

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

(Московский государственный университет прикладной биотехнологии, ООО «Защитные покрытия»,
Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина)

Систематизированы и обобщены факторы, определяющие долговечность покрытий, используемых в условиях воздействия пищевых продуктов. Рассмотрена роль внутренних напряжений, возникающих в защитных составах и пути оценки их связи с механизмом процесса старения.

Под долговечностью покрытий понимают срок их службы в различных условиях эксплуатации, в течение которого сохраняется комплекс необходимых характеристик [1-3]. Вместе с тем, требования к долговечности определяются назначением материалов. Как правило, для большинства полимерных и лакокрасочных покрытий независимо от их назначения и условий эксплуатации долговечность - один из основных критериев их качества. Обычно о кинетике процессов, происходящих при старении, судят по изменению цвета, блеска, появлению дефектов, отслаиванию и растрескиванию, потере эластичности и появлению хрупкости. На начальной стадии эксплуатации составов между указанными показателями и долговечностью не всегда наблюдается прямая взаимосвязь. Для покрытий на основе самых различных классов олигомерных и полимерных композиций установлено, что наибольшая скорость снижения эластичности наблюдается в начальный период старения. Поэтому практически они эксплуатируются при пониженной величине эластичности. Следовательно, высокая начальная эластичность не определяет долговечность покрытий. Первые признаки старения пленок - потеря блеска, изменение цвета, снижение адгезии и меление. Продолжительность времени, в течение которого проходят эти изменения после завершения формирования покрытий, предложено считать показателем, характеризующим защитные свойства покрытий. Величина этого временного интервала зависит от состава композиций, условий их эксплуатации и характера структурных превращений. Между величиной блеска покрытий, уменьшением их толщины вследствие меления и продолжительностью эксплуатации существует определенная зависимость.

В процессе старения покрытий существенно изменяются внутренние напряжения, возникающие при их форсировании, а также другие механические и физико-химические характеристики. Значительное нарастание внутренних напряжений ($\sigma_{вн}$) наблюдается в начальный период старения, а затем внутренние $\sigma_{вн}$ практически не изменяются

или релаксируют. Относительное удлинение в процессе старения уменьшается, кривые зависимости прочности при разрыве и адгезии от химического состава пленкообразующего агента имеют монотонно спадающий характер или вначале нарастают с последующим уменьшением. Срок службы покрытий предложено оценивать по изменению омического сопротивления лаков [1 - 3], в состав которых вводят специальные токопроводящие добавки (технический углерод, графит, металлические порошки) для повышения проводимости. В этом случае его оценивают по кривым зависимости омического сопротивления (R) от продолжительности старения, а качество покрытий определяют посредством коэффициентов, характеризующих интенсивность изменения R и степень обратимости свойств при старении. Этот метод, однако, не получил распространения, так как при введении токопроводящих добавок в лак изменяются свойства покрытий и характер структурных превращений в процессе старения.

Зависимость долговечности покрытий от условий эксплуатации можно оценивать по изменению отдельных величин, например, потере массы во времени, пробивного напряжения, диэлектрических потерь и других характеристик. Однако не все эти показатели изменяются монотонно в процессе старения и подчиняются линейной зависимости в логарифмических или полулогарифмических координатах от долговечности покрытий. Предполагается, что при нагружении полимеров в стеклообразном состоянии в результате сильного межмолекулярного взаимодействия и значительной заторможенности релаксационных процессов нагрузка воспринимается химическими связями. Энергия активации разрушения с уменьшением напряжения возрастает и при напряжении равном нулю становится соизмеримой с энергией разрушения связи. Процессы разрушения полимеров в высокоэластическом состоянии определяются внутримолекулярными химическими связями (ВХС) и межмолекулярным взаимодействием (МВ). При нагружении полимера ВХС в результате релаксационных про-

цессов могут разгружаться, а нагрузку при этом воспринимают МВ. Поэтому энергия активации в высокоэластическом состоянии понижается. Чем медленнее протекает разрушение, тем большую роль играет межмолекулярное взаимодействие. При нагружении полимера в высокоэластическом состоянии с малыми периодами релаксации ВХС и МС нагружаются сравнительно равномерно. В этом случае наиболее вероятно зарождение трещин в результате разрушения МВ.

Общие закономерности, описывающие поведение полимерных покрытий в различных условиях их эксплуатации, могут быть установлены на основании экспериментальных данных, связывающих температурно-временные зависимости с характером структурных превращений при эксплуатации покрытий в различных условиях. Разрушение покрытий при их формировании и старении в процессе эксплуатации обычно обусловлено действием внутренних напряжений. Эксперимен-

тальные исследования, направленные на изучение влияния внутренних напряжений на долговечность полимерных покрытий в реальных условиях их эксплуатации и при старении ускоренными методами, а также на установление их взаимосвязи со спецификой происходящих при этом структурных превращений, позволяют выяснить механизм старения полимеров и наметить пути повышения долговечности материалов за счет снижения внутренних напряжений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сухарева Л.А. Долговечность полимерных покрытий. М.: Химия. 1984. 240 с.
2. Сухарева Л.А. и др Модифицированные хлорированные полимеры и их свойства М. ВНИИМП. 2003. 265 с.
3. Сухарева Л.А., Мжачих Е.И., Яковлев В.С. Термоупаковочные материалы в производстве и хранении пищевой продукции. М.: Пищепромиздат. 2003. 560 с.

Кафедра аналитической химии и экологии

Е.И. МЖАЧИХ, Л.В. СУХАРЕВА, В.С. ЯКОВЛЕВ, В.И. ВИГДОРОВИЧ

МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ КОНСЕРВНОЙ ТАРЫ

(Московский государственный университет прикладной биотехнологии, ООО «Защитные покрытия», Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина)

Рассмотрены и обобщены методы повышения функциональных характеристик неметаллических покрытий для алюминиевой тары пищевых продуктов, в том числе модификацией эпоксифенольных композиций посредством этерификации метилольных групп ненасыщенными жирными кислотами, высокомолекулярными полиэфирами, введения в структуру фенольного олигомера полиоксисоединений. Приводятся элементы состава оксифенольных композиций.

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на развитие новых методов, техники и технологии переработки пищевых продуктов, консервирование остается одним из основных способов сохранения скоропортящейся продукции. Широкое использование консервирования позволяет равномерно снабжать население продукцией в течение года, обеспечивая жителей и районов страны, отдаленных от перерабатывающих предприятий. Металлическая тара из алюминия, хромированной и белой жести - традиционный вид упаковки в мясомолочной промышленно-

сти, производстве фруктовых консервов, соков, напитков, компотов [1]. Применение металлической тары снижает трудоемкость и продолжительность стерилизации, увеличивает производительность труда, сокращает потребность в складских помещениях. 95 % европейского рынка металлической тары заполняет продукция основных фирм Великобритании, США, Германии.

В связи с дефицитом и удорожанием олова белую жечь все чаще заменяют алюминием и его сплавами, несмотря на их большую стоимость. Алюминий обладает рядом свойств, делающих его