с пигментами.

Основными процессами деструкции пленкообразователей в атмосферных условиях являются:

* окислительная;
* фотохимическая;
* гидролитическая;
* термическая.

Окислительная деструкция — наиболее распространенный вид деструкции лакокрасочных покрытий.

В большинстве случаев пигментированные покрытия более устойчивы к процессам старения вследствие экранирующего действия пигментов. Однако пигменты, обладающие фотохимической активностью, могут приводить к ускорению процессов разрушения покрытия. Это обусловлено тем, что энергия квантов света, поглощенная частицами фотохимически активных пигментов, служит причиной фотосенсибилизирующего окисления пленкообразователя, адсорбированного на поверхности пигмента.

В свою очередь большое влияние на устойчивость пигментов может оказывать пленкообразователь: его чистота, кислотность и взаимодействие с пигментами.

Все реакции старения приводят к образованию в пленках соединений, содержащих 4 типа химических групп:

* гидроксильную;
* карбоксильную;
* кетонную;
* альдегидную.

Разрушение покрытий в природных условиях происходит в результате воздействия климатических факторов, характеризующих климат:

* солнечной радиации,
* температуры,
* влажности,
* осадков,
* тумана,
* пыли,
* бури,
* ветра.

Устойчивость покрытий в природных условиях может быть различной в зависимости от значения основных климатических факторов. Срок службы одного и того же покрытий в зависимости от климатических условий и загрязнения атмосферы может колебаться от 1 года до 7 лет.

**СВЕТ**

В комплексе климатических элементов, определяющих разрушение покрытий, световая энергия играет наиболее важную роль. Действие солнечного света является главным фактором, вызывающим потерю блеска покрытий и изменение цвета, появление бронзировки для некоторых пигментированных покрытий, а также меление на более глубоких стадиях старения.

Наибольшей фотохимической и биологической активностью обладает УФ-область солнечного излучения от 400 нм и ниже.

Коротковолновая граница солнечного спектра даже в чистом высокогорном воздухе едва ли достигает 290 нм. Это обусловлено поглощением далекой УФ области озоном и кислородом атмосферы.

**ТЕМПЕРАТУРА**

Световое воздействие в атмосферных условиях всегда сопровождается повышением температуры. Поскольку световая энергия значительно превосходит тепловую, повышение температуры следует рассматривать как дополнительный фактор, способствующий увеличению подвижности молекул и интенсификации химических реакций.

Коэффициент взаимной линейной корреляции между температурой и суммарной солнечной радиацией на территории России и стран СНГ составляет 0,86.

Интервал температур, имеющих место в различных климатических условиях, составляет от минус 71 до 50 ºС. Даже в средней полосе России температура может достигать минус 45 ºС зимой и 40 ºС летом.

Колебания температуры на образцах покрытий в природных условиях в зависимости от облачности за 1 час могут составлять 20 ºС.

Температура окрашенной поверхности существенно зависит от цвета покрытия. Нами получены расчетные значения температуры поверхности лакокрасочных покрытий материалов разных расцветок при эксплуатации в различных климатических районах. Так, например, при температуре окружающего воздуха 20 ºС, температура на поверхности покрытия белого цвета составляет 43 ºС, зеленого 49 ºС, коричневого 56 ºС, черного 65 ºС.

При нагревании в покрытий происходят химические и физические превращения, в результате которых образуются газообразные и жидкие продукты вследствие деструкции пленкообразователя и изменение цвета пигментов. В атмосферных условиях термическая деструкция сопровождается окислительными процессами. Однако при больших перегревах может иметь место термическая деструкция пленкообразователя. Повышение температуры ускоряет фотохимические реакции в пленкообразователе, вызываемые световым облучением. Так, в интервале температур от 35 до 60 ºС с повышением температуры на каждые 10º примерно вдвое увеличивается скорость фотохимической деструкции. Понижение температуры вызывает переход пленкообразователя в стеклообразное, а затем в хрупкое состояние.

Резкие колебания температуры, а иногда и просто ее снижение могут приводить к микро- и макрорастрескиванию покрытия под влиянием внутренних напряжений.

**ВЛАГА**

В присутствии влаги происходит набухание и размягчение пленок, вымывание из них водорастворимых примесей и гидролиз пленкообразователей.

Наиболее чувствительны к гидролизу пленкообразователи, которые содержат ацетальные, амидные и эфирные связи.

При испытании и исследовании особенности действия на устойчивость влаги в виде дождя, снега и тумана в климатической камере установлено, что чередование дождей с засухой значительно ускоряет изменение декоративных свойств покрытия, особенно блеска. Действие влаги в виде росы вызывает более сильное разрушение покрытий, чем дождь, так как конденсация влаги может происходить в порах покрытия. Длительное действие влаги на покрытие приводит к образованию пузырей, отслаиванию и коррозионному разрушению металлических окрашенных поверхностей.

**ЗАГРЯЗНЕНИЯ И ПЫЛЬ**

Поверхность покрытия, эксплуатирующегося в атмосферных условиях постоянно соприкасается с частицами пыли. Твердые частицы пыли и песка оказывают истирающее действие на поверхность Пк: происходит потеря блеска, механическое вымеливание пигментов и эрозия покрытия.

Содержание пыли в атмосфере достигает иногда 100 частиц в 1 см³. Атмосферная пыль осаждается на поверхности покрытия в том случае, если силы адгезии больше веса частиц. Минимальный размер частиц, оседающих на поверхности покрытия, составляет десятые доли микрона, максимальный размер обусловлен величиной сил адгезии и практически не поддается определению.

Силы прилипания зависят в значительной степени от влажности воздуха, наличия адсорбционного слоя газов и паров воды на поверхности частиц пыли и на поверхности покрытия, продолжительности контакта соприкасающихся поверхностей, шероховатости окрашиваемой поверхности и др.

Склонность лакокрасочных пленок к грязеудержанию может изменяться в зависимости от температуры частиц пыли при их нагревании солнцем.

На пылеудерживающую способность покрытия влияет степень их старения. В процессе старения увеличивается шероховатость поверхности покрытия, что способствует удерживанию частиц пыли и соответственно повышению грязеудержания.

**КОРРОЗИОННО-АКТИВНЫЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ**

Самыми распространенными коррозионно-активными агентами в атмосфере являются хлориды и сернистый газ.

Мировой океан занимает 5/8 земной поверхности. Поднятые с поверхности воды ветром капли, испаряясь, уменьшаются в 2-3 раза и находятся в воздухе во взвешенном состоянии.

Радиус образующихся солевых частиц равен 0,1 − 25 мкм. Концентрация морской соли в непосредственной близости от побережья составляет 50 − 1000 мг/м³. Воздушными потоками частицы морской соли могут переноситься в глубь континентов на расстояние до 1000 − 4000 км. В тропических областях в связи с интенсивным испарением под действием высокой температуры, концентрация морских солей в атмосфере значительно выше, чем в районах умеренного и холодного климата. Принято считать, что количественное соотношение различных солей в атмосфере соответствует их содержанию в морской воде.

**Ускоренные коррозионные испытания**

В присутствии хлоридов на покрытии значительно ускоряются коррозионные процессы. Ускоренные коррозионные испытания покрытий и материалов в климатической камере показали, что если на покрытие эмалью МЛ-197 в условиях умеренного климата коррозионные разрушения появляются после 8 лет, то в условиях тропиков на Кубе через 2 года экспонирования.

Как показывают ускоренные коррозионные испытания покрытий в климатической камере, особенно подвержены коррозионным разрушениям горизонтальные окрашенные поверхности. Скорость распространения коррозии от надреза на горизонтальных поверхностях в 2 раза выше, чем на вертикальных.

Самым распространенным отходом производства металлургических, теплоэнергетических, нефтеперерабатывающих, целлюлозно-бумажных и других предприятий является сернистый газ. Крупным источником сернистых соединений является нефть и продукты ее переработки, а также каменный уголь.

Сернистый газ вместе с хлоридами и оксидами азота является загрязнением глобального характера. Его концентрация в земной атмосфере неуклонно возрастает.

В результате фотохимических реакций в атмосфере происходит превращение SО2в SО3и в результате взаимодействия с атмосферными парами воды образуется серная кислота, которая вызывает сильные коррозионные разрушения.

**ПРОВЕДЕНИЕ КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ**

Наиболее достоверным способом определения сроков службы лакокрасочных материалов является проведение ускоренных коррозионных испытаний покрытий в природных климатических условиях, где действуют все перечисленные выше факторы.

Климатические испытания лакокрасочных покрытий в природных условиях по ISO 2810 проводят при расположении образцов под углом 45º к экватору, при этом обратная сторона образца окрашивается по той же технологии. В соответствии с отечественным стандартом ускоренные коррозионные климатические испытания покрытий и материалов проводятся под углом 45º к югу.

Существуют и так называемые «ускоренные натурные испытания» покрытий. Эти методы заключаются в использовании зеркал из алюминия, которые фокусируют солнечное излучение на поверхности образцов с покрытием, тем самым увеличивая энергию излучения.

Установка для коррозионного испытания изготавливается таким образом, что зеркала автоматически поворачиваются за солнцем. Установки предусматривают также периодическое обрызгивание образцов с покрытием. При этом ускорение старения покрытий достигается до 12-ти раз по сравнению с обычными натурными коррозионными испытаниями. Проводятся также климатические испытания покрытий на черном ящике, при этом температура образца за счет нагревания солнечной радиацией значительно повышается.

Хотя натурные коррозионные испытания и дают достоверные результаты по срокам службы лакокрасочных материалов, они являются длительными, и не всегда исследователь имеет возможность провести натурные климатические испытания покрытий в интересующих его условиях.

Поэтому важной задачей с практической точки зрения является получение данных по климатической стойкости лакокрасочных покрытий и ее прогнозирование на основе проведения натурных и ускоренных коррозионных испытаний в климатической камере.

**Ускоренные испытания покрытий и материалов в климатической камере**

К прогнозированию атмосферостойкости полимерных материалов существуют различные подходы, среди них моделирование и проведение ускоренных коррозионных испытаний в климатической камере.

Прогнозирование долговечности полимеров на основе температурно-временных, напряженно-временных аналогий практически не применимы к лакокрасочным покрытиям, так как они являются сложной системой, состоящей из грунтовочных и покрывных слоев, адгезированных на окрашенной поверхности, и долговечность этой системы определяется целым рядом факторов:

* адгезионной прочностью;
* проницаемостью пленки для воды и агрессивных агентов;
* устойчивостью пленкообразователя к фотоокислительной деструкции

и др.

В связи с этим наиболее рациональным подходом к прогнозированию атмосферостойкости лакокрасочных покрытий, на наш взгляд, представляется прогнозирование на основе результатов проведения ускоренных коррозионных испытаний в климатической камере. Решение проблемы прогнозирования устойчивости свойств материала требует комплексного подхода и тонких физико-химических исследований.

Ускорение старения в искусственных условиях возможно за счет непрерывного действия определенного фактора, т.е. за счет увеличения его продолжительности, а также за счет повышения интенсивности его действия.

Необходимо выбирать такие условия для проведения климатических испытаний, когда скорость процесса в лабораторных условиях заметно возрастает, а характер физико-химических процессов остается таким же, как в атмосферных условиях.

При этом задача проведения ускоренных коррозионных испытаний в климатической камере − не простое моделирование внешних факторов, а воспроизведение тех же изменений свойств материалов, которые наблюдаются в реальных условиях.

Нами разработаны методики проведения ускоренных климатических и коррозионных испытаний покрытий для определения их сроков службы в различных условиях эксплуатации.

При этом проведении ускоренных коррозионных испытаний в климатической камере учтены:

* значения эффективного УФ-излучения;
* средняя годовая температура воздуха и ее перепады;
* продолжительность действия влажности выше 80 %;
* длительность увлажнения поверхности;
* максимальное и минимальное значение температуры;
* загрязнение атмосферы хлоридами и сернистым газом.

Кроме того, при проведении климатических испытаний покрытий авторы придерживались следующих принципов:

* температура поверхности покрытия при климатических испытаниях не должна превышать 60-65 ºС;
* продолжительность действия влажности должна быть достаточной для набухания покрытия;
* после действия влажности должно следовать охлаждение и замораживание.

К началу проведения ускоренных коррозионных испытаний в климатической камере мы располагали данными натурных испытаний покрытий и материалов в следующих пунктах: Батуми, Сухуми, Дебальцево (Донецкая обл.), Хотьково, Звенигороде, Норильске, Магадане, Москве, Якутске, Ташкенте, Мурманске, Сковородино (Амурский край), Летняны (Чехословакия), Орговани (Венгрия), Гаване, Йемене, Вьетнаме, на научно-исследовательском судне «Исследователь» с маршрутом плавания в акваториях тропических морей, «Капитан «Сорокин» с районом плавания в Северном Ледовитом океане.

Испытания в климатической камере подразумевают имитацию окружающей среды. Наша лаборатория проводит климатические испытания материалов, позволяющие определить срок их службы и уточнить условия эксплуатации.

При разработке методик проведения ускоренных коррозионных климатических испытаний покрытий и материалов был применен метод последовательного планирования эксперимента с последовательным введением в методики климатических параметров и варьированием их значений на разных уровнях.

Длительность действия климатических параметров в циклах ускоренных коррозионных испытаний покрытий, их величины (интенсивность) и частота воздействия установлены на основании исследования физико-химических процессов, имеющих место при испытаниях в природных условиях и при ускоренных испытаниях в климатической камере.

Во время проведения климатических испытаний поверхностей и материалов применяли:

* метод ИК-спектроскопии для изучения изменений химической структуры пленкообразователей;
* метод напыленных датчиков коррозии для изучения скорости подпленочной коррозии;
* рентгено-структурный анализ — для определения внутренних напряжений и состава продуктов коррозии.

Кроме того, проверяли физико-механические свойства:

* адгезия;
* эластичность;
* прочность при ударе.

При работе над методиками проведения климатических испытаний покрытий использовали следующую аппаратуру:

* камера холода, в которой автоматически поддерживается температура минус (30, 45, 60 ºС);
* камера соляного тумана, обеспечивающая непрерывное распыление раствора хлористого натрия с концентрацией (50±5) г/дм³ при температуре (35±2) ºС;
* камера влаги, обеспечивающая поддержание влажности (97±3) % при температуре (40±2) ºС и (55±2) ºС;
* аппарат искусственной погоды с электродуговыми и ртутно-кварцевыми лампами с интегральной поверхностной плотностью потока излучения (730±140) Вт/м2 и УФ-излучения (30±5) Вт/м2;
* термокамера, в которой автоматически поддерживается температура (60±2) ºС;
* камера сернистого газа, в которой автоматически поддерживается температура (40±2) ºС, относительная влажность (97±3) %, концентрация сернистого газа (5±1) мг/м3.