

УДК 539.5

*ЗУБКОВА ОЛЬГА АЛЕКСАНДРОВНА, канд. техн. наук, доцент,
zubkova0506@mail.ru*

*ЛАПОВА ТАТЬЯНА ВИКТОРОВНА, канд. хим. наук, доцент,
tatlapova@gmail.com*

*ГОРЛЕНКО НИКОЛАЙ ПЕТРОВИЧ, докт. техн. наук, профессор,
gorlen52@mail.ru*

*САРКИСОВ ЮРИЙ СЕРГЕЕВИЧ, докт. техн. наук, профессор,
sarkisov@tsuab.ru*

*КОНОПЛЯНСКИЙ ДМИТРИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ, докт. техн. наук,
профессор,
lktgasu@mail.ru*

*Томский государственный архитектурно-строительный университет,
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2*

*РЕЗНИКОВ ИГОРЬ ВЛАДИМИРОВИЧ, директор ООО «Систем-Комплекс»
systkom@mail.ru*

*СМИРНОВ АЛЕКСЕЙ ПАВЛОВИЧ, химик-консультант,
Ya.alexey52@yandex.ru*

*ООО «Систем-Комплекс»,
634003, г. Томск, ул. Заозерная, 1/2*

ПОВЫШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ПОЛИКАРБОНАТНЫХ ИЗДЕЛИЙ К ДЕЙСТВИЮ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В работе предложена технология нанесения защитного покрытия на поверхность материалов и изделий на основе поликарбоната. При этом на начальной стадии предусматривается проведение деструкции поверхностного слоя путём обработки его пероксидом водорода. Затем наносят тонкодисперсный порошок двуводного гипса, предварительно взвешенный в органических растворителях. В результате на поверхности поликарбоната образуется прочно сцепленная с ним прослойка из тонкодисперсного порошка полуводного гипса, обладающая высокой адгезионной способностью практически к любым выпускаемым промышленностью клеям, шпаклёвкам и краскам. Разработанные составы и технология нанесения защитных покрытий позволили значительно улучшить эксплуатационные характеристики материалов на основе поликарбоната и, в частности, повысить стойкость к ультрафиолетовому излучению.

Ключевые слова: поликарбонат; ультрафиолетовое излучение; адгезия; полимерное покрытие; эксплуатационные характеристики; деструкция.

*OLGA A. ZUBKOVA, PhD, A/Professor,
zubkova0506@mail.ru*

*TATIANA V. LAPOVA, PhD, A/Professor,
tatlapova@gmail.com*

*NIKOLAI P. GORLENKO, DSc, Professor,
gorlen52@mail.ru*

*YURI S. SARKISOV, DSc, Professor,
sarkisov@tsuab.ru*

*DMITRII A.KONOPLYANSKY, DSc, Professor,
lktgasu@mail.ru
Tomsk State University of Architecture and Building,
2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia,
IGOR V. REZNIKOV, Director,
systkom@mail.ru
ALEKSEI P. SMIRNOV, Chemist-Adviser,
ya.alexey52@yandex.ru
ООО Системкомплекс,
1/2, Zaozernyi Str., 634009, Tomsk, Russia*

ULTRAVIOLET RESISTANCE IMPROVEMENT OF POLYCARBONATE COATINGS

The paper presents the protective coating technology for polycarbonate-based materials and products. The initial stage implies the destruction of the surface layer with hydrogen peroxide and the subsequent application of fine powder of calcium sulfate dehydrate previously suspended in organic solvents. As a result, a strong interlayer is formed on the polycarbonate surface possessing the adhesive capacity to practically all industrial coatings and clays. The suggested compositions and coating technology allow the significant improvement of operational characteristics of polycarbonate-based materials and ultraviolet resistance.

Keywords: polycarbonate; ultraviolet radiation; protective coating; adhesion; polymer coating; operational characteristics; destruction.

В последнее время широкое применение в строительстве, а также во многих других отраслях промышленности (автомобилестроение, сельское хозяйство, пищевая и др.) получили материалы, изделия и конструкции на основе поликарбоната.

Поликарбонат – это полимер, по характеристикам и свойствам причисляемый к пластическим материалам конструктивного типа. Он относится к группе термопластов. Наибольшее промышленное значение имеют ароматические поликарбонаты, в первую очередь, поликарбонат на основе бисфенола А, который синтезируют путём конденсации фенола и ацетона. Этот продукт наиболее технологически доступен и экономически целесообразен [1, 4].

Из поликарбоната изготавливают, в основном, двух- или трехслойные панели с ребрами жесткости, что придает ему высокую светопропускную способность и хорошие физические и механические характеристики, которые не изменяются в достаточно большом диапазоне температур от –40 до +120 °С, а устойчивость к физическим воздействиям, таким, например, как ударная прочность, превышает аналогичные показатели не только обычного оконного стекла, но и стекла на основе акрила в сотни раз. Существует два основных вида поликарбоната – сотовый и монолитный.

Несмотря на вышеперечисленные достоинства, серьезным недостатком поликарбоната является повышенная чувствительность к ультрафиолетовому излучению и другим факторам окружающей среды. Известно, что под воздействием ультрафиолетового излучения происходит разрыв кислородных связей полимерных молекул в поверхностном слое поликарбоната, что приводит к снижению механической прочности и ухудшению оптиче-

ских свойств [2]. И в конечном итоге срок эксплуатации изделий из поликарбоната ограничен 3–5 годами. Решение проблемы устойчивости поликарбонатных изделий к ультрафиолетовому излучению является до сих пор одной из актуальных проблем.

Цель настоящей работы состоит в повышении устойчивости поликарбонатных изделий к воздействию ультрафиолетового излучения, а также к другим переменным факторам окружающей среды. Для достижения поставленной цели решалась задача создания способа, позволяющего получить за относительно короткое время быстросохнущее в естественных условиях полимерное покрытие с более высокими адгезионными характеристиками.

Применяемые на сегодняшний день способы защиты поликарбоната от ультрафиолетового излучения нанесением экструзионным методом дополнительного УФ-стабилизирующего слоя, а также введением в объём поликарбоната УФ-стабилизирующих добавок [3] не позволяют оклеивать, шпаклевать и окрашивать такой поликарбонат, что существенно ограничивает его применение в строительстве. В настоящий момент окраска выпускаемых поликарбонатных изделий возможна только введением в их объём ряда пигментов, которые не влияют на фактуру изделий, т. к. она, по существу, остаётся пластиковой, что не приветствуется при внешней и внутренней отделке зданий и сооружений. Это объясняется плохой к нему адгезии красок и высокого коэффициента температурного расширения (6 мм на 1 пог. м в интервале температур от –20 до +20 °С), что неизбежно приводит к отслаиванию красок от поверхности поликарбоната [3]. Перечисленные выше недостатки присущи всем типам выпускаемых на сегодняшний день изделий из поликарбоната, что существенно снижает потребительские свойства и диапазон их применения.

Из научно-технической и патентной литературы известны различные технологические приемы получения защитного покрытия путём нанесения на поверхность основы одно- и двухкомпонентных лакокрасочных материалов, предназначенных для окраски различных типов пластмасс на основе термопластичных полиакриловых смол. Однокомпонентные материалы естественной сушки типа грунта АК-0105, «Леклер», РРГ, «Тиккурила» и другие предназначены для грунтования микрочаистого стеклонеполненного пенополиуретана (МПУ), акрилонитрилбутадиенстирола (АБС), композиционных пластмасс типа акрилонитрилбутадиенстирола/поликарбоната (АБС/ПК). Недостатком является ограниченная область применения полученного покрытия, обладающего низкой адгезией и декоративно-эксплуатационными характеристиками, не позволяющими обеспечить необходимую долговечность лакокрасочного покрытия [5].

Известен также способ получения защитного покрытия путём нанесения на поверхность материала основы двухкомпонентного вторичного грунтовочного слоя горячей сушки типа АК-0104 (ТУ 2313-005-25690359–97) в комплекте с отвердителем «Изур-022» (ТУ 2472-25546303-49-6), включающим в свой состав полиакриловые смолы, пигменты, наполнители, специальные добавки, растворители. Недостатками этих способов является необходимость применения двух грунтовочных слоев для обеспечения адгезии ко всем типам пластмасс. Однако выделение токсичных компонентов может оказывать значительное влияние на

экологию окружающей среды. Помимо этого способ характеризуется жёсткими требованиями к сушке каждого слоя. Полученное покрытие, к сожалению, характеризуется невысокой долговечностью. Указанная технология требует использования специального оборудования и сушильных камер.

В работе [6] описан способ получения защитного покрытия, заключающийся в нанесении на поликарбонатную основу полимерной лакокрасочной композиции [7], содержащей ароматический поликарбонат на основе бисфенола, полимерный адгезив, пластификатор – сополимер акрилонитрилбутадиенстирола, минеральный наполнитель, выбранный из группы минеральных мелкодисперсных материалов: алюминиевой пудры, двуокиси титана, соли щелочноземельных металлов, талька, микроволластонита, красителя, выбранного из ряда фталоцианиновых красителей или цветных минеральных пигментов, поверхностно-активного вещества – полиоксиэтиленсорбитанмонолеата (Твин-80), и остальное – хлорированный алифатический растворитель. Недостатком известного способа является ограниченная область применения.

Весьма эффективным, на наш взгляд, является способ получения поликарбонатных формовок с двухслойным покрытием [8], которые могут быть использованы в строительстве, самолето- и приборостроении, на автотранспорте, в осветительной технике и других областях, где требуются изделия из поликарбоната, в том числе прозрачные, с повышенными абразивостойкостью, твёрдостью и атмосферостойкостью. Он включает следующие операции: 1) формование на поверхности поликарбонатного субстрата грунтовочного покрытия на основе раствора полиметилметакрилата в смеси двух растворителей – этилцеллюлозы и хлороформа; 2) сушку на воздухе, досушку при 120 °С до полного удаления растворителей до толщины плёнки грунтовочного покрытия 10–30 мкм; 3) термообработку субстрата с грунтовочным покрытием при температуре 155–175 °С и давлении 50–100 МПа в течение 3–5 с и охлаждение до температуры 70–75 °С под тем же давлением; 4) нанесение водно-спиртовой полисилоксановой композиции на основе продукта гидролитической конденсации смеси двух-, трехфункциональных алкоксисиланов; 5) отверждение при температуре 80–85 °С. В результате обеспечивается повышение абразивостойкости и поверхностной твердости поликарбонатных формовок.

Проведенный анализ известных способов защиты поликарбонатных изделий от ультрафиолетового излучения позволил наметить наиболее эффективные пути решения данной проблемы.

Предложенная авторами настоящей работы технология формирования защитного от ультрафиолетового излучения слоя на поверхности поликарбонатных изделий заключается в следующем [9]. Предварительная обработка поверхностей 30%-м раствором пероксида водорода (H_2O_2) приводит к деструкции поверхностного слоя материала, что проявляется в виде множественных разрывов кислородных связей в полимерных цепях поликарбоната с образованием многочисленных структурных дефектов. На модифицированную поверхность поликарбоната наносят тонкодисперсный порошок двуводного гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) или других вяжущих оксидных систем [10], взвешенный в органических растворителях марок 645, 646, 647 в пропорции на 1 л растворителя от 200 до 500 г тонкодисперсного двуводного гипса с размером частиц 3–100 мкм.

Этот тип растворителей, взаимодействуя с поликарбонатом, разжижает его поверхностный слой [11], что способствует внедрению в поликарбонат микроагрегатов двуводного гипса. Температура обработки поликарбонатных изделий пероксидом водорода и взвесью двуводного гипса в растворителях вышеуказанных марок выбрана в интервале от 5 до 50 °С. После испарения растворителя (около 1–3 мин) поверхность поликарбоната затвердевает, а микроагрегаты двуводного гипса прочно встраиваются в нее. В результате хемосорбции двуводного гипса на поляризованных дефектах поверхностного слоя поликарбоната, образующихся в результате разрывов полимерных цепей, склонных связывать молекулы воды, происходит их перераспределение вследствие диффузии и массопереноса, которое приводит, как следствие, к частичной дегидратации двуводного гипса вплоть до образования полугидрата. В результате на поверхности поликарбонатного изделия образуется грунтовочный слой, состоящий из пористых микроагрегатов полуводного гипса, прочно приклеенных к поликарбонатной основе [12]. Формирование многослойного покрытия (не менее 2–3 слоев) обеспечивает высокую адгезионную способность практически к любым выпускаемым промышленностью клеям, шпаклёвкам и краскам. Это обуславливается тем, что клеи, шпаклевки и краски заполняют множественные микропоры агрегатов полуводного гипса с образованием высокопрочной связи клей-грунтовочный слой, шпаклёвка-грунтовочный слой, краска-грунтовочный слой, которая позволяет рассматриваемым композициям выдерживать значительные температурные деформации.

Специально проведённые эксперименты по влиянию ультрафиолетового излучения на стойкость защищённой по предлагаемой технологии поверхности поликарбонатных изделий по сравнению с контрольным незащищённым образцом из поликарбоната показали, что воздействие ультрафиолета с длиной волны 275 нм в течение 30 мин привело к деструкции контрольного образца, в то время как защищённый образец оставался неповреждённым.

Таким образом, предлагаемый способ защиты материала и изделий из поликарбоната способствует повышению устойчивости к таким факторам, как ультрафиолетовое излучение, а также к другим агрессивным факторам окружающей среды, увеличению срока службы изделий из сотового, профилированного и монолитного поликарбоната и позволяет широко применять его в строительстве.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Поликарбонаты*. – Условия доступа : www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3505.html (дата обращения: 12.10.2015).
2. Шнел, Г. Химия и физика поликарбонатов : [пер. с англ.] / Г. Шнел. – М. : Химия, 1967. – 232 с.
3. *Поликарбонат*. Применение в современном строительстве. – Казань : Сафпласт, 2010. – 200 с.
4. Пат. 2221830, Российская Федерация. МПК7: С09D133/00. Состав для окраски пластмассовых изделий / И.П. Семен, Г.В. Журба, В.И. Кравченко, В.Л. Казаков, Т.В. Ткаченко, Е.П. Труб, С.А. Куликов. ТУ 2216-002-106-9441–94.
5. Панкратов, Е.А. Химия и физика полимеров. Ч. II / Е.А. Панкратов, Н.Ю. Старовойтова, Т.Л. Кравец. – Тверь : ТГТУ, 2010. – 124 с.

6. *Гольдберг, М.М.* Материалы для лакокрасочных покрытий / М.М. Гольдберг. – М. : Химия, 1972. – 344 с.
7. *Пат. 2286367*, Российская Федерация. МПК: С09D169/00. Полимерная лакокрасочная композиция / А.В. Марченков, Е.А. Курская, А.А. Аскадский, Л.М. Голенева, С.Н. Мурачев. – Оpubл. 27.10.2006.
8. *Пат. 2493014*, Российская Федерация. МПК: В32В27/08. Способ получения поликарбонатных формовок с двухслойным покрытием / И.Ю. Золкина, А.В. Левчук, Т.И. Федотова, С.А. Радзинский, Т.И. Андреева, В.В. Америк. – Оpubл. 20.09.2013.
9. *Смирнова, О.В.* Поликарбонаты / О.В. Смирнова, С.Б. Ерофеева. – М. : Химия, 1975. – 288 с.
10. *Саркисов, Ю.С.* Вяжущие вещества на основе оксидных систем / Ю.С. Саркисов // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2013. – № 1. – С. 108–119.
11. *Пат. 2561406*, Российская Федерация. МПК8: В32В27/30,27/08. Способ получения защитного покрытия на материалах и изделиях из поликарбоната / Н.Н. Резников, А.П. Смирнов, Ю.С. Саркисов, Н.П. Горленко. – Оpubл. 27.08.2015, Бюл. № 24.
12. *Мансурова, И.А.* Химия и физика полимеров / И.А. Мансурова. – Киров : Вятский гос. ун-т, 2009. – 53 с.

REFERENCES

1. *Polikarbonaty* [Polycarbonates]. Available at: www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3505.html/ Last visited on Oct. 2015. (rus)
2. *Schnell H.* Khimiya i fizika polikarbonatov [Chemistry and physics of polycarbonates]. Moscow : Khimiya Publ., 1967. 232 p. (transl. from Engl.)
3. *Polikarbonat.* Primenenie v sovremennom stroitel'stve [Polycarbonate. Modern construction applications]. Kazan : Safplast Publ., 2010. 200 p. (rus)
4. *Semen I.P., Zhurba G.V., Kravchenko V.I., Kazakov V.L., Tkachenko T.V., Trub E.P., Kulikov S.A.* Sostav dlya okraski plastmassovykh izdelii [Color composition of plastic products]. Pat. Rus. Fed. N 2221830. IPC 7 S09D 133/00.
5. *Pankratov EA., Starovoitova N.Y., Kravets T.L.* Khimiya i fizika polimerov. Chast' II. [Chemistry and physics of polymers. Part II]. Tver : TSTU Publ., 2010. 124 p. (rus)
6. *Gol'dberg M.M.* Materialy dlya lakokrasochnykh pokrytii [Lacquer coating materials. Monograph]. Moscow : Khimiya Publ., 1972. 344 p.
7. *Marchenkov A.V., Kurskaya E.A., Askadskii A.A., Goleneva L.M., Murachev S.N.* Polimernaya lakokrasochnaya kompozitsiya [Polymeric paint composition]. Pat. Rus. Fed. N 2286367. IPC S09D 169 / 00. Publ. 27.10.2006.
8. *Zolkina I.Yu., Levchuk A.V., Fedotova T.I., Radzinskii S.A., Andreeva T.I., Amerik V.V.* Sposob polucheniya polikarbonatnykh formovok s dvukhsloinym pokrytiem [Production process for polycarbonate moldings with two-layer coating]. Pat. Rus. Fed. N 2493014. IPC V32V27 / 08. Publ. 20.09.2013.
9. *Smirnova O.V., Erofeeva S.B.* Polikarbonaty [Polycarbonates]. Moscow : Khimiya Publ., 1975. 288 p.
10. *Sarkisov Yu.S.* Vyazhushchie veshchestva na osnove oksidnykh system [Oxide-based binders]. *Vestnik TSUAB.* 2013. No 1. Pp. 108–119. (rus)
11. *Reznikov N.N., Smirnov A.P., Sarkisov Yu.S., Gorlenko N.P.* Sposob polucheniya zashchitnogo pokrytiya na materialakh i izdeliyakh iz polikarbonata [A method for producing protective coating for polycarbonate materials and products]. Pat. Rus. Fed. N 2561406. IPC 8 V32V27 / 30.27 / 08. Bul. No. 24 p., publ. 08.27.2015.
12. *Mansurova I.A.* Khimiya i fizika polimerov [Chemistry and physics of polymers]. Kirov : VyatSU Publ., 2009. 53 p. (rus)