



---

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский  
научно-исследовательский институт авиационных материалов»,  
Государственный научный центр Российской Федерации

(ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ)

Технологическая платформа «Новые полимерные композиционные  
материалы и технологии»

**Всероссийская  
научно-техническая конференция  
«Многофункциональные лакокрасочные  
покрытия»**

Материалы конференции

6 декабря 2018 г.

Электронное издание

**Москва**

**2018**

УДК 667

ББК 35.74

М73

*Редакционная коллегия:*

Б.Ф. Павлюк, к.х.н., начальник НИО «Функциональные материалы и технологии синтеза»; А.А. Козлова, Начальник лаборатории; Н.П. Андреева, заместитель начальника лаборатории по науке; Э.К. Кондрашов, главный научный сотрудник; М.С. Закржевская, инженер 2-й категории.

**Многофункциональные лакокрасочные покрытия** : материалы  
М73 Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 6 дек. 2018 г.), [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». – М. : ВИАМ, 2018. – 175 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-37-1. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/Vista/7; Adobe Reader; дисковод CD-ROM; 10 Мб. – Загл. с экрана.

Основные тематические направления конференции:

- антикоррозионные лакокрасочные покрытия;
- эрозионностойкие лакокрасочные покрытия;
- лакокрасочные покрытия для декоративной окраски внешней поверхности изделий авиационной техники;
- лакокрасочные покрытия и материалы со специальными свойствами.

УДК 667

ББК 35.74

## **Организационный комитет**

(ФГУП «ВИАМ»)

### **Председатель:**

Д.В. Гращенко – к.т.н., заместитель Генерального директора по неметаллическим материалам.

### **Заместители председателя:**

Б.Ф. Павлюк – к.х.н., начальник НИО «Функциональные материалы и технологии синтеза».

### **Члены организационного комитета:**

Д.Е. Каблов – к.т.н., заместитель начальника управления;

А.А. Каныгин – начальник управления;

А.А. Козлова – начальник лаборатории;

Р.Р. Мухаметов - начальник лаборатории;

Е.В. Лахтикова – ведущий специалист;

И.Ю. Ширяева – главный специалист по маркетингу;

С.Г. Платонов – ведущий специалист;

А.В. Бабин – ведущий инженер;

Е.А. Цилин – инженер 2-й категории.

## СОДЕРЖАНИЕ

**Современные направления развития многофункциональных лакокрасочных материалов..... 6**

Павлюк Б.Ф.

**Системы лакокрасочных покрытий для внешней окраски изделий авиационной техники..... 22**

Меркулова Ю.И.

**Исследование сохраняемости свойств лакокрасочных покрытий авиационного назначения при воздействии климатических факторов в атмосферных условиях..... 29**

Андреева Н.П.; Скирта А.А.; Николаев Е.В.

**Применение электрохимического экспресс-метода для оценки защитных свойств лакокрасочных покрытий при их разработке..... 39**

Кутырев А.Е.; Козлова А.А.

**Электропроводящие, высокогидрофобные покрытия на основе фторопласта Ф-32ЛН с углеродными нанотрубками..... 55**

Соловьянчик Л. В.; Кондрашов С.В.; Дьячкова Т.П.

**Антикоррозионная система лакокрасочных покрытий на основе цинк-полимерной грунтовки и эмали, способной к самовосстановлению..... 66**

Павлов А.В.; Федякова Н.В.; Квасников М.Ю.

**Применение полимерных составов для защиты мест контактов разнородных материалов..... 73**

Кузнецова В.А.; Шаповалов Г.Г.; Емельянов В.В.; Коврижкина Н.А.

**Топливостойкие грунтовочные покрытия для защиты внутренней поверхности кессон-бака из ПКМ..... 87**

Кузнецова В.А.; Шаповалов Г.Г.

**Медь-полимерные покрытия, получаемые методом катодного электроосаждения ..... 98**

Силаева А.А.; Квасников М.Ю.

**Антикоррозионные лакокрасочные покрытия на основе фторированных полимеров ..... 110**

Емельянов Г.А.; Родин В.М.; Кулаченков С.А.; Чернявский Г.Г.;  
Новикова А.А.; Кокотин И.В.; Пурцеладзе В.И.

**Эпоксидная антистатическая бензостойкая грунт-эмаль для внутренней окраски нефтетранспорта..... 122**

Зеленская А.Д.; Федякова Н.В.

**Многофункциональные ЛКМ авиационного и судового применения разработки и производства АО Русские краски..... 128**

Иванов Л.М.; Сизов Е.А.; Волков И.О.

**Подготовка кадров в высшей школе для лакокрасочной сферы ..... 137**

Квасников М.Ю.

**Разработка энергосберегающих, износостойких электроосажденных покрытий ..... 144**

Морохина А.К.; Беспалова Г.Н.; Койфман О.И.; Агеева Т.А.; Шабунин Е.К.

**Изучение изменений компонентного состава огнезащитных вспучивающихся покрытий при их эксплуатации методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии..... 157**

Пьянкова Л.А.; Архипов С.Н.; Краснова Л.Ю.; Умрихина М.Ю.; Уткин С.В.

**Исследование свойств защитных покрытий для деталей из литейного алюминиевого сплава системы Al-Si-Mg, работающих при повышенных температурах..... 167**

Козлова А.А.; Дуюнова В.А.; Трапезников А.В.; Кузнецова В.А.; Козлов И.А.

УДК 667.657

## **Современные направления развития многофункциональных лакокрасочных материалов**

Павлюк Б.Ф.<sup>1</sup>, к.х.н.

[pavlyukbf@viam.ru](mailto:pavlyukbf@viam.ru)

<sup>1</sup>ФГУП «ВИАМ» Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП ВИАМ)

### ***Аннотация:***

Изложены сведения о лакокрасочных покрытиях (ЛКП), применяемых для окраски авиационной техники. Представлены свойства и технологии нанесения новых атмосферостойких, влагозащитных, экологически безопасных ЛКМ, применяемых в качестве антикоррозионных, защитно-декоративных и функциональных покрытий для окраски металлических и полимерных композиционных материалов, используемых в конструкциях летательных аппаратов, двигателей и приборов.

### ***Ключевые слова:***

защита от коррозии, декоративная окраска, грунтовка, шпатлевка, эмаль, атмосферостойкие ЛКП, топливостойкие ЛКП, эрозионностойкие ЛКП

## **Введение**

Лакокрасочные покрытия (ЛКП) являлись предметом исследований и разработок ВИАМ еще в период его становления. В институте уже с первых дней его организации была создана лаборатория ЛКП. В истории развития изысканий по лакокрасочным покрытиям выделяются два этапа: довоенные и военные годы «деревянной» авиации (1932 – 1945 гг) и второй – послевоенные годы авиации с цельнометаллическим корпусом (1950 – 1995 гг).

В период с 1932 по 1945 гг. решались задачи защиты авиационных материалов из тканей и древесины от воздействия внешних факторов, а также решались проблемы маскировки и камуфляжа путем разработки камуфлирующих ЛКП.

Иные задачи были поставлены перед ЛКП реактивной авиации. Решалась главная проблема – защита от коррозии металлических сплавов, образующих всю конструкцию самолета. Длительно эксплуатироваться без ЛКП самолеты не могли. В период с 1950 по 1965 гг. установлены основные принципы создания грунтовочных покрытий, с 1960 по 1980 гг. велись работы по созданию топливостойких, эрозионностойких, термостойких ЛКП, с 1970 по 1990 гг. разрабатывались атмосферостойкие защитно-декоративные системы ЛКП, радиопрозрачные, свето- и терморегулирующие покрытия. В период с 1980 по 1995 гг. решались эксплуатационные и ресурсные проблемы, созданы прогрессивные технологии. Велись работы по созданию покрытий для химфрезерования.

В период с 1995 г по настоящее время созданы высокоатмосферостойкие и влагостойкие ЛКМ, технологии защиты сварных соединений, мест контактов разнородных материалов, экологически улучшенные ЛКМ [1].

Качество разработок лаборатории подтверждают более 200 авторских свидетельств и патентов, а также более 100 секретов производства (ноу-хау). Выпущено более 120 паспортов на ЛКМ. Стоит отметить, что такие ЛКМ как

грунтовок АК-070, ВГ-27, ВГ-28, ЭП-0215, ЭП-0214, эмаль АК-1206 переданы для производства по лицензионным договорам предприятиям: ООО «АВИОМ», АО «Спектр-Авиа», ООО «ПО Победа», ЗАО «НПК «ЯрЛИ».

### Основная часть

Для защиты и декоративной отделки самолетов и вертолетов применяются различные системы покрытий, основной задачей которых является защита деталей и узлов конструкции ЛА от разрушающего воздействия окружающей среды [2]. Наибольший интерес представляют атмосферостойкие покрытия на основе фторсодержащих сополимеров для декоративной и деформирующей окраски изделий.

В ВИАМ разработана эмаль ВЭ-69, предназначенная для антикоррозионной защиты конструкций из алюминиевых, магниевых сплавов и сталей, а также полимерных композиционных материалов, эксплуатирующихся при температуре от минус 60 до плюс 135 °С во всеклиматических условиях. Свойства эмали ВЭ-69 в сравнении с отечественным и зарубежным аналогом представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Свойства эмали ВЭ-69 в сравнении с отечественными и импортными аналогами

Наименование свойств	ВЭ-69	Aerodur Finish C21/100 UVR	УР-1161
Адгезия к грунтовке ЭП-0215, балл	1	1	1-2
Потеря блеска покрытия при воздействии УФ в аппарате «Атлас» в течение 1000 ч, %	5	12	25
Стойкость к рабочим жидкостям, топливам, маслам (Твердость при царапании по ИСО 1518):			
- исходная, нагрузка, г	1500	1500	1500
- после воздействия, нагрузка, г	1400	1200	1200
Грибостойкость, балл	1	3	3
Температура эксплуатации, °С	120	100	100



Эмаль ВЭ-69 успешно прошла натурные испытания в зонах умеренно-промышленного, тропического и арктического климата. Преимуществами систем покрытия на основе эмали ВЭ-69 является снижение в 1,5-2 раза привеса покрытия, а также повышение атмосферостойкости по сравнению с применяемыми в настоящее время полиуретановыми системами (рисунок 1).

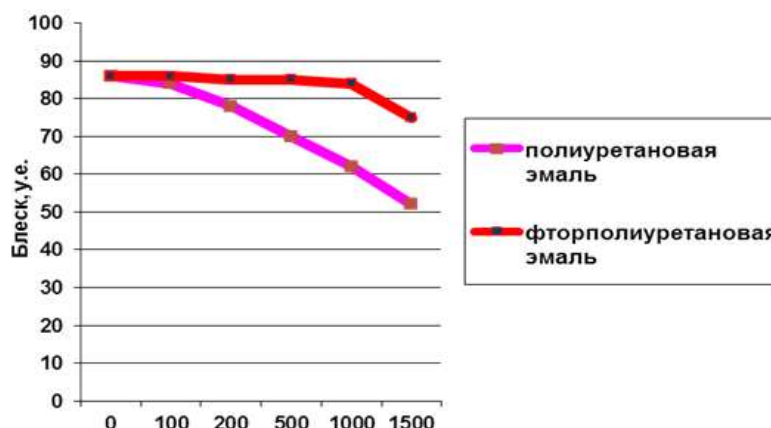


Рисунок 1 – Снижение блеска ЛКП после 1500 ч испытания в аппарате «Атлас»

Стоит отметить, что комплексная система антикоррозионной защиты с применением эмали ВЭ-69 обеспечивают защиту от коррозии алюминиевых, магниевых сплавов и сталей (в течение 3600 ч в КСТ-35).

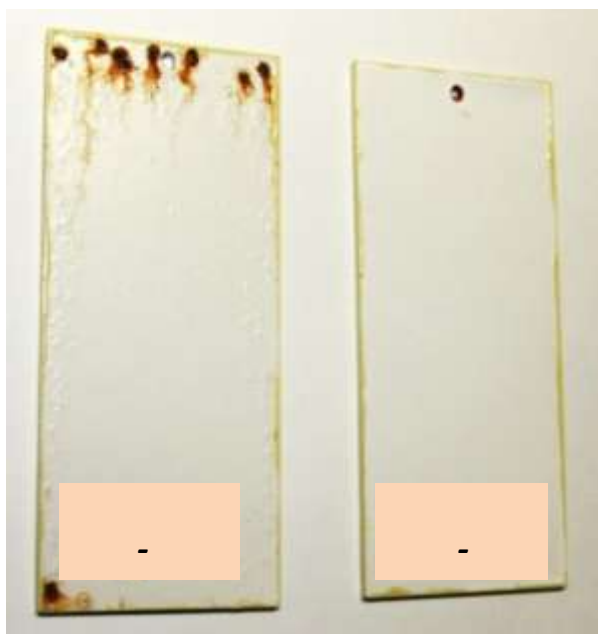


Рисунок 2 – Внешний вид ЛКП после испытания в течение 3 600 ч в КСТ

Также, в ВИАМ разработаны и паспортизованы системы лакокрасочных покрытий на основе фторопластовой эмали ВЭ-46К, атмосферостойких фторполиуретановых ВЭ-69К и ВЭ-76К со специальными оптическими характеристиками. Рабочие температуры эмалей от минус 60 до плюс 135-200 °С. По сравнению с импортными серийно применяемыми лакокрасочными покрытиями на основе эмали НФА 132 фторполиуретановые эмали ВЭ-69К и ВЭ-76К превосходят их по атмосферостойкости в 2 раза, по грибостойкости в 2-3 раза. ЛКП на основе эмалей ВЭ-46К, ВЭ-69К, ВЭ-76К прошли натурные испытания в условиях приморской зоны умеренно теплого климата, а также промышленной зоны умеренного климата, и подтверждена стабильность их оптических и цветовых характеристик [3].

К покрытиям, предназначенным для окраски кабины пилотов, а также к бортовому оборудованию, в том числе светопроводам, размещенному в кабине предъявляются особые требования: цвет покрытия должен обеспечивать высокий уровень как зрительной, так и общей работоспособности пилота, как при естественном, так и при искусственном освещении. Наиболее полно удовлетворяющим этим требованиям являются цвета средней части спектра и малой насыщенности. К ним относятся холодные цвета: зеленый, серо-голубой, темно-серый и др. Для исключения бликов от источников внешнего освещения все эмали должны быть матовыми. В связи с этим был разработан ОСТ 1 02545-85 «Кабины экипажа самолетов и вертолетов», в котором изложены требования к цвету внутренних поверхностей кабины экипажа [5, 6].

В настоящее время для окраски кабины, панелей приборов и светопроводов применяются системы покрытий на основе эмали ХС-5245. Однако покрытие на ее основе обладает недостаточно высокими физико-механическими свойствами, невысокой твердостью, а, следовательно, невысокой устойчивостью к механическим повреждениям и невысокой износостойкостью, невысокими декоративными характеристиками.

В настоящее время разработана матовая эмаль ВЭ-65М и система покрытий на ее основе для защиты панелей приборов, элементов кабины экипажа, включая светопроводы).

Таблица 1 - Свойства покрытия на основе матовой эмали ВЭ-65М

Наименование свойств	ВЭ-65М	ХС-5245
Адгезия к защищаемой поверхности, балл	1	1-2
Прочность при ударе, см	50	45
Эластичность при растяжении, мм	5,3	5,6
Блеск, единицы блеска	3,0	5,5
Твердость по маятнику М-3, условные единицы	0,65	0,48

Покрытие на основе матовой эмали ВЭ-65М обладает более высокими декоративными и эксплуатационными свойствами по сравнению с покрытием на основе серийной эмали ХС-5245.

Покрытие сочетает в себе высокие эргономические (ОСТ 1 02585-85), а также декоративные, оптические, адгезионные и физико-механические свойства.

Матовая эмаль ВЭ-65М рекомендуется для окраски элементов кабины и панелей приборов, в том числе светопроводов. Покрытие ВЭ-65М может эксплуатироваться длительно при температурах от минус 60 °С до +150 °С.

Проблема создания эрозионностойких материалов с каждым годом становится всё более актуальной. Это обусловлено тем, что в процессе эксплуатации ряд деталей машин и агрегатов могут подвергаться эрозионному, тепловому и радиационному воздействию окружающей среды. Особенно остро стоит проблема по защите полимерных композиционных материалов (ПКМ), обусловленная декоративными и функциональными

требованиями, предъявляемыми к изделиям из них. Невысокое качество поверхности многих ПКМ осложняет получение качественных декоративных покрытий, в связи с чем приходится прибегать к применению многослойных систем.

В связи с этим, в ВИАМ разработана система покрытия на основе эмали ВЭ-71 с применением грунт-шпатлевки ВШ-20, рекомендуемая для защиты обтекателей из полимерных композиционных материалов. Указанная система покрытия обеспечивает повышение эрозионной стойкости в 2 раза, атмосферостойкости в 1,5 раза и уменьшение привеса покрытия за счет снижения толщины системы в 1,5 раза.

Ранее для защиты лопастей использовались системы покрытий на основе эпоксидных эмалей ЭП-140, ЭП-141, ХВ-16. Однако эти покрытия недостаточно устойчивы к эрозионному воздействию в атмосферных условиях.

Современные эрозионностойкие покрытия разработаны с использованием армирующих наполнителей, позволяющих существенно повысить прочностные свойства полимерной матрицы, что в свою очередь приводит к повышению эрозионной стойкости покрытия. С применением армирующего наполнителя (рисунок 1) разработаны эрозионностойкие атмосферостойкие эмали ВЭ-62, ВЭ-62М на основе отечественного полиуретанового пленкообразующего, а также система покрытий на ее основе [7-10].

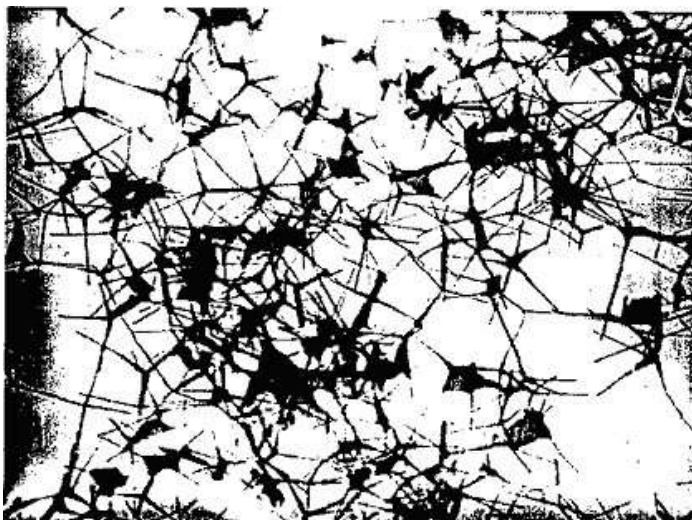


Рисунок 1 – Внешний вид армирующего наполнителя ZnO

Покрытия, используемые для защиты лопастей, эксплуатируются в условиях атмосферного воздействия, т.е. в условиях воздействия ультрафиолетового излучения. Главным фактором, вызывающим старение покрытий, которые эксплуатируются в условиях воздействия атмосферных факторов, является солнечная радиация (ультрафиолетовая часть спектра), влага, кислород воздуха. На рисунке 2 представлена зависимость эрозионной стойкости от продолжительности воздействия УФ-излучения на ЛКП.

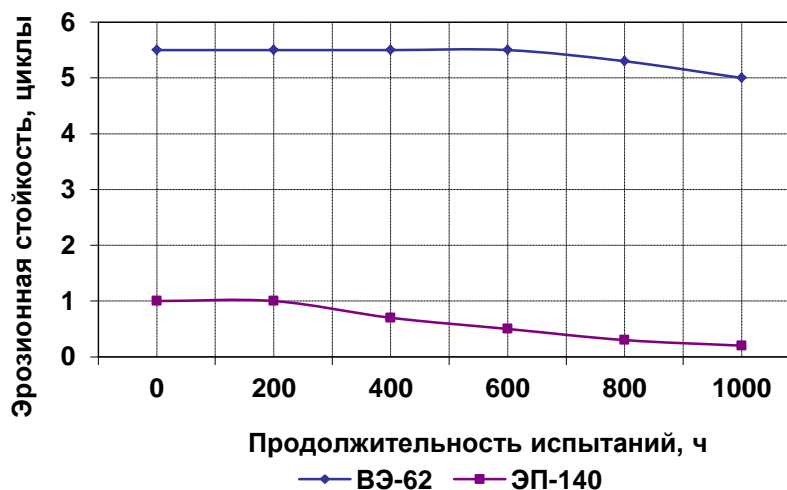


Рисунок 2 – Влияние УФ-облучения на эрозионную стойкость

Из рисунка 2 видно, что покрытие на основе полиуретановой эмали ВЭ-62, существенно превосходит по атмосферостойкости и эрозионной стойкости эпоксидно-полиамидное покрытие ЭП-140

Таблица 2 –Сравнительные характеристики свойств покрытий

Наименование свойств	ВЭ-62М	C21/100 UVR	ЭП-140
Адгезия к ПКМ, балл	1	1	2
Эрозионная стойкость, циклы			
- в исходном состоянии	5,5	2,0	1,0
- после 1000 ч аппарате «Атлас»	5,1	1,5	0,2
Стойкость к УФ-облучению			
- Снижение блеска после 1000 ч испытаний в аппарате «Атлас», %	9,0	9,0	95
Эластичность при изгибе, мм	1	1	2

Покрытия на основе эмалей ВЭ-62, ВЭ-62М обладают более высокими эксплуатационными свойствами, чем покрытие на основе эмали ЭП-140 и C21|100 UVR (таблица 2).

Эмаль ВЭ-62 предназначена для защиты лопастей винтовентиляторных силовых установок, изготовленных из полимерных композиционных материалов.

Покрытия на основе эмалей ВЭ-62 и ВЭ-62М обеспечивает длительную защиту лопастей при повышенной запыленности и температурах от минус 60°С до плюс 100°С

Для защиты широкохордных лопаток из ПКМ (углепластика) на основе эпоксидно-полиамидного связующего разработано эрозионностойкое покрытие ВЭ-66, обеспечивающее защиту ПКМ от воздействия пыли и влаги при эксплуатации покрытия при температуре от – 60°С до + 150°С [11].

Теплоотражающее покрытие на основе эмали ВЭ-72 может использоваться при изготовлении тканепленочных материалов для спасательных надувных конструкций (трапов, плотов), дирижаблей, надувных ангаров, теплоотражающих экранов, щитов и одежды для пожарных[12]. Теплоотражающее покрытие обеспечивает стойкость

тканепленочных материалов к воздействию теплового потока (таблица 3); продолжительность сохранения заданного избыточного давления 20 кПа (сохранения целостности надувных конструкций) при воздействии внешнего теплового потока плотностью 1,7 Вт/см<sup>2</sup> составляет 15 мин (в том числе, при наличии клеевых швов), что в 5 раз превышает требования стандарта TSO-C69с, устанавливающего минимальные технические требования для надувных спасательных средств.

Таблица 3 – Свойства ЛКП на основе эмали ВЭ-72 в сравнении с зарубежным аналогом

Свойства покрытий	Эмаль ВЭ-72	Зарубежный аналог
Привес покрытия на герметичном эластичном материале, г/м <sup>2</sup>	10-30	80-100
Продолжительность сохранения избыточного давления 20 кПа при воздействии внешнего теплового потока плотностью 17 кВт/м <sup>2</sup>	>30 минут	40 секунд
Адгезия к герметичным эластичным материалам на основе тканей, балл	1	1

Термостойкая эмаль КО-5189 холодного отверждения предназначена для защиты деталей из неметаллических материалов от увлажнения, повышенных температур и от термоэрозионного износа. Покрытие может эксплуатироваться в интервале температур от минус 50 до + 600°С.

Покрытие наносится методом пневматического распыления или кистью, с последующей сушкой при температуре 12-35°С в течение 48 ч, толщина покрытия составляет 60-70 мкм. Выпускается эмаль различных цветов и обеспечивает высокие влагозащитные свойства после воздействия повышенных температур.

Применение ПКМ в конструкции ЛА потребовало разработку новых ЛКМ для их защиты. Разработанная грунтовка ЭП-0215 для защиты внутренней поверхности кессон баков позволила уменьшить применение

герметика, что привело к снижению веса защитных материалов и повышению полезной нагрузки самолета. В настоящее время в ВИАМ разработаны топливостойкие грунтовки ВГ-36, ВГ-40 с повышенными водостойкостью и грибостойкостью для защиты топливных баков из ПКМ, а также бесхроматная универсальная водостойкая грунтовка ВГ-37 для защиты внешней поверхности ЛА [13-15].

Таблица 4 - Свойства бесхроматных грунтовочных покрытий ВГ-37 и ВГ-40

Физико-механические свойства	ЭП-0215	ВГ-37	ВГ-40
Адгезия, балл	1	1	1
Влагопоглощаемость, %	2,0	1,48	0,98
Грибостойкость, баллы	1	1	1
Коррозионная стойкость после 2000 ч испытаний в КСТ (распространение коррозии от надреза, мм)	0	0	-

Антикоррозионные грунтовки ВГ-37 и ЭП-0215М в системе с эпоксидными, акриловыми и полиуретановыми эмалями обеспечивают высокую адгезию к поверхности, защиту изделий от коррозии при эксплуатации от минус 60 °С до + 100 °С.

С 2018 года в ВИАМ возобновлено производство грунтовки ЭП-0181, предназначенной для эксплуатации на конструкционных деталях из стекло-углепластика в интервале температур от -60 до +250 °С, в том числе в качестве подслоя в системе с эрозионностойкими эмалями для снижения степени их электризуемости в условиях эксплуатации.

В связи с возрастанием требований к охране окружающей среды все большее значение приобретают экологически безопасные водоразбавляемые материалы, предназначенные для защитно-декоративной окраски деталей интерьера, изготовленных из стеклопластика, производство которых не



связано с использованием токсичных и пожароопасных органических веществ. Кроме того, данные материалы практически не имеют запаха, легко наносятся на поверхность всеми традиционными способами, быстро высыхают.

Экологически безопасная водоразбавляемая эмаль различных цветов, соответствующая нормам АП-25 по пожаробезопасности, может использоваться в качестве защитно-декоративного покрытия для отделки интерьера пассажирских транспортных средств, что позволяет снизить пожароопасность и сократить время проведения и экологическую безопасность ремонтных работ по восстановлению лакокрасочного покрытия в салоне пассажирского самолета на 30 %.

Для защиты сварных соединений, выполненных точечной и роликовой электросваркой, разработаны специальные сварочные составы ПСП-2М и КСП-2 взамен применяемых ранее для этих целей грунтовок, шпатлетлевок, клеев и герметиков [15]. Защита сварных швов по контуру (после сварки) с помощью герметиков или шпатлёвок приводила либо к нарушению защитного слоя в виде сколов и трещин, либо к слабой адгезии наружного лакокрасочного покрытия. При защите внутреннего нахлёста (перед сварочными работами) с помощью грунтовок, эмалей или клеев также имели место ограниченная жизнеспособность, содержание растворителей (до 80%), жёсткая система после высыхания и т.д.

Перед сваркой приготовленные заранее составы наносят на размеченную поверхность внутреннего нахлёста с помощью шпателя. Сварочные составы электропроводны, не содержат летучих компонентов, при высыхании переходят в эластичное резиноподобное состояние, которое сохраняется при длительном нагреве при температуре 150 °С (для ПСП-2М) и 250 °С (для КСП-2), свойства которых представлены в таблице 5.

Таблица 5 - Свойства сварочных составов ПСП-2М и КСП-2

Свойства	Сварочный состав		Грунтовка
	ПСП-2М	КСП-2	ФЛ-086
Теплостойкость, °С	150 (длит.) 200 (до 500ч)	250 (длит.) 300 (до 500ч)	150
Свариваемый металл	Al-сплавы	Al-сплавы и стали	Al-сплавы
Выделение токсичных продуктов при сварке	Отсутствует		Пары растворителей до 80%
Состояние металла в нахлесте после выдержки в:			1 месяц – точки коррозии
КСТ (t=35°С, 5% NaCl, φ=98%)	14 месяцев без изменений		
- приморской атмосфере (г. Геленджик)	36 месяцев без изменений		

Сварочные составы, нанесенные на внутреннюю полость нахлесточных соединений, позволяют проводить сварку различного типа металлов и их сплавов без снижения прочностных характеристик сварного соединения и обеспечивают:

- повышение ресурса работы сварных узлов не менее чем в 25 раз за счет увеличения коррозионной стойкости сварных соединений различных металлов в различных климатических зонах. Это подтверждено многочисленными испытаниями в течение 3х лет в районах с умеренно

теплым и приморским климатом (г. Геленджик, г. Сочи), а также при ускоренных испытаниях в камере солевого тумана (более 1 года);

- возможность гальванической обработки деталей после сварки (анодное и химическое оксидирование, фосфатирование, кадмирование), что является недопустимым при других методах защиты;

- повышение вибрационной прочности сварных конструкций в 4-5 раз по сравнению с клеесварными конструкциями или незащищённым металлом.

### **Заключение**

Для удовлетворения потребностей авиационной и других отраслей промышленности одновременно с разработкой рецептур отрабатывается технология изготовления новых лакокрасочных материалов, опытно-промышленная технология изготовления которых осваивается на технологическом участке, оснащённом современным диспергирующим оборудованием. За последние годы на участке изготовлены десятки тонн эпоксидных, фторопластовых и кремнеорганических лакокрасочных материалов для различных предприятий для потребностей предприятий отрасли. При этом исследования и сдача продукции на соответствие требованиям ТУ проводятся на современном исследовательском и испытательном оборудовании в соответствии с требованиями ГОСТов и ISO.

В результате многолетней деятельности лаборатории создана научная школа по исследованию свойств, разработке рецептур, технологии изготовления и применения защитно-декоративных и функциональных лакокрасочных материалов и покрытий.

### **Литература**

1. Семенова Л.В., Малова Н.Е., Кузнецова В.А., Пожого А.А. Лакокрасочные материалы и покрытия //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 315-327.

2. Семенова Л.В., Каримова С.А., Полякова А.В. Современные комплексные системы защиты конструкций из металлических, полимерных композиционных материалов и их соединений //Новости материаловедения. Наука и техника. 2014. №3. С.1-9.
3. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Лебедева Т.А., Малова Н.Е. Развитие авиационных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №5. С. 49-54.
4. Лакокрасочные покрытия. История авиационного материаловедения: ВИАМ – 75 лет поиска, творчества, открытий /Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука. 2007. С. 326.
6. Полимерная композиция для покрытий; пат. 2333925 Рос. Федерация. №22007117556/04; заявл. 11.05.07; опубл. 20.09.08 Бюл. №26
7. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения - основа инноваций, техноло-гического лидерства и национальной безопасности России. // Интеллект и тех-нологии, 2016. № 2 (14). С. 16-21.
- 8 Кузнецова В.А., Кондрашов Э.К., Семенова Л.В., Кузнецов Г.В. О влиянии формы частиц оксида цинка на эксплуатационные свойства полимерных покрытий //Материаловедение. 2012. № 12. С. 12-14.
9. Кондрашов Э.К., Бейдер Э.Я., Владимирский В.Н. Эрозионностойкие лакокрасочные покрытия. М.: Химия, 1989. 135 с.
10. Кузнецова В.А., Кондрашов Э.К., Владимирский В.Н., Кузнецов Г.В. Дисперсно-армированные эрозионностойкие покрытия // Авиационные материалы и технологии. 2003. Вып.: Лакокрасочные материалы и покрытия. С. 53–56.
11. Кузнецова В.А., Кузнецов Г.В., Шаповалов Г.Г. Исследование влияния молекулярной массы эпоксидной смолы на адгезию, физико-механические свойства и эрозионную стойкость // Труды ВИАМ: электрон. научн.-технич. журн., 2014. № 8. Ст. 08 URL: //http://www/viam works.ru. (дата обращения 19.11.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-8-8-8/

12. Козлова А.А., Кондрашов Э.К., Барботько С.Л., Веренинова Н.П. Теплоотражающее покрытие для защиты надувных конструкций от воздействия теплового потока // Труды ВИАМ. 2018. №4 (64). С. 75-83.

13. Кузнецова В.А., Кузнецов Г.В. Тенденции развития в области топливостойких лакокрасочных покрытий для защиты топливных кессонов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. научн.-техн. журн., 2014. № 11. Ст. 07. URL: [//http://www/viam-works.ru](http://www/viam-works.ru). (дата обращения 12.10.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-11-8-8

14. Жиликов В.П., Каримова С.А., Лешко С.С., Чесноков Д.В. Исследование динамики коррозии алюминиевых сплавов при испытании в камере солевого тумана (КСТ) // Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 18-22.

15. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии //Авиационные материалы и технологии. 2015. №2. С. 76-87.

УДК 667.657

**Системы лакокрасочных покрытий для внешней окраски изделий  
авиационной техники**

Меркулова Ю.И.<sup>1</sup>, к.т.н.

[yuliya-merkulova@inbox.ru](mailto:yuliya-merkulova@inbox.ru)

<sup>1</sup>ФГУП «ВИАМ» Федеральное государственное унитарное предприятие  
«Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный  
научный центр Российской Федерации (ФГУП ВИАМ)

***Аннотация:***

Исследованы свойства систем лакокрасочных покрытий (ЛКП) на основе фторполиуретановой эмали ВЭ- 69 в сравнении с отечественной эмалью УР-1161 и импортным аналогом С21/100 фирмы Акзонобель после факторов старения. Установлено, что после воздействия факторов старения система лакокрасочных покрытий на основе эмали ВЭ-69 обладают высокой стойкостью к действию агрессивных жидкостей, к УФ излучению, высокими адгезионными, физико-механическими и декоративными свойствами.

***Ключевые слова:***

фторполиуретановая эмаль, атмосферостойкость, системы ЛКП

## **Введение**

Поверхность деталей из металлических сплавов и ПКМ подвергается сложному воздействию многих факторов. Среди них: широкий диапазон температурных перепадов, интенсивная солнечная радиация, повышенная доля ультрафиолета, эрозионный износ, неизбежное воздействие при эксплуатации горюче-смазочных веществ и других агрессивных жидкостей [1 - 3]. При этом ЛКП несёт в себе также декоративные функции. В настоящее время на внешней поверхности изделий авиатехники применяются различные функциональные лакокрасочные материалы [4,5]. Однако с учетом высотного УФ облучения для внешних покрытий лучше всего показывают себя ЛКМ на основе полиуретанов, отличающиеся хорошей коррозионной и светостойкостью, кроме того, они сохраняют стабильность внешнего вида эмалей, полученных на их основе [6]. Одной из разновидностью полиуретанов являются фторполиуретаны, обеспечивающие получение покрытий с лучшей влагостойкостью, а следовательно и антикоррозионной защитой, благодаря наличию атомов фтора в структуре полимера.

## **Основная часть**

Использование созданного на протяжении нескольких десятилетий научно-технического задела по разработке ЛКМ и развития химической отрасли РФ позволило разработать ФГУП «ВИАМ» атмосферостойкую фторполиуретановую эмаль ВЭ-69 на основе фторированных полиолов с отвердителем изоцианатного типа [7].

Стоит отметить, что комплексная система антикоррозионной защиты с применением эмали ВЭ-69 обеспечивают защиту от коррозии алюминиевых, магниевых сплавов и сталей (в течение 3600 ч в КСТ-35).

Помимо высокой атмосферостойкости фторполиуретаны отличаются от полиуретанов низким водопоглощением. Нами были проведены исследования покрытия на основе эмали ВЭ-69 в сравнении с

отечественными и импортным аналогами. Водопоглощение систем ЛКП на основе эмали ВЭ-69 составляет не более 1,5 % после выдержки в течение 30 суток (рисунок 1), что также подтверждено результатами испытаний адгезионных свойств указанной системы (рисунок 2).

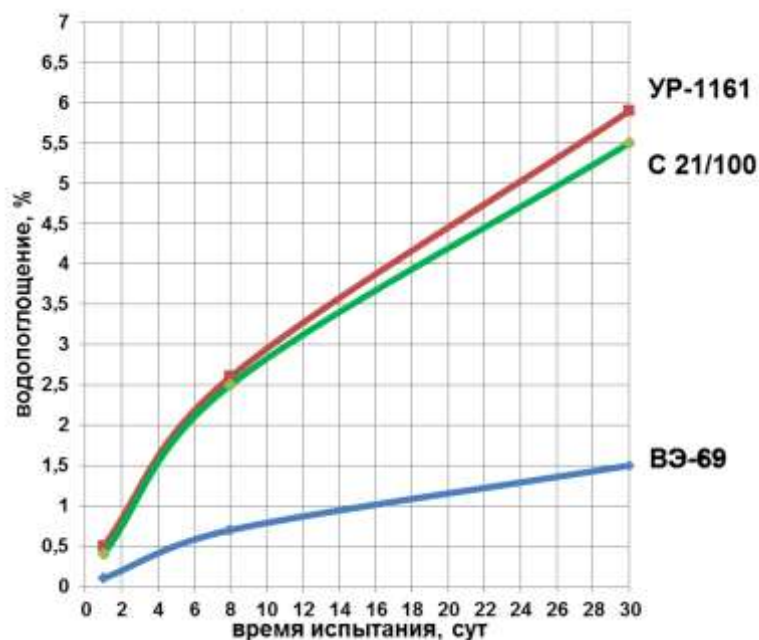


Рисунок 1 – Изменение водопоглощения систем ЛКП

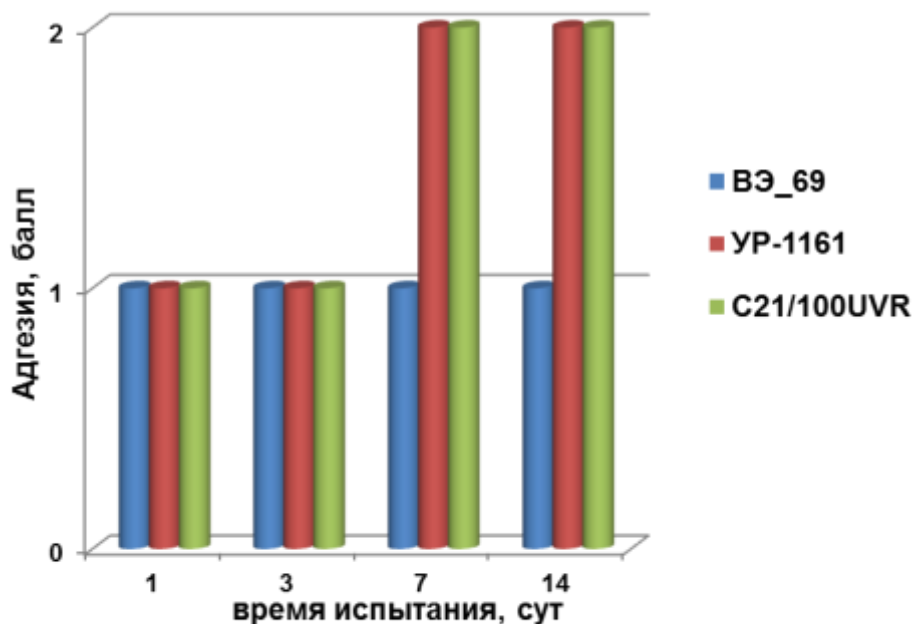


Рисунок 2 – Изменение адгезии систем ЛКП после выдержки в воде в течение 14 суток



Также были проведены исследования свойств систем покрытий после воздействия факторов старения, а именно стойкость покрытий в условиях высокой влажности. Результаты испытаний представлены на слайде. После 500 ч выдержки в условиях повышенной влажности внешний вид покрытий не изменился, отсутствуют вспучивания и другие повреждения, блеск покрытий на основе эмалей ВЭ-69 практически без изменений. При этом эластичность по эриксену у покрытия на основе эмали УР-1161 падает на 38 % (рисунок 3), что связано с рыхлой структурой полимерной сетки, дающий возможность адсорбировать на своей поверхности молекулы воды.

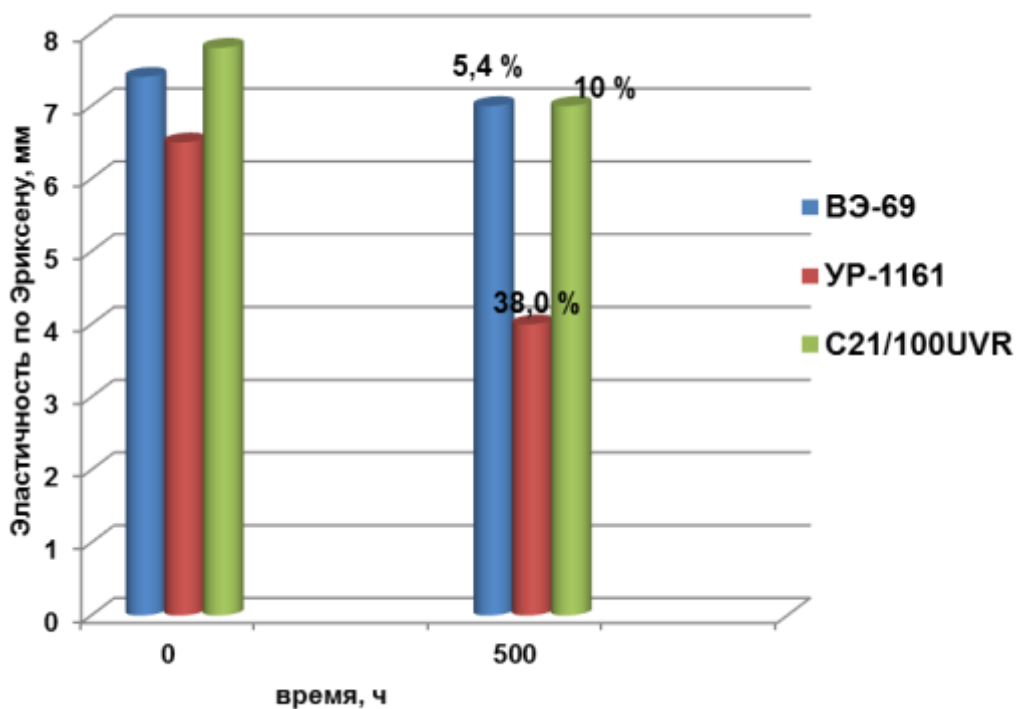


Рисунок 3 – Изменение эластичности систем ЛКП в условиях высокой влажности

Для подтверждения рабочей температуры эмали вэ-69 была исследована стойкость к циклическому воздействию высокой влажности и перепаду температур от минус 60 до 150°С по циклу ЛИ-14.

После испытания система покрытий на основе эмалей ВЭ-69 сохраняет высокую прочность при ударе, эластичность по Эриксену падает на 13 %, а

блеск на 5 %. Трещины и другие дефекты на покрытие отсутствуют (таблица 1).

Таблица 1 – Изменение декоративных и адгезионных свойств систем ЛКП

Система ЛКП	Внешний вид	Изменение блеска, %	$\Delta E$	Адгезия, балл
Эп.гр.+ВЭ-69	Ровная поверхность без трещин и дефектов	4,8	$\leq 2$	1
Эп.гр.+ УР-1161		18,6		1-2
Эп.гр. + С21/100		6,7		1-2

Изучена стойкость систем покрытий эмали ВЭ-69 к действию применяемым в настоящее время агрессивным жидкостям. Установлено, что все системы покрытый незначительно изменяют свою твердость, при этом только у покрытия на основе эмали ВЭ-69 изменение составляет менее 10 % (рисунок 4).



Рисунок 4 – Стойкость систем покрытий на основе эмали ВЭ-69 к действию минеральных и синтетических масел, гидрожидкостей и топлива

Для оценки изменения декоративных свойств изучена стойкость ЛКП к УФ излучению в аппарате искусственной погоды «АТЛАС UV CON» после выдержки в течение 1000 ч.

Установлено, что после 1000 часов испытания блеск эмали снизился не более чем на 5 % , у эмали УР-1161 блеск снизился на 27 %, у эмали

C21/100UVR на 13 % (рисунок 5). Изменение цвета покрытий – небольшое ( $\Delta E$  от 0,8 до 2,2 отн.ед.) Адгезия – высокая. Эластичность после испытаний в аппарате «Атлас» снизилась в зависимости от используемой системы, что коррелирует с результатами по испытаниям в условиях высокой влажности и перепадов температур.

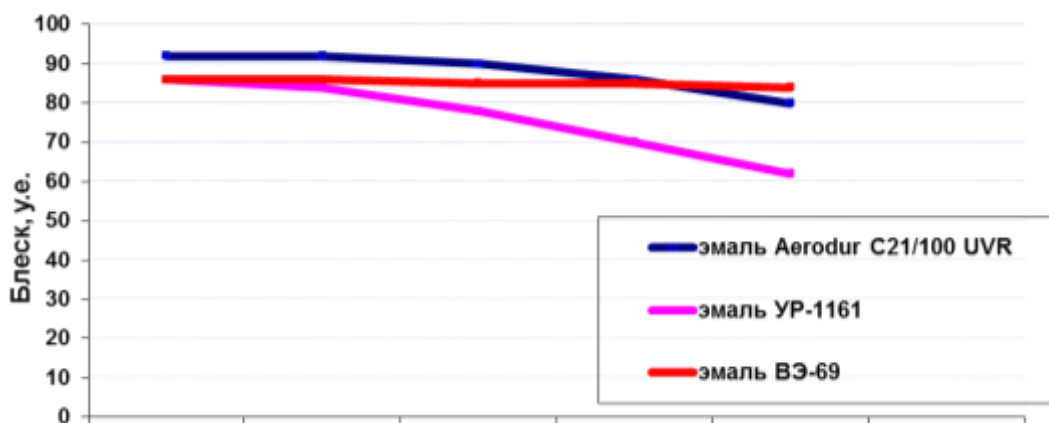


Рисунок 5 – Изменение блеска покрытия после выдержки в течение 1000 ч в аппарате искусственной погоды «Атлас UVCON»

По результатам комплексных исследований установлено, что после воздействия факторов старения система лакокрасочных покрытий на основе эмали ВЭ-69 обладают высокой стойкостью к действию агрессивных жидкостей, к УФ излучению, высокими адгезионными, физико-механическими и декоративными свойствами.

### **Выводы**

1) Исследованы свойства систем покрытий на основе фторполиуретановой эмали ВЭ-69 в сравнении с применяющимися покрытиями на основе полиуретановых материалов отечественного и импортного производства в исходном состоянии и после воздействия факторов эксплуатации.

2) Системы покрытий на основе эмали ВЭ-69 в 1,2 раза превосходят аналоги - серийно применяемые для окраски авиационной техники полиуретановые эмали УР-1161 и Aerodur C21/100UVR

(Голландия) по стойкости к царапанию после воздействия агрессивных факторов (1400 г вместо 1200 г), по атмосферостойкости (потеря блеска 5 % вместо 12-25 %), являются более грибостойкими (балл 1-2 вместо 3).

#### Литература

1. Семенова Л.В., Каримова С.А., Полякова А.В. Современные комплексные системы защиты конструкций из металлических, полимерных композиционных материалов и их соединений //Новости материаловедения. Наука и техника. 2014. №3. С.1-9.
2. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии //Авиационные материалы и технологии. 2015. №2. С. 76-87.
3. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Лебедева Т.А., Малова Н.Е. Развитие авиационных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №5. С. 49-54.
4. Семенова Л.В., Малова Н.Е., Кузнецова В.А., Пожога А.А. Лакокрасочные материалы и покрытия //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 315-327.
5. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения - основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России. // Интеллект и технологии, 2016. № 2 (14). С. 16-21.
6. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Лебедева Т.А. Основные направления повышения эксплуатационных, технологических и экологических характеристик лакокрасочных покрытий для авиационной техники // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV, №1. С. 96-102.
7. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Лебедева Т.А., Малова Н.Е. Развитие авиационных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №5. С. 49-54.

УДК 541.64: 678.8

**Исследование сохраняемости свойств лакокрасочных покрытий авиационного назначения при воздействии климатических факторов в атмосферных условиях**

Андреева Н.П.<sup>1</sup>, к.х.н.; Скирта А.А.<sup>1</sup>; Николаев Е.В.<sup>1</sup>, к.т.н.

[admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru), [andreevanp@viam.ru](mailto:andreevanp@viam.ru)

<sup>1</sup>ФГУП «ВИАМ» Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП ВИАМ)

***Аннотация:***

В работе приведены результаты натурных климатических испытаний в различных зонах тропического и умеренного климатов лакокрасочных покрытий, широко применяющихся для окраски воздушного транспорта. Проведена оценка результатов сохраняемости декоративных, защитных и физико-механических свойств, рассмотренных материалов, в зависимости от места расположения экспозиции.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 18.2 «Развитие методов климатических испытаний и инструментальных методов исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

***Ключевые слова:***

натурные климатические испытания, лакокрасочные покрытия, старение покрытий, воздушный транспорт

## **Вводная часть**

С появлением сложной техники ещё в начале прошлого века появилась необходимость предварительного её тестирования на соответствие качеству и оценки стойкости в определенных условиях. Это положило начало развитию нового направления в области материаловедения - климатических исследований. [1]

Определение стойкости материалов к воздействию внешних факторов, в том числе климатических, и сроков службы материалов и изделий, конструкций из них является неотъемлемой частью процесса разработки любого материала.

Так, например, чтобы обеспечить полную безопасность эксплуатации оборудования, разнообразные детали и узлы обязаны были выдерживать определенные нагрузки или неблагоприятные воздействия. И для того, чтобы протестировать безопасность использования такого оборудования и, соответственно, сохраняемость свойств материалов, необходимо смоделировать условия, в которых оно будет эксплуатироваться или находиться. Для материалов важным является не только воспроизведение условий хранения или эксплуатации, но и сохранения механизма их старения.

Современные климатические камеры отличаются большими техническими возможностями по выбору режимов испытаний, автоматическим управлением и контролем режимов испытаний. Это позволяет подобрать оборудование, которое подходит под конкретные задачи испытаний. При этом основная проблема ускоренных испытаний, которая заключается в сложности воспроизведения всей совокупности воздействующих климатических факторов в естественных условиях и механизма старения материалов, в настоящее время сохраняется. Трудности создания надежных ускоренных лабораторных методов испытания покрытий объясняются отсутствием информации о форме взаимосвязи как между

климатическими факторами в природных условиях, так и между отдельными видами разрушений покрытий, вызванных этими факторами. Кроме того, применение современных материалов с высокими эксплуатационными свойствами, значительно повысило требования к ускоренным лабораторным испытаниям с точки зрения надежности результатов оценки свойств материалов.

Климат Российской Федерации требует от материалов сохранения свойств при воздействии внешних факторов в широком диапазоне климатов: от субтропического до умеренно-холодного и холодного арктического [2]. Каждый климат характеризуется своими особенностями, которые на одни материалы оказывают решающее значение, так, например, стойкость к изменению температуры среды (суточные и сезонные перепады температур) в значительной мере определяют стойкость лакокрасочных материалов в условиях холодного и умеренного климатов. А другие материалы, такие как полимерные композиционные, в большей степени теряют прочностные свойства под влиянием повышенной влажности при повышенной температуре.

Наиболее важным показателем при разработке, например, нового воздушного судна является назначенный ресурс и непосредственно связанный с ним назначенный срок службы, определяемый как календарная продолжительность эксплуатации объекта до его списания и измеряемый в единицах календарного времени [3].

Время эксплуатации технического объекта в общем случае включает не только время его полезного функционирования, но и перерывы, в течение которых суммарная наработка возрастает. Между тем в эти перерывы объект подвергается воздействиям окружающей среды, нагрузкам, возникающим при транспортировании и т.д. Кроме того, во время перерывов в полезном функционировании свойства материалов могут меняться, происходит

старение материалов в результате которого, ухудшаются характеристики материалов, в том числе неметаллических.

### **Методы исследования**

Испытания на старение при воздействии естественных климатических факторов проводили в соответствии с ГОСТ 6992 и ГОСТ 9.708. Ускоренные испытания ЛКП на воздействие УФ-излучения проводили по СТО 1-595-15-379 и ГОСТ 9.401.

Блеск ЛКП определяли в соответствии с ГОСТ Р 52663 (ИСО 2813). Цветовые характеристики покрытий оценивали в соответствии с ГОСТ Р 52662 (ИСО 7724-2). Оценка изменений декоративных и защитных свойств ЛКП в результате климатического старения проводилась в соответствии с ГОСТ 9.407. Оценка физико-механических характеристик ЛКП после экспозиции проводилась в соответствии с нормативной документацией на материал.

### **Экспериментальная часть**

Важность определения сроков службы материалов не вызывает сомнений [4-10], наиболее надежным способом определения стойкости материалов к воздействию климатических факторов остается на сегодняшний день испытание в естественных условиях. ФГУП «ВИАМ» постоянно расширяет спектр натуральных климатических испытаний для экспозиции перспективных и типовых материалов (таблица 1), что является необходимостью при получении объективных данных по вопросам стойкости материалов к различным климатическим условиям на начальном этапе и дает понимание стабильности материала в период длительного старения.

В таблице 1 приведены основные метеорологические данные климатических зон натурной экспозиции материалов, где проводится экспозиция образцов материалов ФГУП «ВИАМ».



Таблица 1 - Метеоданные климатических станций

№ п/п	Параметры атмосферы	T min, °C	T max, °C	T ср, °C	Относительная влажность, %	Q, МДж/м <sup>2</sup>	Осадки, мм	Переходы через 0 °C, N
1	Аризона (США)	12	39	26	35	8004	186	0
2	Флорида (США)	13,3	32	25	70	6588	1420	0
3	Дам Бай (Вьетнам)	23	30	25	82	6393	1678	0
4	МЦКИ (Москва)	-30,7	36	7,8	71,3	3954	453	46,1
5	ГЦКИ (Геленджик)	-10,5	36,2	15,1	74	5089	652,4	53
6	Сочи	-5,6	36,0	14,9	77,2	5111	1518	11,8
7	Якутск	-52	38,4	-7,7	67,9	3790	253	54,4

В таблице 1 видно, что условия экспозиции образцов материалов значительно различаются по температуре, влажности, количеству осадков, переходов температуры через ноль и суммарному количеству солнечного излучения. Представленные в работе результаты климатических испытаний в естественных условиях (рисунок 1-3) показывают насколько стойкость материалов, сохранение их декоративных характеристик и прочностных

свойств зависит от условий экспозиции, а впоследствии от климатических условий эксплуатации и хранения.

Лакокрасочное покрытие на металлических конструкциях, и конструкциях из ПКМ помимо декоративной функции (сохранение цвета, блеска, снижение грязеудержания, отсутствие меления) способствует снижению скорости деградации материала конструкции, тем самым увеличивает срок службы материала конструкции и повышает ресурс самой конструкции.

На рисунке 1 представлены результаты оценки изменений декоративных свойств (блеска, цвета) покрытия эмали АС-1115 в процессе экспозиции образцов на климатических станциях в различных климатических зонах. Наибольшие изменения цветовых характеристик и падения глянца покрытия до 80% наблюдается на образцах покрытий в условиях тропического климата, как и следовало ожидать. Это говорит о недостаточной стойкости покрытия к условиям повышенного солнечного излучения тропического климата, и ставит вопрос о целесообразности применения такого материала для окраски технических устройств эксплуатирующихся в условиях тропического климата, так как потеря декоративных свойств влечет за собой снижение защиты конструкционного материала.

На рисунке 2 и 3 представлены результаты оценки изменений покрытия акрил-уретановой эмали АК-1206 и фторполиуретановой эмали ВЭ-69 в процессе экспозиции в тех же климатических условиях.

Снижение исходного значения блеска не более чем на 35% и изменений цветового различия ( $\Delta E$ ) максимум на 2-2.5 усл. ед. показывает высокую стойкость материалов не только в условиях климатических зон Российской Федерации, но предполагает возможность активного применения данных материалов для защиты и декоративной отделки изделий эксплуатирующихся в зонах тропического климата.

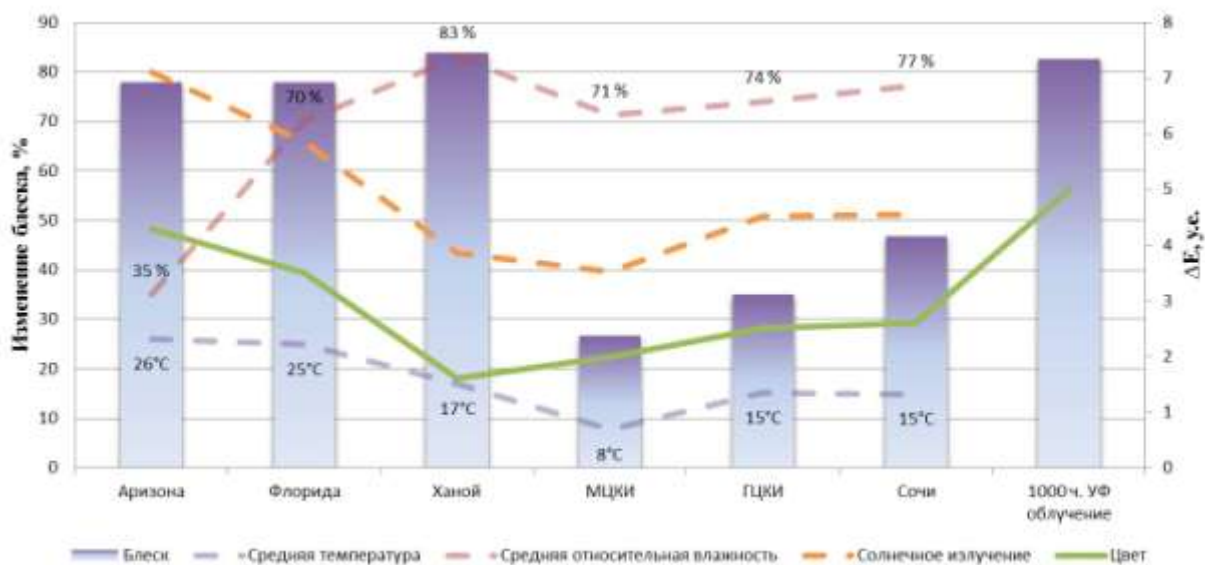


Рисунок 1 – Результаты оценки свойств покрытия эмали АС-1115 после климатических испытаний

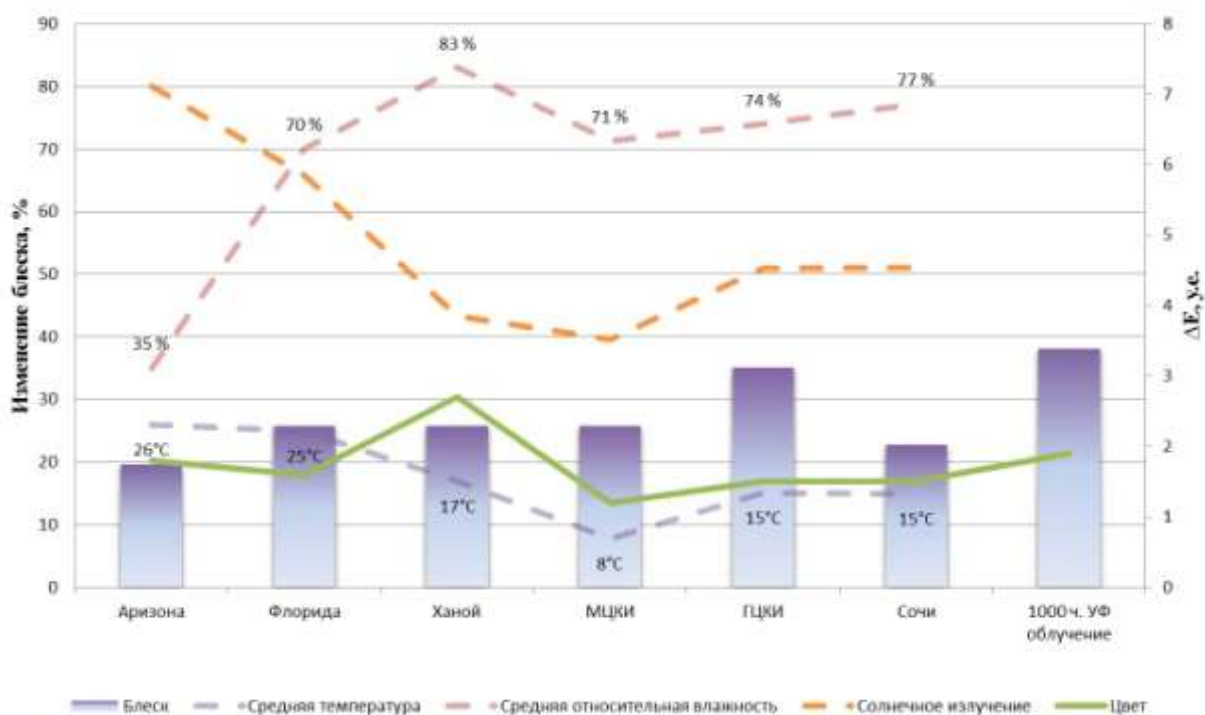


Рисунок 2 – Результаты оценки свойств покрытия эмали АК-1206 после климатических испытаний

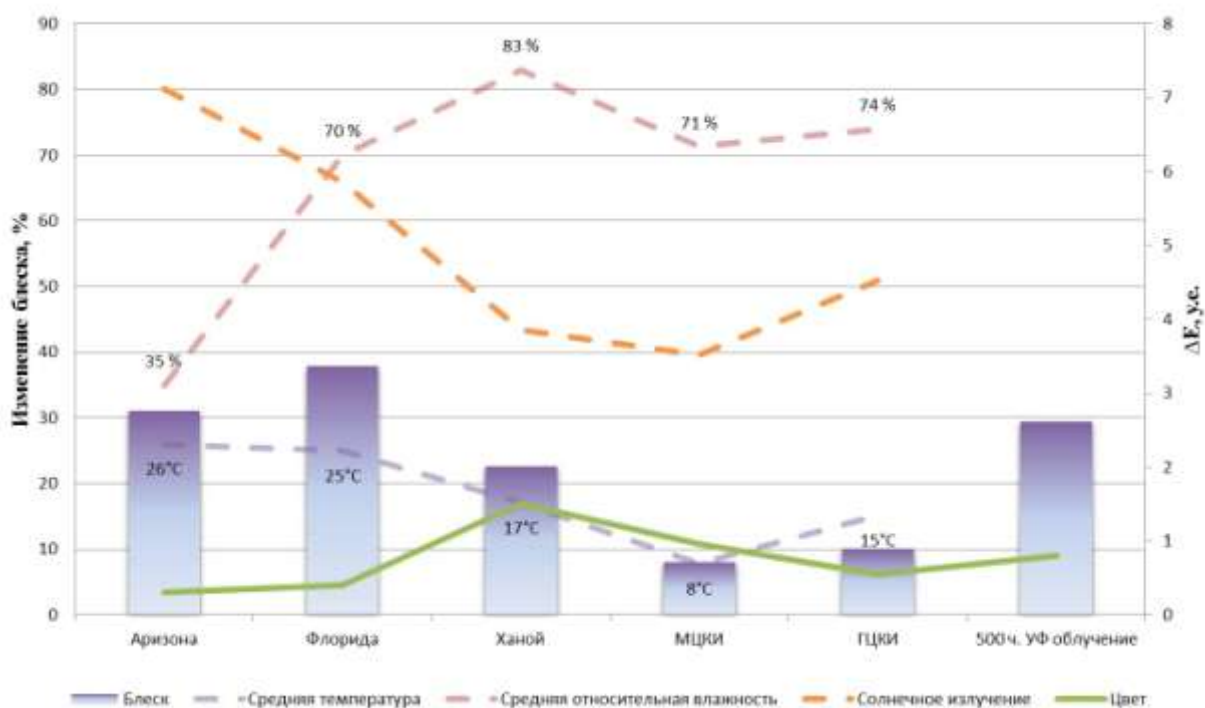


Рисунок 3 – Результаты оценки свойств покрытия эмали ВЭ-69 после климатических испытаний

Сравнение результатов натуральных климатических испытаний и лабораторных испытаний на стойкость к воздействию солнечного излучения показало, что характер изменения декоративных свойств в условиях тропического климата, можно в первом приближении воспроизвести в лабораторных условиях при воздействии УФ-облучения в течение от 500 до 1000 часов. При этом замечено, что для фторполиуретановой эмали данные лабораторные испытания не отражают объективную картину изменений свойств, которые происходят в естественных условиях экспозиции, что требует доработки лабораторной методики испытаний.

Необходимо отметить, что физико-механические характеристики экспонируемых покрытий, в том числе адгезионные свойства, за прошедший период экспозиции в рассмотренных климатических зонах остались без изменений.

## **Выводы**

В данной работе приведены результаты непродолжительных климатических испытаний в естественных условиях климатических станции – не более 2-3 лет. Например, прогнозируемый срок службы покрытия эмали на фторуретановой основе не менее 15 лет

Таким образом, климатические испытания в целом, и натурные и ускоренные, остаются основным способом получения результатов по стойкости материалов к воздействию климатических факторов и определению их сроков службы.

Для назначения сроков службы покрытий применяемых для окраски воздушного транспорта требуются дополнительные испытания по имитации воздействий при полетных циклах.

Требование времени к развитию прогнозирования сроков службы материалов на основании результатов ускоренных испытаний возможно только в случае подробнейшего изучения результатов климатических испытаний в естественных условиях.

Исследование материалов в процессе климатических испытаний должно проводиться всесторонне с использованием современных методов, не только внешнего вида и физико-механических свойств, но и оценки структурных и физико-химических изменений.

## **Литература**

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1. С. 3–33.

2. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520-530.

3. ГОСТ 27.002-2015. Надежность в технике. Термины и определения.

4. Лакокрасочные покрытия / В кн. История авиационного материаловедения. ВИАМ - 80 лет: годы и люди /Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ. 2012. С.319-329.

5. Андреева Н.П., Новикова Т.А., Семенова Л.В., Николаев Е.В. Влияние климатических факторов на эксплуатационные свойства лакокрасочных покрытий, предназначенных для защиты внешней поверхности самолетов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2014. №10. С. 32-35.

6. Андреева Н.П., Павлов М.Р., Николаев Е.В., Славин А.В. Влияние климатических факторов тропического и умеренного климата на свойства лакокрасочных покрытий на уретановой основе // Лакокрасочные материалы и их применение. 2018. №4. С. 24-28.

7. Карякина М.И. Физико-химические основы процессов формирования и старения покрытий. М.: Химия.1980. 216 с.

8. Николаев Е.В., Барботько С.Л., Андреева Н.П., Павлов М.Р. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 2 «Обоснование выбора режимов и проведение теплового старения полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы» //Труды ВИАМ. 2016. №1. Ст. 10 (viam-works.ru)

9. Павлов М.Р., Николаев Е.В., Андреева Н.П., Барботько С.Л. К вопросу о методике оценки стойкости полимерных материалов к воздействию солнечного излучения (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №7. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-7-11-11.

10. Павлов Н.Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. М.: Химия. 1982. 224 с.

УДК 667.637.2

## **Применение электрохимического экспресс-метода для оценки защитных свойств лакокрасочных покрытий при их разработке**

Кутырев А.Е.<sup>1</sup>, к.х.н.; Козлова А.А.<sup>1</sup>

*<sup>1</sup>ФГУП «ВИАМ» Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП ВИАМ)*

### ***Аннотация:***

В работе показана необходимость применения метода импедансной спектроскопии, который позволяет заранее определить наиболее оптимальные покрытия с точки зрения их защитных свойств перед проведением длительных испытаний на климатическое воздействие, что позволяет уменьшить время и трудоемкость процесса разработки покрытий. Метод импедансной спектроскопии также может быть применен для контроля защитных свойств лакокрасочных покрытий при натуральных испытаниях, поскольку относится к неразрушающим методам.

### ***Ключевые слова:***

лакокрасочные атмосферостойкие покрытия, ускоренные испытания, метод импедансной спектроскопии

## Введение

Современные условия эксплуатации изделий и конструкции из металлических материалов требуют разработку новых лакокрасочных покрытий (ЛКП), обладающих высокими защитными свойствами. В частности, срок службы атмосферостойких ЛКП должен достигать 30 лет [1]. При разработке подобных покрытий первостепенное значение имеют испытания [2-4], в первую очередь ускоренные.

Для оценки свойств ЛКП проводят сначала испытания ЛКМ:

- Определение доли нелетучих веществ (ГОСТ 31939-2012)
- Определение условной вязкости (ГОСТ 8420-74)
- Определение степени перетира (дисперсности) (ГОСТ 31973-2013)
- Жизнеспособность (ГОСТ 27271-2014).

После чего проводят испытания ЛКП, первоначально исходные свойства:

- Определение времени высыхания (ГОСТ 19007-73)
- Блеск (ГОСТ 896-69, ГОСТ 31975-2013)\*
- Адгезия (ГОСТ 3149-2014)
- Прочность пленки при изгибе (ГОСТ 6806-73)
- Стойкость к царапанию (ИСО 1518-1:2001)
- Грибостойкость (по ГОСТ 9.048-89, гост 9.049-91)

В дальнейшем проводят испытания ЛКП на внешние воздействующие факторы (климатические):

- Ускоренные испытания на стойкость к воздействию климатических факторов (ГОСТ 9.401 )
- Стойкость к статическому воздействию жидкостей (ГОСТ 9.403 )
- Тропикостойкость (по СТП 1-595-20-100-2002)
- Циклические термовлажностные испытания ЛИ-14 (ММ 1.595-15-133-2002)



После указанных испытаний исследуют свойства ЛКП: адгезия, внешний вид, блеск, цветовое различие, меление, а также механические свойства – прочность пленки при изгибе или стойкость к царапанию. При этом окончательный ответ о применимости той или иной системы ЛКП должны давать натурные испытания по ГОСТ 9.909-86 [5].

Естественно, данный перечень не полный, к примеру здесь не отражены к примеру, ускоренные испытания на стойкость к воздействию нефтепродуктов (ГОСТ 9.409-88), а также ряд других испытаний. Основное свойство ЛКП, предназначенных для изделий, эксплуатирующихся в атмосферных условиях – это защитные свойства, а также способность сохранять декоративные свойства под воздействием климатических факторов. Определение данных свойств ЛКП проводят, осуществляя воздействие климатических факторов. Основным методом испытаний атмосферостойких покрытий представлен в ГОСТ 9.401-98.

При использовании ГОСТ 9.401-91 необходимо провести предварительные испытания в КСТ образцов с надрезом в течении минимум 240 часов. Далее необходимо провести испытания по основным методам согласно климатическому исполнению изделия по ГОСТ 15150-69. В авиации применяются изделия общеклиматического «О» и всеклиматического «В» исполнения. Согласно ГОСТ 9.401-98 для исполнения «О» применяются методы 8 и 10, а для исполнения «В» – 18 и 20. В таблице 1 представлены операции согласно методам 8 и 10 (для методов 18 и 20 используется такая же схема).

Таблица 1 – Схема проведения испытаний ЛКП по ГОСТ 9.401-91 по методам 8 и 10 (общеклиматическое исполнение) с указанием продолжительности испытаний

№	Операция	время
<b>Метод 8 (18)</b>		
1	Камера влаги (КВ); $T=(55 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ ; $RH = (97 \pm 3) \%$	9 ч
2	Газовая камера; $\text{SO}_2 (5 \pm 1) \text{ мг/м}^3$ , $T= (40 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ ; $RH = (97 \pm 3) \%$	2 ч
3	Камера холода; $T= \text{минус } (60 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$	3 ч
4	Аппарат искусственной погоды, режим 4-16	10 ч
5	Комнатные условия	2 ч
Количество циклов		20
<b>Итого</b>		> 20 суток
<b>Метод 10 (20)</b>		
1	Камера солевого тумана; 50 г/л NaCl + 10 г/л Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ; $T = (35 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$	4 ч
2	Камера солнечной радиации; $q=(1125 \pm 140) \text{ Вт/м}^2$ ; $T = (55 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$	16 ч
3	Камера влаги (КВ); $T=(55 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ ; $RH = (97 \pm 3) \%$	16 ч
4	Камера влаги (КВ); $T=(45 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ ; $RH = (97 \pm 3) \%$	38 ч
5	Камера солевого тумана; 50 г/л NaCl; $T= (35 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$	4 ч
6	Камера влаги (КВ); $T=(60 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ ; $RH < 50 \%$	2 ч
7	Камера влаги (КВ); $T=(55 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ ; $RH = (97 \pm 3) \%$	8 ч
8	Камера холода; $T= \text{минус } (40 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$	6 ч
9	Комнатные условия	2 ч
Количество циклов		4
<b>Итого</b>		> 16 суток

С учетом данных, предоставленных в таблице 1 можно заключить, что данные испытания достаточно трудоемкие, а общая продолжительность испытаний с учетом предварительных составит больше 46 суток. При разработке покрытия необходимо применение экспресс метода для изучения защитных свойств покрытий.

Для определения защитных свойств ЛКП широко применяются электрохимические методы [6, 7], в последнее время получил большое распространение метод импедансной спектроскопии (EIS) [8-11].

Метод заключается в наложении на металлический образец с ЛКП, находящийся в растворе электролита переменного тока различной частоты и измерения импеданса системы. Результаты метода используются для построения эквивалентной электрической схемы (ЭЭС), состоящей из электротехнических элементов – сопротивления ( $R$ ), емкости ( $C$ ) и индуктивности ( $L$ ), а также более сложных элементов: элемента с постоянной фазой  $CPE$ , импеданса Варбурга  $Ws$ , и т.д. Указанные элементы соответствуют кинетическим параметрам электрохимических реакций и физических процессов, протекающих на электроде и приграничной зоне электролита. По полученной эквивалентной схеме определяют основные процессы, контролирующие коррозию и их численные характеристики.

Хотя применение метода, заключающегося в наложении переменного тока на образцы с ЛКП известно достаточно давно, и кроме того, даже обозначено в стандартах, в частности ГОСТ 9.409-88, по-настоящему прорыв в использовании метода импедансной спектроскопии произошел с применением современного оборудования, представляющего собой потенциостат в комплекте с анализатором частотного отклика, а также программного обеспечения, позволяющего построить ЭЭС по полученной зависимости импеданса исследуемой электрохимической системы от частоты.

При этом некоторыми исследователями предпринимались попытки использования метода для оценки срока службы покрытия [12-15]. Между тем, другие исследователи [16] считают, что определение срока службы это комплексная задача и применение импедансной спектроскопии может охватить только небольшую часть этой задачи. По мнению Флойда и соавторов [17] метод импедансной спектроскопии не может оценить деградацию защитных свойств ЛКП при различных способах предварительной обработки, и дает информацию только по барьерным слоям покрытия и лишь немного по его электрохимическим свойствам. Кроме того,

отмечается большой разброс данных, получаемых методом EIS, при натуральных климатических испытаниях [16-17]. В нашей работе этот метод применяется в качестве экспресс-метода для оценки защитных свойств ЛКП.

### Методика

Образцы из алюминиевого сплава Д16Т перед нанесением неметаллических неорганических покрытий травили в горячем растворе NaOH и осветляли в растворе HNO<sub>3</sub>. Анодно-оксидные покрытия наносили в электролите, содержащем H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при плотности анодного тока 1 А/дм<sup>2</sup>. Электролит перемешивали механической мешалкой. После проведения анодного оксидирования покрытие уплотняли в растворе K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Качество покрытия оценивали по капельной пробе в соответствии с ГОСТ 9.302-88: после получения покрытия и выдержки в эксикаторе, каплю раствора наносили на поверхность образца, защитные свойства определяли продолжительностью времени до изменения цвета капли от оранжевого до зеленого. В работе использовали покрытия, прошедшие оценку по качеству покрытия.

На часть образцов наносили лакокрасочное покрытие по различным рецептурам грунтовок (Гр1÷Гр9) в один слой. Для сравнения свойств разработанных грунтовок использовали известные составы: ВГ-28 и ЭП-0215. Толщина полученных покрытий измеряли при помощи вихретокового толщинометра MiniTest 2100. Для исследования импедансным методом отбирали ЛКП с одинаковой толщиной ~25 мкм.

После нанесения покрытий на образцы проводили их исследование импедансным методом с использованием потенциостата SI 1287 и частотного анализатора SI-1260 производства компании «Solartron Analytical». Для измерения импеданса использовали электрохимическую ячейку, позволяющую исследовать образцы с большей площадью – 38 см<sup>2</sup>.

Использовали вспомогательный электрод в виде платиновой сетки. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод,

погруженный в насыщенный раствор KCl. Значения потенциала данного электрода сравнения относительно нормального водородного электрода составляет 0.201 В. Электрод сравнения оснащен капилляром Луггина. При электрохимических исследованиях капилляр Луггина подводили непосредственно к центру рабочей (непокрытой лаком) части образца (не более двух мм) с целью уменьшения омической составляющей IR.

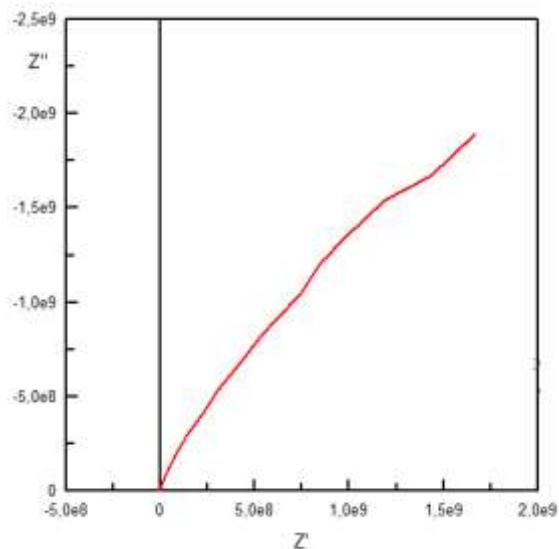
Исследования проводили в стандартном (ГОСТ 9.912) электролите 0,5 моль/дм<sup>3</sup> NaCl (3% раствор хлорида натрия), поскольку хлорид-ионы способствуют протеканию коррозионных процессов на алюминиевых сплавах. Электролит готовили на дистиллированной воде, перед проведением экспериментов ячейку и электроды промывали в водопроводной воде, затем ополаскивали в дистиллированной воде два раза.

Измерение импеданса покрытия проводили при частотах от 10 кГц до 0.01 Гц. Перед поляризацией образца выдерживали его в течение часа в растворе, измеряя его потенциал коррозии. После первоначальных измерений импеданса покрытий, образцы выдерживали в растворе 3% NaCl в течение до 45 суток, периодически проводя измерение зависимости импеданса покрытия от частоты.

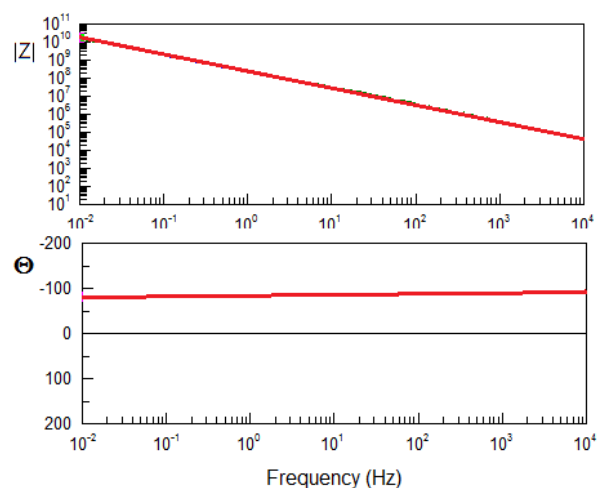
### **Результаты и обсуждения**

На рис. 1 представлена кривая зависимости импеданса от частоты, характерная для ЛКП с хорошими защитными свойствами в первоначальном состоянии (ВГ-28, ЭП-0215, Гр 5). Назовем ее «тип 1». Обычно для представления импедансного спектра, т.е. зависимости импеданса от частоты используют две диаграммы. Первая – рисунок 1(а) – зависимость реактивного  $Z''$  от активного сопротивления  $Z'$ , называемая годограф, или также диаграмма Найквиста. Данная диаграмма полезна для анализа кривых с построением ЭЭС. В частности наличие полукруга на годографе свидетельствует об ЭЭС, состоящей из цепочки элементов RC.

Поскольку на данном графике отсутствует как таковая частота, при которой получен то или иное значение импеданса, то используется и второе изображение импедансного спектра – рисунок (б) – диаграмма Боде, представляющая собой два графика: 1) зависимость модуля импеданса  $|Z|$  от частоты, и зависимость фазового угла  $\Theta$  от частоты.



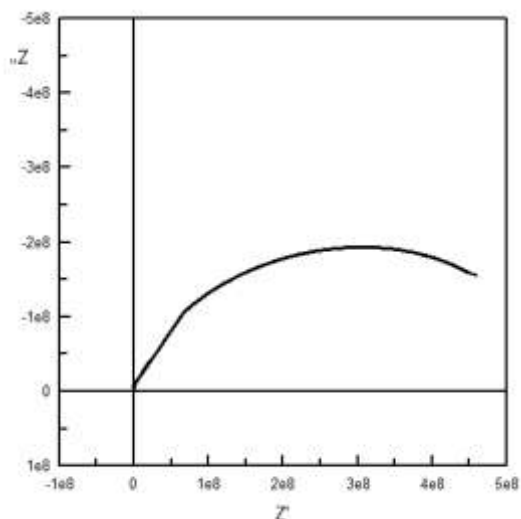
(а)



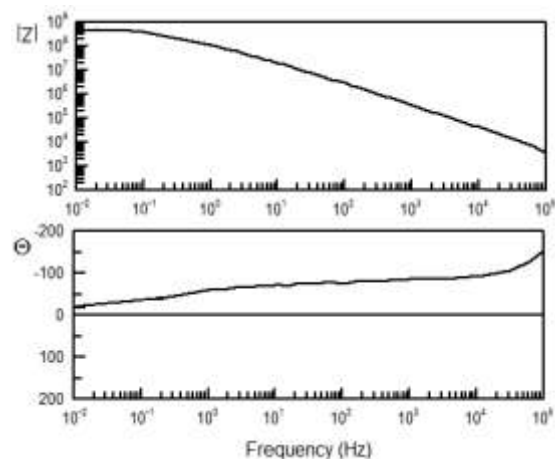
(б)

Рисунок 1 – Типичная кривая (тип 1) зависимости импеданса исследуемых покрытий с хорошими защитными свойствами в растворе 3% NaCl в первоначальном состоянии в виде годографа (а) и диаграммы Боде (б) на примере ВГ-28

Для покрытий с меньшими защитными свойствами (Гр1, Гр2, Гр3, Гр4, Гр6, Гр7) наблюдаем несколько другую зависимость импеданса от частоты (рисунок 2). Как видно из рисунка, наблюдается изгиб на годографе – в виде полукруга, а также сильному уменьшению фазового угла (по модулю) на частотах, меньших 10 Гц.



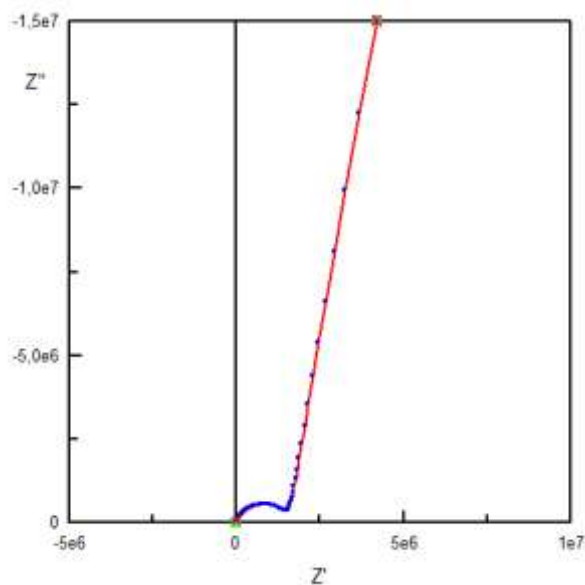
(а)



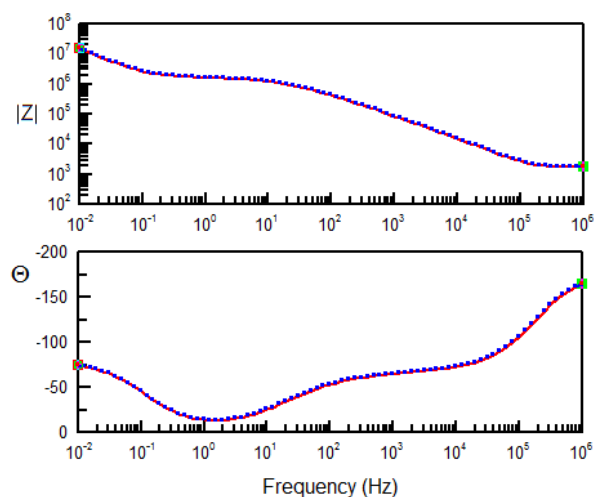
(б)

Рисунок 2 – Типичная кривая (Тип 2) зависимости импеданса исследуемых покрытий с меньшими защитными свойствами в растворе 3% NaCl в первоначальном состоянии в виде годографа (а) и диаграммы Бode (б) на примере грунтовки Гр1

Также наблюдался третий тип кривой, характерный для покрытий с наиболее худшими защитными свойствами (Гр8, Гр9), представленный на рисунке 3. Как видно из рисунка, наблюдаемая на втором типе кривых полуокружность значительно уменьшилась, а также появилась вторая часть кривой, характеризующаяся повторным увеличением модуля импеданса и фазового угла.



(а)



(б)

Рисунок 1 – Типичная кривая (тип 3) зависимости импеданса исследуемых покрытий с наиболее худшими защитными свойствами в растворе 3% NaCl в первоначальном состоянии в виде годографа (а) и диаграммы Боде (б) на примере Гр8

Величиной, обычно используемой при характеристике изоляционных свойств лакокрасочного покрытия, является величина модуля импеданса при частоте 0.1 Гц -  $|Z|_{f=0.1}$  [Ом·см<sup>2</sup>]. На рисунке 4 представлены данные по данной величине для всех исследуемых систем покрытий. Также использовали величину модуля импеданса при частоте 0.01 Гц  $|Z|_{f=0.01}$  [Ом·см<sup>2</sup>].

Как видно из графика, наибольшими величинами модуля импеданса при низких частотах обладают покрытия ВГ-28 и ЭП-0215, а также покрытие Гр5. Наиболее худшие электроизоляционные свойства у покрытий Гр8 и Гр9.



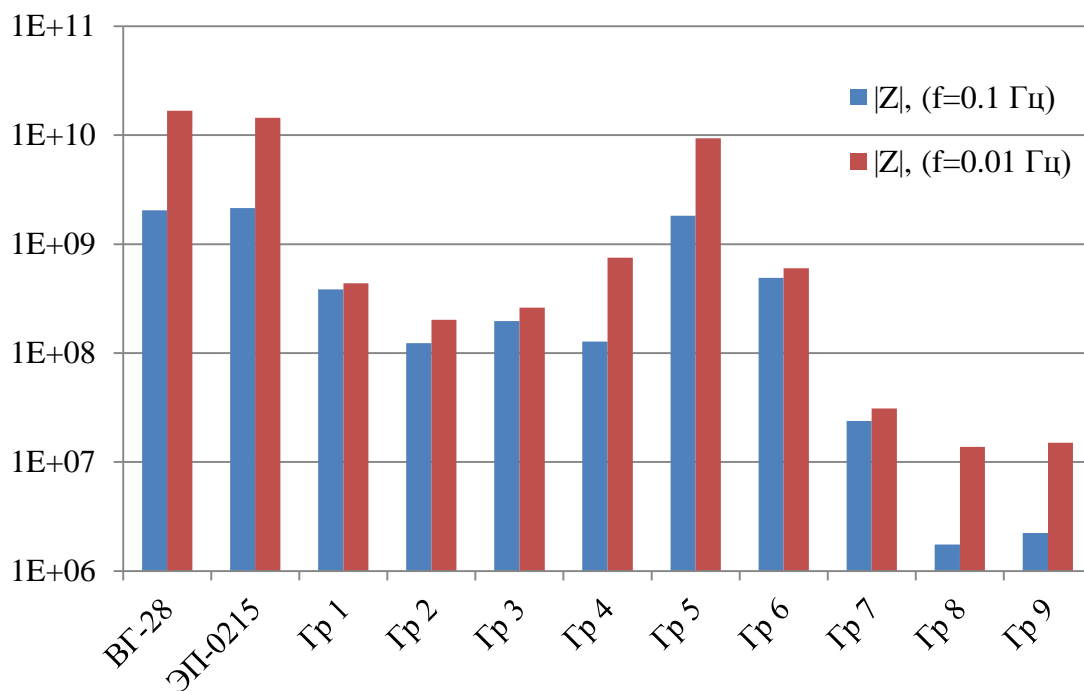


Рисунок 4 – Величины модуля импеданса при частоте 0.1 Гц в растворе 3 % NaCl после выдержки в указанном растворе в течение одного часа и толщины исследуемых покрытий

С течением времени выдержки покрытия в растворе 3 % NaCl для покрытий с хорошими защитными свойствами получаемые кривые изменялись до кривой типа 2, а для покрытий с меньшими защитными свойствами изменились на кривые тип 3 (таблица 1)

Таблица 1. Время перехода типа импедансных кривых к кривым по типу 3 (рисунок 3) при их выдержке в растворе 3% NaCl

Покрытие	Время перехода кривой к типу № 3
ВГ-28	более 45 суток
ЭП-0215	более 45 суток
Gr 1	менее 1 суток
Gr 2	менее 1 суток
Gr 3	менее 1 суток
Gr 4	менее 6 суток
Gr 5	более 45 суток
Gr 6	менее 1 суток
Gr 7	менее 1 часа
Gr 8	менее 1 часа
Gr 9	менее 1 часа

Также были проведены испытания покрытия Гр5, нанесенную на анодированное покрытие плохого качества. При этом испытания на адгезию методом решетчатых надрезов согласно ГОСТ показали, что для обоих типов покрытий, балл адгезии равен единице. На рисунке 5 представлены данные по величине  $|Z|_{0,1}$  в начальный момент и через 1 сутки выдержки в 3 % NaCl. Как видно из рисунка, уже в исходном состоянии величина  $|Z|_{0,1}$  для покрытия с плохим анодированием меньше, чем для покрытия с анодированием хорошего качества. После суток выдержки в растворе 3% NaCl разница в величинах  $|Z|_{0,1}$  становится уже очень большой – более одного порядка.

На основании полученных данных на испытания по воздействию климатических факторов были поставлены только покрытия на основе грунтовки Гр5 с анодированием хорошего качества, что снизило трудоемкость испытаний, а также заранее позволило провести испытания ЛКП с прогнозируемыми хорошими защитными свойствами.

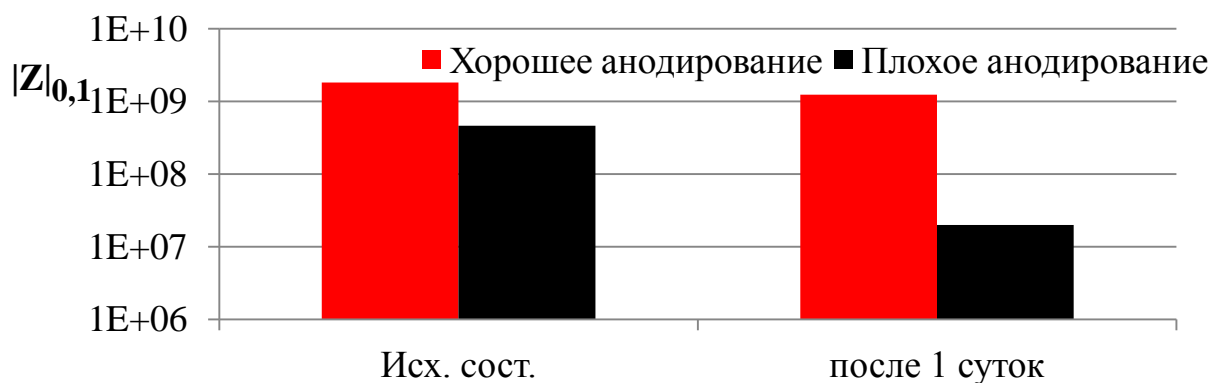
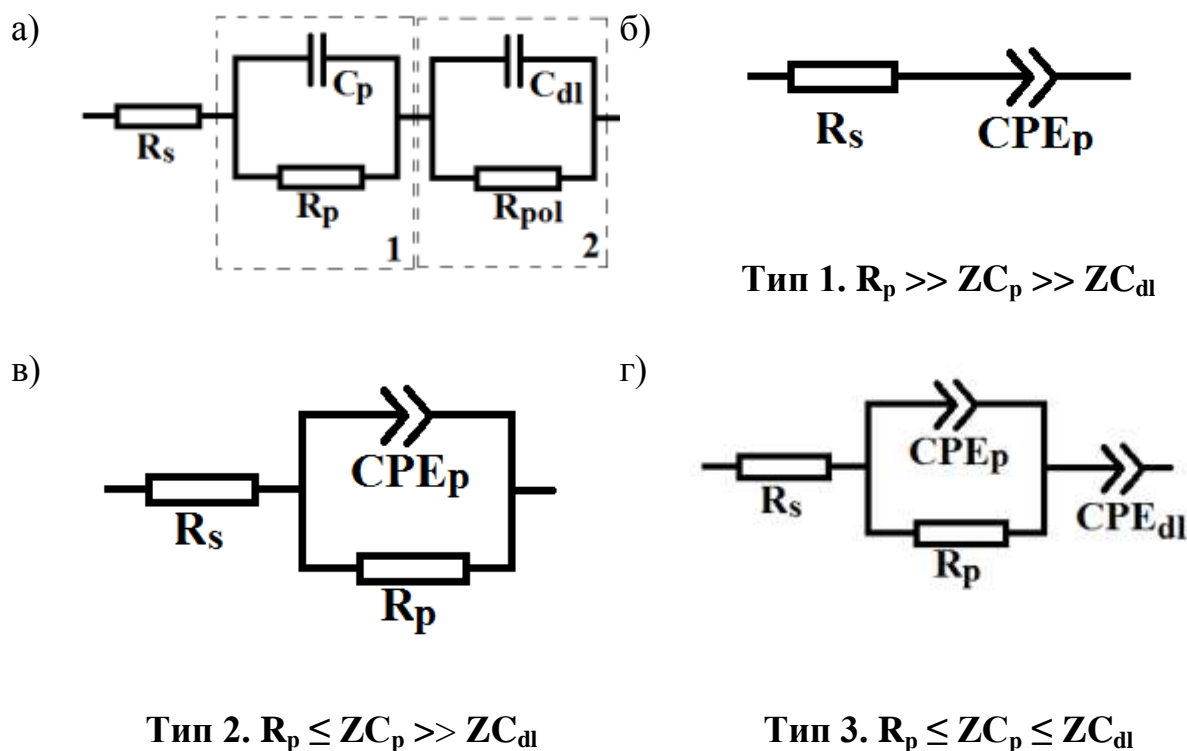


Рисунок 5 – Величина модуля импеданса для образца с Гр5 и различными вариантами анодирования в исходном состоянии и через 1 сутки выдержки в 3% NaCl

Для всех типов полученных импедансных кривых были составлены ЭЭС (рисунок 6). В основе разработки использовали ЭЭС, предложенную Кендигом [18].



$C_p$  – емкость слоя ЛКП;  $R_p$  – сопротивление в порах покрытия;  
 $C_{dl}$  – емкость границы раздела металл/ЛКП;  $R_{pol}$  – сопротивление процессу коррозии

Рисунок 6 – Эквивалентные схемы ЛКП: а) в общем виде; б) для импедансного спектра «Тип 1»; в) для импедансного спектра «Тип 2»; г) для импедансного спектра «Тип 3»

Для ЛКП характерно наличие двух цепочек RC, где первая цепь отвечает за изоляционные свойства самого покрытия, вторая за процессы, происходящие на границе раздела металл/ЛКП. В реальных случаях емкость заменяется элементом с постоянной фазой CPE вследствие неравномерности ка и толщины, так и структуры самого покрытия. , Импеданс данного элемента равен  $Z_{CPE} = A^{-1} \cdot (i \cdot 2\pi f)^{-n}$  (при  $n=1$  CPE превращается в емкость).

В исходном состоянии сопротивление в порах покрытия высокое, вследствие этого для спектра «Тип 1» данной величиной в схеме можно пренебречь. Кроме того импеданс цепи 1 (барьерные свойства) больше импеданса цепи 2, вследствие этого цепью 2 можно также пренебречь. С течением времени происходит диффузия влаги в покрытие, вследствие этого

величина сопротивления покрытия резко снижается – происходит переход к спектру «Тип 2». Цепью 2 все также можно пренебречь. Для покрытий с плохими барьерными свойствами наблюдаем спектр «Тип 2» уже практически через короткий период – 1 час, вследствие резкого снижения величины  $R_p$  за этот период времени.

При еще большем снижении барьерных свойств покрытия, когда импеданс цепи 1 становится сопоставим с импедансом цепи 2, получаем спектр «Тип 3». При этом внешне отличие покрытий не обнаруживается.

### Заключение

В результате применения экспресс-метода для оценки защитных свойств – импедансной спектроскопии, схема разработки ЛКП изменяется (рисунок 7)

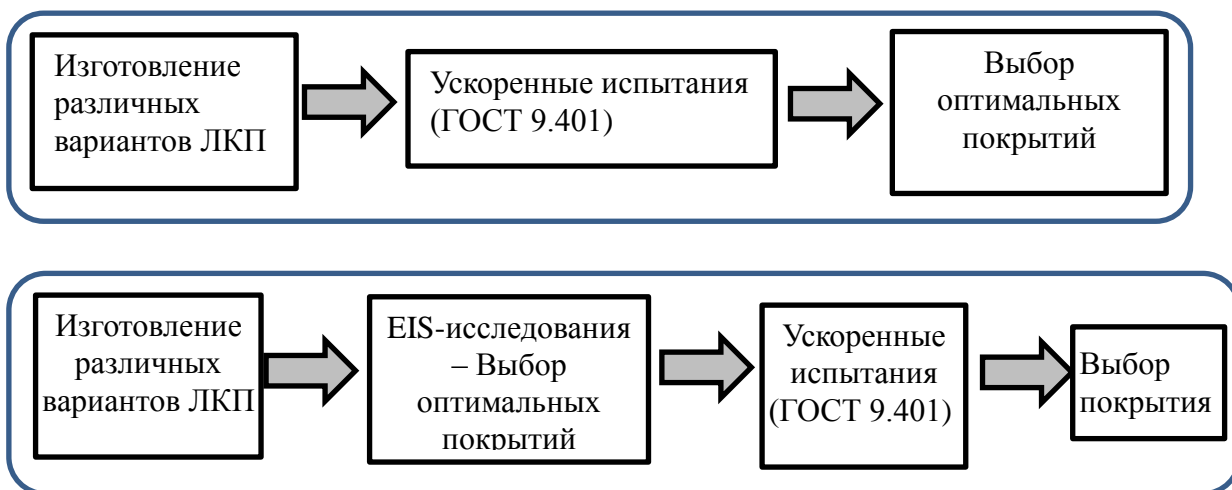


Рисунок 7 – Старая и новая (ниже) схема разработки ЛКП

Применение EIS-исследования при разработке ЛКП позволит заранее определить наиболее оптимальные покрытия с точки зрения их защитных свойств, что позволит уменьшить время и трудоемкость процесса разработки ЛКП. Кроме того метод импедансной спектроскопии может быть применен для контроля защитных свойств ЛКП при длительных испытаниях на воздействие климатических факторов (натурных испытаниях), поскольку относится к неразрушающим методам.

Особо отметим отсутствие нормативной документации по проведению исследований ЛКП методом импедансной спектроскопии, что определяет необходимость разработки соответствующей НД.

#### Литература

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.
3. Полякова А. В., Кривушина А. А., Горяшник Ю. С., Яковенко Т. В. Испытания на микробиологическую стойкость в условиях теплого и влажного климата //Труды ВИАМ. 2013. №10. Ст. 06. (viam-works.ru).
4. Хохлатова Л.Б., Колобнев Н.И., Антипов В.В., Каримова С.А., Рудаков А.Г., Оглодков М.С. Влияние коррозионной среды на скорость роста трещины усталости в алюминиевых сплавах //Труды ВИАМ. 2013. №3. Ст. 04. (viam-works.ru).
5. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь //Наука и жизнь. 2012. №11. С. 17–21.
6. Семёнычев В.В., Смирнова Т.Б. О возможности оценки пористости покрытий потенциостатическими методами //Авиационные материалы и технологии. 2009. №2. С. 7–10.
7. Dornbusch M. The use of modern electrochemical methods in the development of corrosion protective coatings //Progress in Organic Coatings. 2008. V. 61. P. 240–244.
8. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. М.: Наука. 1991. 336 с.
9. Mansfeld F. Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coating //Journal of Applied Electrochemistry. 1995. V. 25. P. 187–202.

10. Liu X., Xiong J., Lv Y., Zuo Y. Study on corrosion electrochemical behavior of several different coating systems by EIS //Progress in Organic Coatings. 2009. V. 64. №4. P. 497–503.
11. Bordziłowski J., Królikowska A., Bonora P.L., Maconi I., Sollich A. Underwater EIS measurements //Progress in organic coatings. 2010. V. 67. №4. P. 414–419.
12. Kendig M., Scully J. Basic aspects of electrochemical impedance application for the life prediction of organic coating on metals //Corrosion. 1990. V. 46. P. 22–29.
13. Scully J., Hensley S. Life time prediction for organic coating on steel and a magnesium alloy using electrochemical impedance methods //Corrosion. 1994. V. 50. P. 705–706.
14. Shreepathi S., Guin A.K., Naik S.M., Vattipalli M.R. Service life prediction of organic coatings: electrochemical impedance spectroscopy vs actual service life //J. Coat. Technol. Res. 2011 V. 8. №2. P. 191–200.
15. Кутырев А.Е., Каримова С.А., Павловская Т.Г., Кузин Я.С. Исследование деградации свойств защитных комбинированных покрытий на алюминиевых сплавах с целью разработки методов прогнозирования их сроков службы. //Авиационные материалы и технологии. 2015. № 3 (36). С. 69-78.
16. van der Weijde D.H., van Westing E.P.M., Ferrari G.M., de Wit J.H.W. Lifetime prediction of organic coating with impedance spectroscopy //Polymer Material Science Engineering. 1996. V. 74. P. 12–13.
17. Floyd F.L., Avudaiappan S., Gibson J. and other. Using Electrochemical Impedance Spectroscopy to Predict the Corrosion Resistance of Unex- posed Coated Metal Panels //Prog. Org. Coat. 2009. V. 66. P. 8–34.
18. Kendig M.W. Comments on the use of electrochemical impedance for evaluation of disbonding of organic films //Journal of Applied Electrochemistry Letter. 1997. V. 27. P. 113.

УДК 678.01.53:537.87:623.62:620.22:661.66

**Электропроводящие, высокогидрофобные покрытия на основе фторопласта Ф-32ЛН с углеродными нанотрубками**

Соловьянчик Л. В.<sup>1</sup>; Кондрашов С.В.<sup>1</sup>, к.ф-м.н.; Дьячкова Т.П.<sup>2</sup>, к.т.н.

[kompozity@inbox.ru](mailto:kompozity@inbox.ru)

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

<sup>2</sup>*ФГБОУ ВПО Тамбовский государственный технический университет*

***Аннотация:***

В работе предложен метод придания покрытиям на основе фторопласта Ф-32ЛН электропроводящих, высокогидрофобных, водоотталкивающих свойств, при введении углеродных нанотрубок. Проведены исследования влияния типа и концентрации УНТ на значения поверхностного сопротивления, углов смачивания и скатывания капель воды, рельефа и структура покрытий.

***Ключевые слова:***

углеродные нанотрубки, нанокompозиты, электропроводность, гидрофобность, шероховатость поверхности

## **Вводная часть**

Одной из важнейших задач современного материаловедения является придание ПКМ функциональных свойств. Использование в конструкциях материалов без функциональных свойств может приводить к образованию искровых разрядов и, как следствие, к возникновению возгорания, сокращению сроков эксплуатации или разрушению конструкции в целом. К тому же замена одного материала на другой в составе готового изделия является технологически сложным и трудоемким процессом. Поэтому наиболее перспективным методом решения данных проблем является разработка (электропроводящих, высокогидрофобных, водоотталкивающих) лакокрасочных покрытий (ЛКП) [1 -3].

Анализ мировых тенденций развития материаловедения в области получения функциональных покрытий показывает, что один из возможных подходов к решению данной задачи связан с использованием в составе полимерной композиции наноразмерных углеродсодержащих наполнителей – углеродных нанотрубок (УНТ). Обладая высокой удельной поверхностью и уникальными особенностями, они позволяют эффективно решать задачу придания необходимого уровня функциональных свойств.

В настоящей работе исследована возможность придания покрытиям на основе фторопласта Ф-32ЛН электропроводящих, высокогидрофобных, водоотталкивающих свойств, при введении нативных и функционализированных углеродных нанотрубок (УНТ). Проведены исследования влияния типа и концентрации УНТ на значения поверхностного сопротивления, углов смачивания и скатывания капель воды. Проведены исследования рельефа и структура покрытий.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 15 “Наноструктурированные, аморфные материалы и покрытия” (“Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года”) [4].



### **Материалы и методы исследования**

В работе были использованы фторопласт Ф-32ЛН с добавлением эпоксидной смолы ЭД-22 в соотношении 10:1, углеродные нанотрубки (производства ООО “НаноТехЦентр”) двух типов: нативные УНТ «Таунит-МД», и функционализированные алкильными группами УНТ «Таунит-М».

Необходимое количество УНТ совместно с эпоксидной смолой диспергировали в растворителе при помощи ультразвукового диспергатора. После чего данная дисперсия добавлялась в раствор фторопласта для получения концентраций УНТ 9; 13; 16.5; 20 %, после чего композиции перемешивали и наносили при помощи пульверизатора на подложку из полимерной пленки из расчета  $0,02 \text{ г/см}^2$  сухого остатка, после чего выдерживали при комнатной температуре до полного высыхания.

В работе были проведены измерения удельного поверхностного сопротивления по четырехэлектродной схеме методом Ван-дер-Пау на постоянном токе осуществляли [5] с помощью измерителя Ecoria HMS-3000.

Измерения краевого угла смачивания капли воды проводили на приборе “KRÜSS EasyDrop Standst” с программным обеспечением DSA v 1.90.0.14. Объем исследуемых капель 2 мкл.

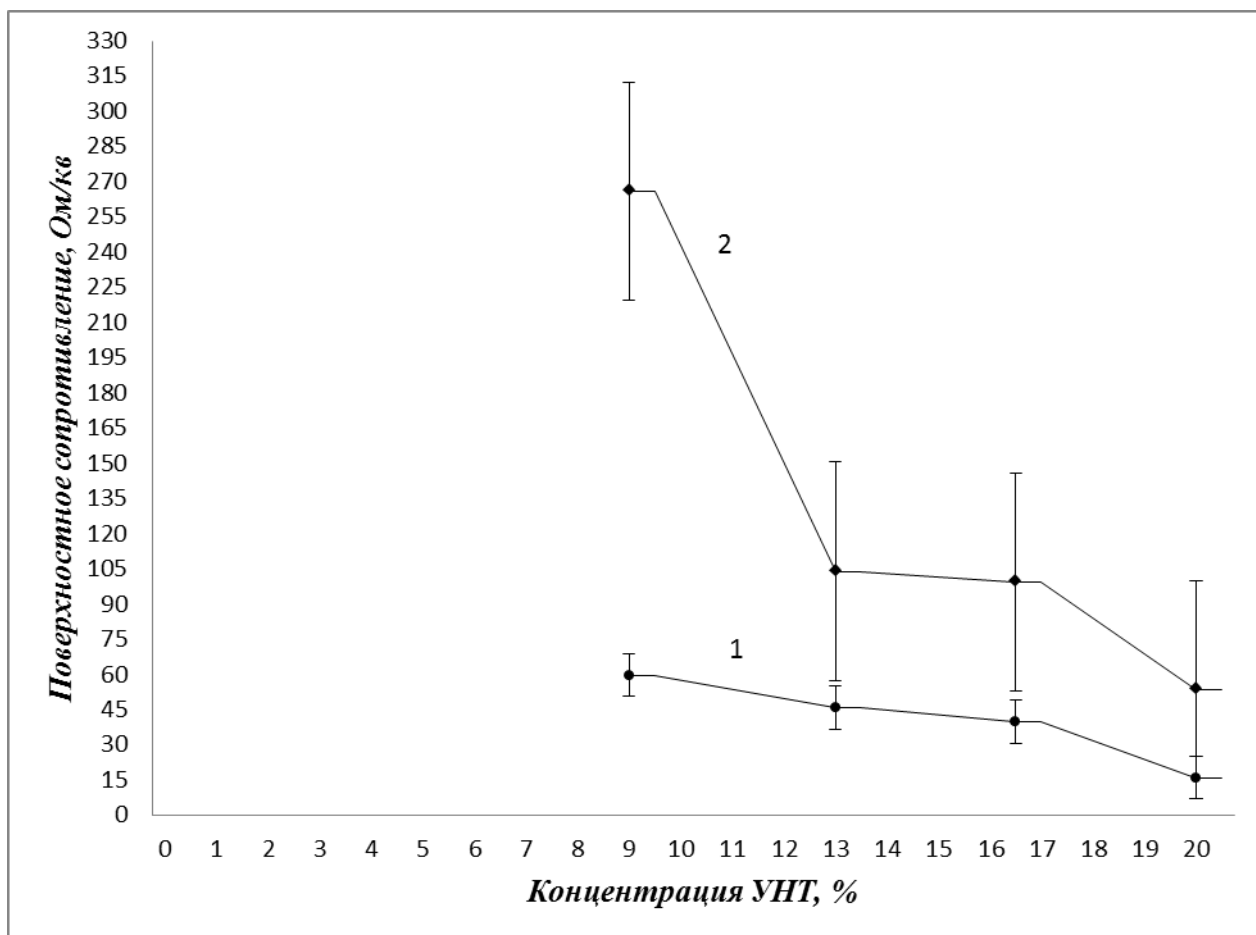
Измерение угла скатывания проводили на стенде для измерения угла скатывания [6].

Рельеф поверхности исследовали при помощи оптического профилометра Sensofar Accurion Halcyonics\_micro.

Исследования микроструктуры выполнены на сканирующем электронном микроскопе Verios 460 XHR.

### **Экспериментальная часть**

На рисунке 1 представлен график зависимости поверхностного сопротивления покрытий от концентрации углеродных нанотрубок.

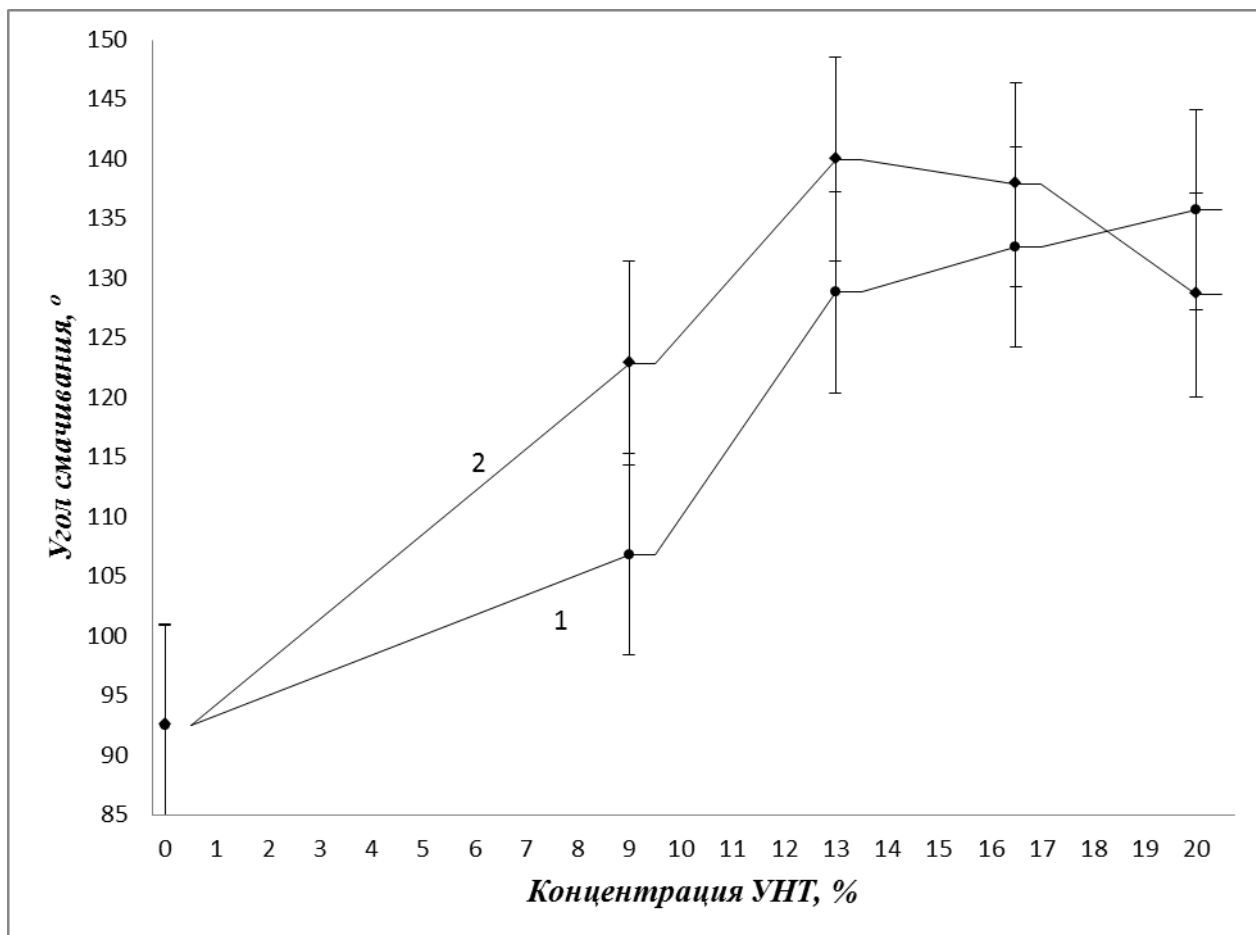


(кривая 1 – «Таунит-МД», кривая 2 – функционализированные «Таунит-М»)

Рисунок 1 – График зависимости поверхностного сопротивления образцов покрытий от концентрации УНТ

Как следует из приведенных данных, увеличение содержания электропроводящего нанонаполнителя в системе приводит к падению сопротивления. При этом для функционализированных УНТ наблюдаются более высокие значения сопротивления. Так для образцов, содержащих 9 % УНТ в случае функционализированных нанотрубок значение сопротивления составляет 266 Ом/кв, а для нативных УНТ – 60 Ом/кв. Это связано с наличием алкильных заместителей на поверхности функционализированных нанотрубок, которые ухудшают контакт между отдельными УНТ, что приводит к росту сопротивления в целом.

Для изучения зависимости гидрофобных свойств получаемых материалов от концентрации и типа УНТ были проведены измерения по определению значений углов смачивания. На рисунке 2 представлены полученные результаты.



(кривая 1 – «Гаунит-МД», кривая 2 – функционализированные «Гаунит-М»)

Рисунок 2 – График зависимости краевого угла смачивания образцов покрытий от концентрации УНТ

Из представленных данных видно, что с увеличением концентрации нативных УНТ угол смачивания покрытий практически линейно повышается в интервале значений от 106.9 ° до 135.8 °. Для функционализированных УНТ наблюдается экстремальная зависимость с наличием максимума краевого угла смачивания при концентраций 16.5 %. Следует отметить, что для интервала концентраций 9 – 16.5 % образцы с функционализированными

«Таунит-М» обладают более высокими углами смачивания, чем образцы с «Таунит-МД». Это можно объяснить наличием алкильных групп на поверхности функционализированных УНТ, которые увеличивают гидрофобные свойства получаемых покрытий.

Для определения водоскатных свойств полученных покрытий были определены углы скатывания капель воды. Полученные значения представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Средние значения углов скатывания полученных образцов

№обр.	Концентрация УНТ, %	Угол скатывания, °
Таунит-МД		
1	9	–
2	13	–
3	16,5	–
4	20	15,4
Функционализированные УНТ		
5	9	-
6	13	60,2
7	16,5	22,8
8	20	17,6

\* “–” - капля не скатывается при угле наклона в 90 °.

Из представленных данных видно, что скатывание воды наблюдается на образцах с функционализированными «Таунит-М» в интервале (13 – 20) %, а на образцах с нативными УНТ – при 20 %. При этом для образцов, 4 и 8 наблюдаются сопоставимые по значениям величины углов скатывания – 17,6° и 15,4°, соответственно.

Для рассматриваемых систем характерен гетерогенный режим смачивания, который описывается соотношением площадей поверхности раздела фаз «твердое-жидкость» и “жидкость-газ” [7]. Уменьшение угла скатывания по мере увеличения содержания УНТ в образцах для функционализированных нанотрубок указывает на уменьшение площади контакта между твердой подложкой и жидкой каплей, что соответствует уменьшению энергии взаимодействия и позволяет капле скатываться при меньших углах наклона. Для нативных УНТ подобной зависимости не

наблюдается. В интервале концентраций (9 – 16.5) % скатывание капли не происходит. Наличие алкильных групп позволяет не только повысить угол смачивания по сравнению с нативными УНТ, но и обеспечить водоскатные свойства покрытиям, по крайней мере в интервале рассматриваемых концентраций.

Полученную зависимость углов смачивания и скатывания от концентрации УНТ в покрытиях можно объяснить особенностями рельефа поверхности. В результате нанесения композиций происходит формирование структуры, где островки покрытия с многомодальной шероховатостью чередуются с воздушными промежутками. Таким образом, с увеличением концентрации УНТ происходит уменьшение краевого угла смачивания. На рисунке 3 представлены фотографии поверхности покрытий, сделанные при 10-кратном увеличении при помощи оптического профилометра.

Из представленных на рис.3 фотографий видно, что с увеличением количества углеродных изменяется рельеф поверхности. Покрытия содержащие до 13% УНТ имеют маловыраженный «гладкий» рельеф поверхности с высотой пиков не более 40-50 мкм. Поверхностный рельеф образцов № 3, 4 и 8 похож на сотовую структуру с глубиной впадин и высотой пиков до 80 мкм. Такой рельеф формируют агломераты наполнителя и матрицы, образованный в результате самоорганизации УНТ в процессе испарения растворителя. На рис. 4 представлены микрофотографии образцов 5 и 8.

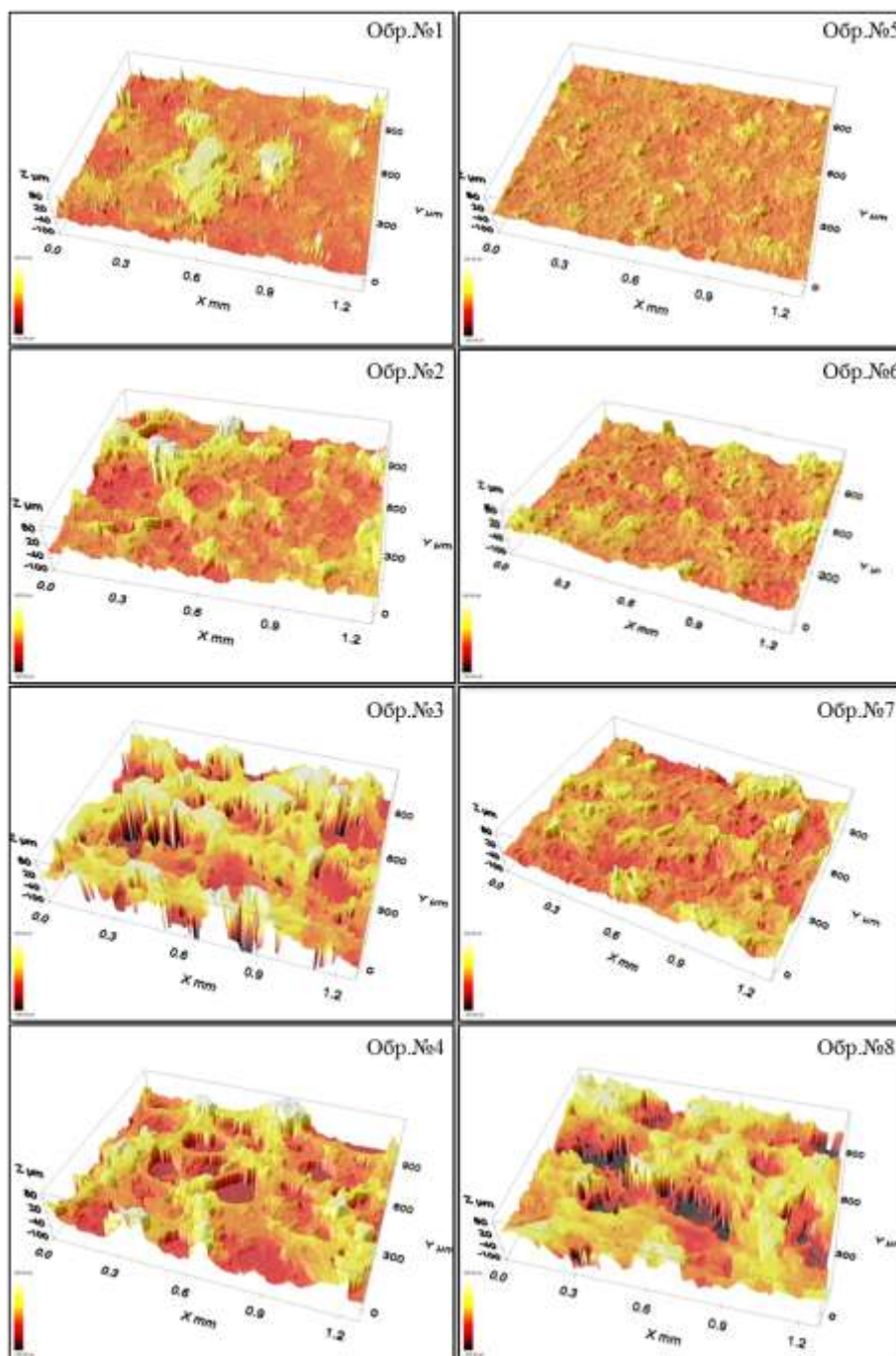


Рисунок 3 – Фотографии поверхности покрытий, сделанные при 10-кратном увеличении

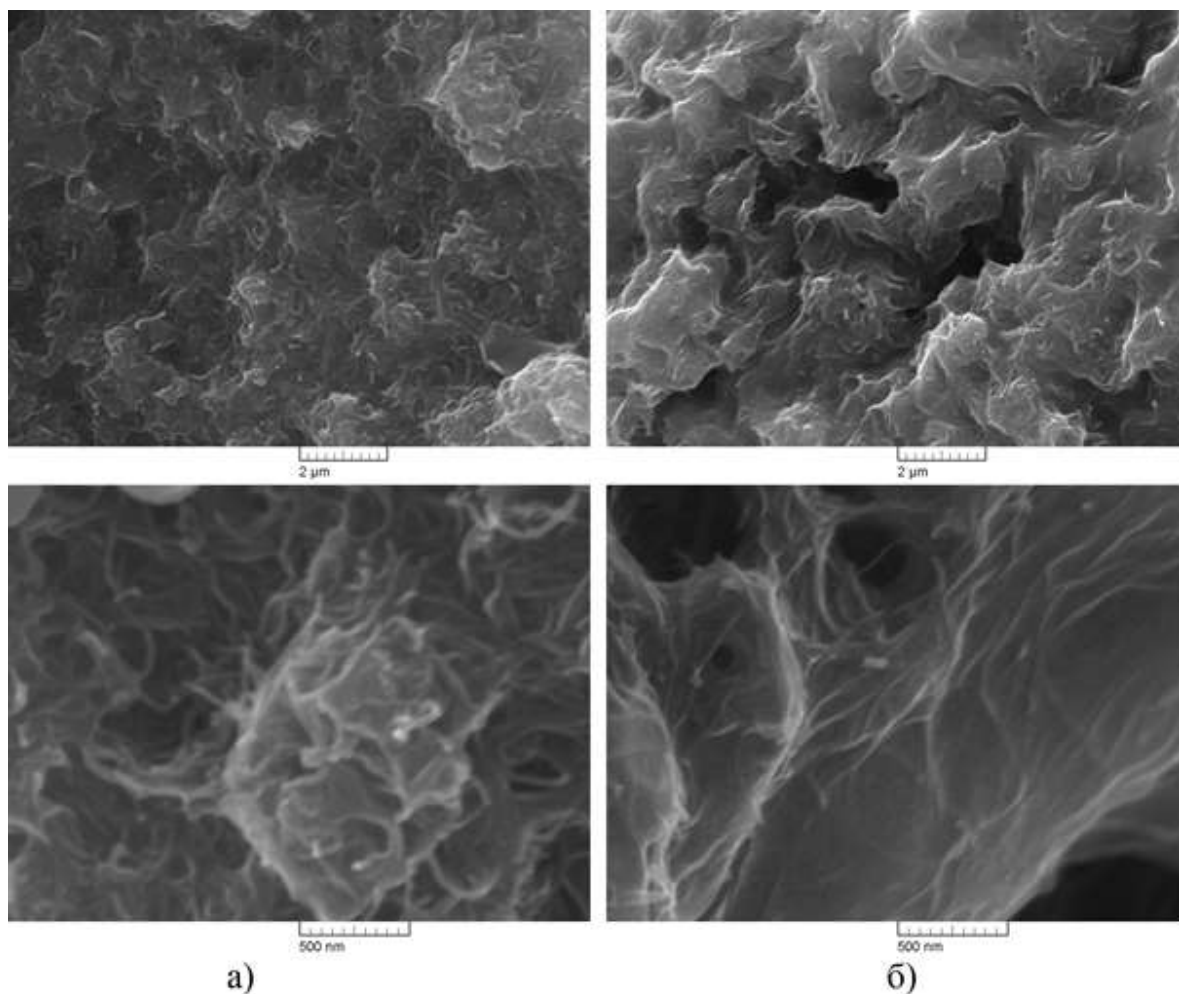


Рисунок 4 – СЭМ-фотографии поверхности покрытий с функционализированными УНТ а) обр. №5, б) обр. №8

На представленных фотографиях видно, что поверхность представляет из себя агломераты из углеродных нанотрубок, покрытых слоем полимера. Кроме того поверхность не является однородной, на ней присутствуют области из одного полимера, а также отдельные «клубки» из нанотрубок. Если на покрытие с 9 % УНТ эти «клубки» практически равномерно распределены по поверхности, образуя ровный слой, то при 20 % УНТ, они создают объемный шероховатый рельеф. Стоит отметить, что размеры углеродных нанотрубок позволяют им также единично выходить на поверхность, образуя также рельеф наноразмерного масштаба, что отчетливо видно на нижнем рисунке 4б. Поэтому было бы логично предположить, что

на водоотталкивающие свойства при незначительно больших углах скатывания особую роль играет именно нанорельеф.

### **Выводы**

Получены покрытия на основе фторопласта Ф-32ЛН с двумя типами УНТ: нативными и функционализированными алкильными группами. Проведены исследования электропроводящих и гидрофобных свойств полученных покрытий.

Показано, что введение в состав ЛКМ на основе фторопласта Ф-32ЛН углеродных нанотрубок позволяет получать поверхностное сопротивление в диапазоне 16 – 60 Ом/кв для нативных УНТ, и 53 – 266 Ом/кв для функционализированных УНТ.

Показано, что использование нативных УНТ позволяет получать покрытия с значениями краевого угла смачивания до 136 ° и водоотталкивающими свойствами при концентрации 20%, использование УНТ функционализированных алкильными группами позволяет получать покрытия с более высокими значениями краевого угла смачивания до 140 ° и водоотталкивающими свойствами при меньшей концентрации – 13 %.

Показано, что увеличение концентрации УНТ приводит к образованию микро- и нанорельефа, который в свою очередь повышает водоотталкивающие свойства покрытий, обладающих невысокими значениями краевого угла смачивания.

*Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям в рамках программы «УМНИК».*

### **Литература**

1. Селяев В.П., Низина Т.А., Ланкина Ю.А., Цыганов В.В., Маслов И.М. Применение эффективных полимерных материалов в качестве защитных



покрытий. В сборнике: Наука и инновации в Республике Мордовия материалы IV Республиканской научно-практической конференции. 2005. С. 555-559.

2. Моисеева Н.А., Богатеев Д.Г., Богатеев Г.Г., Абдуллин И.А., Баландина А.А. Многофункциональные защитные покрытия. Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 24. С. 95-96.

3. Зубаиров Т.А., Мастобаев Б.Н. Опыт применения защитных покрытий из полимерных материалов. В книге: 64-я научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ Сборник материалов конференции. 2013. С. 25-26.

4. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»// Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34) С. 3-33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

5. Кучис Е. В. Методы исследования эффекта Холла // Советское радио, 1974. 328 с.

6. Шашкеев К.А., Нагорная В.С., Волков И.А., Кондрашов С.В., Дьячкова Т.П., Кондаков А.И., Борисов К.М., Юрков Г.Ю. Супергидрофобные электропроводящие покрытия на основе силиконовой матрицы и углеродных нанотрубок // Журнал прикладной химии, 2017. Т. 90. №. 7. С. 896-906.

7. M.J. Kreder, J. Alvarenga, Ph. Kim, J. Aizenberg. Design of anti-icing surfaces: smooth, textured or slippery?// Nature Reviews, v.1, 15003, doi:10.1038/natrevmats.2015.3

УДК 667.613

**Антикоррозионная система лакокрасочных покрытий на основе цинк-полимерной грунтовки и эмали, способной к самовосстановлению**

Павлов А.В.<sup>1</sup>; Федякова Н.В.<sup>1</sup>, к.т.н.; Квасников М.Ю.<sup>1</sup>, д.т.н.

[alexanderpavlov2013@mail.ru](mailto:alexanderpavlov2013@mail.ru); [demidlk@yandex.ru](mailto:demidlk@yandex.ru);

[kvasnikovm@mail.ru](mailto:kvasnikovm@mail.ru);

<sup>1</sup> *Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева*

***Аннотация:***

Основной целью работы является разработка инновационной системы лакокрасочных покрытий, где в качестве грунтовочного слоя была взята цинк-полимерная грунтовка, полученная методом катодного электроосаждения *in situ*, а в качестве финишного слоя - полиуретановое покрытие, способное к самовосстановлению блеска.

***Ключевые слова:***

лакокрасочные материалы, система лакокрасочных покрытий, катодное электроосаждение, полиуретановые покрытия, самовосстанавливающиеся покрытия

Антикоррозионные системы лакокрасочных покрытий (ЛКП) давно зарекомендовали себя как один из главных способов защиты металлических конструкций от коррозионного разрушения, которое приносит колоссальные убытки во всех отраслях промышленности. Борьба с коррозией является приоритетным направлением развития технологий и науки промышленно развитых стран на протяжении нескольких десятилетий [1-3].

В основе антикоррозионной системы ЛКП заложен принцип функциональности каждого наносимого слоя - грунтослойный слой выполняет функцию антикоррозионной защиты и обеспечивает адгезию с последующим слоем; эмалевый слой (финишный) обеспечивает атмосферостойкость, декоративность, износостойкость и дополнительную защиту изделия от агрессивных внешних воздействий окружающей среды.

Для окраски стальных малогабаритных изделий и конструкций в серийном промышленном производстве используют лакокрасочные материалы (ЛКМ), наносимые методом электроосаждения. Окраска электроосаждением основана на осаждении пленкообразователя (связующего) из его водного раствора на окрашиваемое изделие с помощью электрического тока [4]. Окрашиваемое изделие служит электродом (катодом или анодом), оно связано с одним из полюсов источника постоянного тока. Противоелектродом служат металлические пластины из нержавеющей стали. А в зависимости от вида электрода, то есть места, где происходит нанесение пленкообразователя- на катоде или аноде, электроосаждение может быть катодным или анодным. При окраске частицы водорастворимого связующего, имея положительный или отрицательный заряд, движутся в постоянном электрическом поле вдоль силовых линий к изделию (катоде или аноду) и осаждаются в виде нерастворимого осадка. Образование полимерного осадка связано с выделением новой фазы на

катоде или аноде в результате химических превращений в приэлектродном пространстве под действием электрического тока. При соблюдении всех технологических норм и параметров нанесения нерастворимый осадок представляет собой беспористую, равномерную по толщине пленку, без пузырей и подтеков, а также прочих поверхностных дефектов.

Быстрое распространение метода электроосаждения связано с его неоспоримыми достоинствами:

- получение покрытий, которые равномерные по толщине на изделиях любой конфигурационной сложности
- значительное снижение пожароопасности окрасочных работ и улучшение санитарно-гигиенических условий труда рабочих
- возможность полной автоматизации процесса, а также создания безотходного цикла в случае применения системы ультрафильтрации, позволяющей экономить красочный материал, очищать его от растворимых солей, попадающих после промывки окрашенных изделий, а также сохранения качества краски.

Электроосаждение на катоде с применением катафорезных грунтовок характеризуется получением покрытий с значительно более высокими защитными свойствами. Уже к 1986 г. катафорезные грунты составляли от 60 до 80 % общего объема грунтовок, используемых в автомобильной промышленности [5]. По сравнению с лакокрасочными материалами для анодного электроосаждения эти связующие содержат в молекуле много аминных групп. Последние, как установлено, ингибируют процесс коррозии многих металлов [6], а осажденная пленка обладает щелочным характером.

В РХТУ им. Менделеева предложен новый способ [7] получения цинк-полимерных покрытий, сочетающих в себе свойства металлических и полимерных покрытий, суть которого - одновременное электроосаждение металлов и полиэлектролитов – это сочетание двух физико-химических явлений: электронейтрализации осаждающегося полимера в приэлектродном

слое и электрохимического выделения коллоидного металла из его соли. На рисунке 1 показано цинк-полимерное покрытие, полученное вышеуказанным способом.



Рисунок 1 - Цинк-полимерное покрытие, полученное методом катодного электроосаждения

Такие покрытия имеют высокую адгезию (1 балл), высокую прочность при ударе (100 см), прочность при изгибе (1мм), колоссальную водостойкость (свыше 5000 часов). Но у них достаточно низкая солестойкость. Это связано с тем, что цинка в покрытии слишком мало (около 2 %), и протекторная защита не реализуется.

ЛКП на основе полиуретанов обладают ценным комплексом свойств: коррозионная стойкость, высокие физико-механические свойства, атмосферостойкость. Из литературы [8] известно о создании полиуретановых лаков, обладающих эффектом самовосстановления. Инновационным подходом к повышению стойкости ЛКП к царапанью является использование новых высокотехнологичных полиуретанов, обладающих способностью к самозалечиванию механических повреждений покрытий за счет встроенных в структуру молекулы определенных эластичных сегментов. Применение

таких полимеров даст возможность снизить затраты на ремонт и замену ЛКП.

Однако в информационных источниках отсутствуют сведения о создании систем ЛКП, обладающих одновременно антикоррозионными свойствами и способностью к самовосстановлению, наносимых по традиционной схеме грунтовка-эмаль.

В данной работе предлагается создание антикоррозионной системы лакокрасочных покрытий со способностью к самовосстановлению, состоящей из грунтовочного слоя цинксодержащего ЛКМ, наносимой методом катодного электроосаждения по пат. RU 2638373, и наносимого методом пневматического распыления верхнего эмалевого слоя на основе полиуретановых пленкообразователей, способных к самовосстановлению.

Самовосстанавливающийся верхний эмалевый слой на основе полиуретановых пленкообразователей состоит из: пленкообразователя SYNTHOESTER TH 2325 (фирмы Synthopol Chemie (Германия)), представляющего собой раствор полиэфирной смолы в бутилацетате с содержанием гидроксильных групп — 6,7 %; отвердителя ATTONATE AL 3600 (фирмы "Аттика" (Россия)), представляющего собой алифатический изоцианат с содержанием изоцианатных групп 23,0 – 24,0 %; диоксида титана (ГОСТ 9808-84); пигмента фталоцианиновый зеленый и органического растворителя Р-189. Для получения самовосстанавливающегося верхнего эмалевого слоя антикоррозионной системы лакокрасочных покрытий компоненты диспергировались на лабораторном атриторе со стеклянными мелющими телами (бисер - диаметром 2,5 мм) при частоте вращения ротора 500 об/мин до степени перетира 10-15 мкм по ГОСТ 31973-2013.

Полученный лакокрасочный материал наносили методом пневматического распыления на предварительно загрунтованные пластины из стали марки 08кп методом катодного электроосаждения, доводя до

рабочей вязкости растворителем Р-189. Полученные полиуретановые покрытия обладают следующими свойствами: адгезия методом решетчатого надреза 1 балл, прочность при изгибе 1 мм, прочность при ударе 85 см. Важно отметить тот факт, что полученная система покрытий прошла успешные испытания в камере солевого тумана в течение 950 ч.

Эффект самовосстановления блеска покрытия проводили при помощи губки ScotchBrite по следующей методике: наносили дефекты в виде 30 и 60 двойных протиров (вверх-вниз) и фиксируют блеск на каждом этапе исследования с помощью блескомера micro-gloss фирмы ВУК-Gardner в соответствии с ГОСТ 31975-2013 под углом 20° и 60°. Покрытия были способны восстанавливать блеск, как при комнатной температуре после выдержки в течение 24 ч, так и после выдержки покрытий в сушильном шкафу в течение 2 часов при  $t=60^{\circ}\text{C}$  до 85 %, то есть безвозвратные потери значения блеска составляли лишь 15 %.

Таким образом, в данной работе предложена антикоррозионная система лакокрасочных покрытий со способностью к самовосстановлению блеска и обладающая высокими антикоррозионными свойствами.

#### Литература

1. Улиг Г. Г., Ревин Р. У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: Пер. с англ./Под ред. А. М. Сухотина. - Л.: Химия, 1989.— Пер. изд., США, 1985. — 456 с.
2. Ruf, J., Organischer Metallschutz, Vincentz Verlag, Hannover, 1993, p. 820.
3. Мальцева, Г.Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии: учебное пособие. - Пенза, 2001. - 210 с.
4. Гоц В.Л., В.Н. Ратников, Гисин П.Г. Методы окраски промышленных изделий.-М.: Химия, 1975.- 264 с.
5. В.Г. Киреева, Бублик Л.С. Настоящее и будущее ЛКМ для окраски автомобилей// Лакокрасочные материалы и их применение. -2001.- с. 93-112.

6. Акользин А.П. Противокоррозионная защита стали пленкообразователями. - М.: Металлургия, 1989. – 191 с.

7. Павлов А.В., Квасников М.Ю., Уткина И.Ф., Лукашина К.В. Цинк-полимерные покрытия, получаемые одновременным электроосаждением на катоде аминосодержащего полиэлектролита и электролитическим восстановлением цинка//Химическая промышленность сегодня. 2015. № 2. С. 18-23.

8. Галкина Ю.В. Самовосстанавливающиеся покрытия//Лакокрасочные материалы и их применение. 2016. №9. с. 28-29.



УДК 667.6

## **Применение полимерных составов для защиты мест контактов разнородных материалов**

Кузнецова В.А.<sup>1</sup>, к.т.н.; Шаповалов Г.Г.<sup>1</sup>; Емельянов В.В.<sup>1</sup>;  
Коврижкина Н.А.<sup>1</sup>;

<sup>1</sup> *Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### ***Аннотация:***

В работе представлены результаты исследований свойств покрытий на основе эластичных полимерных составов, используемых для защиты от коррозии контактных пар разнородных материалов, в исходном состоянии, а также после воздействия агрессивных сред (вода, топливо). Исследованы защитные свойства конструктивно-подобных образцов, состоящих из углепластика, алюминиевого сплава и крепежных деталей.

### ***Ключевые слова:***

защитный полимерный состав, эпоксидный олигомер, модификатор, отвердитель коррозионная стойкость, водостойкость, адгезия

## **Введение**

Изделия авиационной техники нового поколения всех мировых производителей характеризуются значительным увеличением применения композиционных материалов, в том числе углепластиков.

Применение высокомодульных композиционных материалов позволяет уменьшить вес конструкции без снижения эксплуатационных характеристик. Разработка технологии защиты кессон-бака из ПКМ позволит снизить вес конструкции на 20 % в сравнении с металлическими конструкциями.

Известно, что в сборочных единицах, включающих углепластик и металлические материалы, углепластик является катодом, значительно более активным, чем медь и медные сплавы [1].

Одним из основных требований к покрытиям для защиты от коррозии крепежных соединений летательных аппаратов является их высокая антикоррозионная защита и влагостойкость, которые в основном обеспечивают сохранение конструкционной прочности соединительных элементов из полимерных композиционных материалов и защиту от коррозии из сплавов разнородных металлов. Крепежные элементы, применяемые в топливных кессон-баках, изготовленных из углепластиков, также требуют защиты от контактной коррозии. Полимерные составы, применяемые для защиты крепежных элементов топливных кессон-баков, наряду с высокими адгезионными и защитными свойствами, должны обладать также высокой топливо- и водостойкостью.

В настоящее время для защиты контактов разнородных металлов используются антикоррозионные грунтовочные составы, которые обладают недостаточно высокой эластичностью. Однако при длительной эксплуатации происходит старение, увеличение внутренних напряжений в пленке покрытия, снижение эластичности, увеличение жесткости и охрупчивание покрытия. При высоких динамических знакопеременных нагрузках, которые испытывают собранные конструкции, в местах наибольшей концентрации

напряжений и изгибающих нагрузок происходит ослабление адгезии покрытия к защищаемой поверхности, разрушение антикоррозионного грунтовочного покрытия, результатом которого является возникновение коррозионных поражений. Особенно быстро такие процессы возникают при контакте разнородных металлов.

Для обеспечения надежной антикоррозионной защиты контактов разнородных металлов, подвергающихся знакопеременным механическим нагрузкам необходимо использовать эластичные антикоррозионные составы с высокой адгезией к защищаемой поверхности, обеспечивающие длительную коррозионную защиту [2-5].

Основные направления разработок антикоррозионных защитных покрытий связаны с повышением защитных, адгезионных, физико-механических свойств и влагостойкости покрытий, которые в основном обеспечивают сохранение конструкционной прочности и защиту от коррозии соединительных элементов из полимерных композиционных материалов и сплавов разнородных металлов, а также снижение токсичности защитных полимерных составов, повышение их технологичности [6, 7].

В процессе эксплуатации на деталях и фрагментах, содержащих контакты разнородных материалов, например алюминий – углепластик, а также при контакте с крепежными элементами, в местах контакта, возникают очаги коррозии, которые могут привести к разрушению конструкции при механических нагрузках. [8-11].

### **Материалы и методы**

В работе исследованы свойства покрытий на основе эластичных полимерных составов ВЗП-1 и ВП-1, которые разработаны для защиты от коррозии крепежных соединений контактных пар комбинированных конструкций, изготовленных из разнородных материалов, включая углепластики.

Основными критериями оценки физико-механических свойств

покрытий на основе эластичных защитных полимерных составов являются: прочность пленки покрытия при растяжении (эластичность), прочность пленки покрытия при ударе как в исходном состоянии, так и после искусственного старения покрытий по циклу ЛИ-14 (-60 +100)°С, а также после воздействия влаги и топлива ТС-1 в течение 30 суток. Искусственное старение покрытий проводили по циклу ЛИ-14 (-60...+110)°С в течение 15 циклов согласно ММ-1.595-15-133-2002. Метод испытаний лакокрасочных покрытий заключается в циклическом воздействии на испытуемый материал попеременно высокой влажности, а также минусовых и повышенных температур. Оценку свойств ЛКП проводят визуально, а также по изменению адгезионных и физико-механических свойств покрытий. Один цикл испытаний соответствует выдержке в камере влажности при  $\phi = (98 \pm 2)\%$  и температуре  $(23 \pm 2)$  °С в течение (16-16,5) ч, затем охлаждению при температуре минус 60°С в течение 1 ч; нагреву при температуре +110 °С в течение 2,5 ч; охлаждению при температуре минус 60 °С в течение 1 ч, затем нагреву при температуре +110 °С в течение 2,5 ч, охлаждение образцов в течение 15 мин.

Топливонабухаемость и влагопоглощение оценивали по изменению весовых характеристик покрытия после испытаний в течение 30 суток.

С применением эластичных полимерных составов изготовлены конструктивно-подобные образцы контактных пар алюминиевый сплав – углепластик с элементами алюминиевого, стального и титанового крепежа, исследованы их защитные свойства после испытаний в камере солевого тумана VSC-1000 в течение 3000 ч.

### **Результаты и их обсуждение**

В таблице 1 приведены результаты определения адгезионных и физико-механических свойств покрытий на основе защитных полимерных составов ВП-1, а также ВЗП-1 в исходном состоянии и после искусственного старения по циклу ЛИ-14 (-60...+100)°С в течение 15 циклов.

Таблица 1 – Адгезионные и физико-механические свойства покрытий на основе защитных полимерных составов

Покрытие	Адгезия, балл				Прочность при растяжении (эластичность), мм	Прочность при ударе, Дж
	к Д-16АТ		к углепластику			
	к Ан.Окс.н.хр.	После 14 суток увлажнения	к исходному состоянию	После 14 суток увлажнения		
В исходном состоянии						
ВЗП-1	1 <sub>1</sub>	1 <sub>1</sub>	1 <sub>1</sub>	1 <sub>1</sub>	6,9	5,0
ВП-1	1 <sub>1</sub>	1 <sub>1</sub>	1 <sub>1</sub> -2 <sub>1</sub>	2 <sub>1</sub>	6,4	5,0
После искусственного старения по циклу ЛИ-14 (-60...+100)°С						
ВЗП-1	1 <sub>1</sub>	1 <sub>1</sub>	1 <sub>1</sub>	1 <sub>1</sub>	6,5	5,0
ВП-1	1 <sub>1</sub>	1 <sub>1</sub>	2 <sub>1</sub>	2 <sub>1</sub>	6,0	5,0

Покрытия на основе состава ВЗП-1 обладают более высокой адгезией к углепластику ВКУ-39 по сравнению с составом ВП-1. Прочность покрытий на основе составов ВЗП-1 и ВП-1, как в исходном состоянии, так и после искусственного старения, сохраняются на исходном уровне, эластичность покрытия при растяжении после искусственного старения снижается на (6,0 – 6,6) % (таблица 1).

Покрытия на основе состава ВЗП-1 обладают более высокой адгезией к углепластику по сравнению с составом ВП-1. Прочность покрытий на основе составов ВЗП-1 и ВП-1, как в исходном состоянии, так и после искусственного старения, сохраняется на исходном уровне, эластичность покрытия при растяжении после искусственного старения снижается на (6,0 – 6,6) % (таблица 1). Из полученных результатов следует, что искусственное старение не приводит к снижению адгезионных свойств покрытий и прочности к удару, при этом происходит вполне закономерное снижение эластичности при растяжении, обусловленное процессами дополнительного структурообразования при термостарении.

Топливостойкость и водостокость покрытий на ВЗП-1 и ВП-1 после испытаний в среде топлива ТС-1 и воды при температуре 20°С и 80 °С в течение 2000 ч оценивали по изменению адгезионных и физико-механических свойств покрытий после длительных испытаниях в жидких средах (таблица 2).

Таблица 2 - Определение адгезионных и физико-механических свойств топливостойких покрытий после длительных испытаний в топливе ТС-1 и воде

Покрытие	Адгезия, балл		Внешний вид покрытия после испытаний	Физико-механические свойства	
	К сплаву Д16 Ан. Окс.н.хр.	К углепластику		Прочность при ударе, кг (Дж)	Прочность при растяжении, мм
После испытаний в топливе ТС-1 при температуре 20 °С в течение 2000 ч					
ВЗП-1	1 <sub>1</sub> -2 <sub>1</sub>	1 <sub>1</sub> -2 <sub>1</sub>	Без изменений	50 (5,0)	7,1
ВП-1	1 <sub>1</sub> -2 <sub>1</sub>	1 <sub>1</sub> -2 <sub>1</sub>	Без изменений	50 (5,0)	6,7
После испытаний в топливе ТС-1 при температуре 80 °С в течение 2000 ч					
ВЗП-1	1 <sub>1</sub> -2 <sub>1</sub>	2 <sub>1</sub>	Незначительное изменение цвета	45 (4,5)	5,5
ВП-1	1 <sub>1</sub> -2 <sub>1</sub>	2 <sub>1</sub>	Незначительное изменение цвета	45 (4,5)	5,4
После испытаний в воде при температуре 20 °С в течение 2000 ч					
ВЗП-1	1 <sub>1</sub> -2 <sub>1</sub>	1 <sub>1</sub> -2 <sub>1</sub>	Без изменений	45 (4,5)	5,8
ВП-1	1 <sub>1</sub> -2 <sub>1</sub>	1 <sub>1</sub> -2 <sub>1</sub>	Без изменений	45 (4,5)	5,8
После испытаний в воде при температуре 80 °С в течение 2000 ч					
ВЗП-1	1 <sub>1</sub> -2 <sub>1</sub>	2 <sub>1</sub>	Незначительное изменение цвета	45 (4,5)	5,4
ВП-1	1 <sub>1</sub> -2 <sub>1</sub>	2 <sub>1</sub>	Незначительное изменение цвета	45 (4,5)	5,3

Полученные результаты свидетельствуют о высокой топливо- и влагостойкости покрытий на основе защитных полимерных составов. Адгезия покрытия на основе защитных покрытий составов ВЗП-1 и ВП-1 к сплаву Д16 Ан.Окс.нхр. и углепластику после испытаний в топливе ТС-1 при температуре 20°С сохраняется на достаточно высоком уровне: адгезия к углепластику – 1<sub>1</sub> балл, а к сплаву Д16 Ан.Окс.нхр. незначительно снижается до уровня 1<sub>1</sub> - 2<sub>1</sub> балла. Следует отметить, что адгезия покрытия на основе защитного полимерного состава ВЗП-1 к углепластику выше, чем у покрытия ВП-1. Внешний вид вышеуказанных покрытий при испытании при температуре 20 °С не изменяется, физико-механические свойства не ухудшаются: прочность при ударе – 5,0 Дж, прочность при растяжении (эластичность) составляет 7,1– 6,7 мм. При испытании при температуре 80 °С в течение 2000 ч наблюдается незначительное изменение цвета, слабозаметное снижение адгезии до балла 2<sub>1</sub>, снижение прочности к удару до 4,5 Дж и прочности при растяжении до (5,3 – 5,5).

Исследована кинетика сорбции (водопоглощения и топливонабухаемости) покрытий на основе защитных составов ВЗП-1 и ВП-1 после 30 суток испытаний в жидких средах.

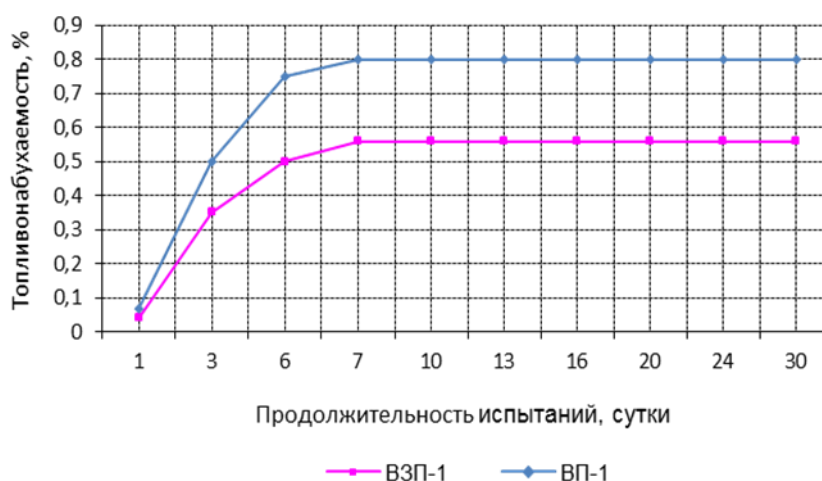


Рисунок 1 – Кинетика сорбции покрытий составов ВП-1 и ВЗП-1 в топливе ТС-1

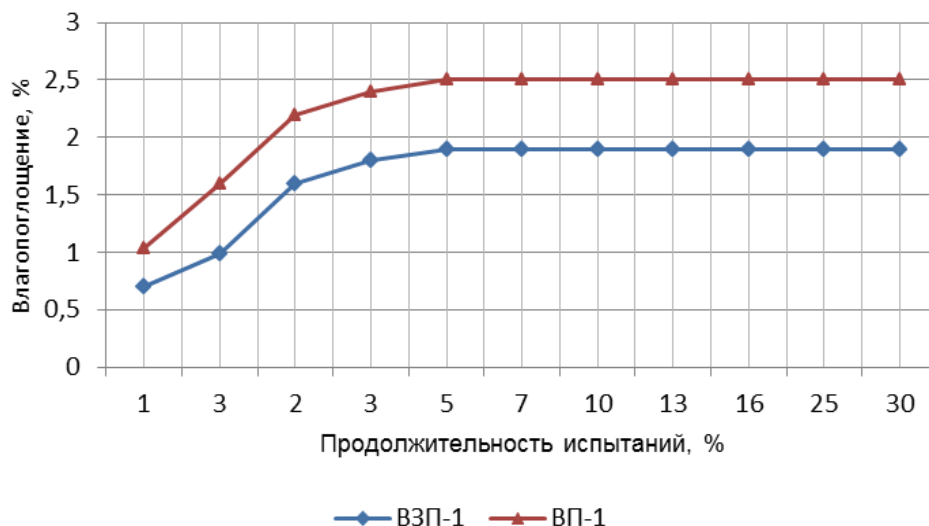


Рисунок 2 – Кинетика сорбции покрытий составов ВП-1 и ВЗП-1 в

Сорбция топлива покрытиями протекает в основном за первые 7 суток испытаний в топливе, а сорбция воды в течение 5 суток испытаний в воде, затем достигается равновесное состояние, топливонабухаемость и водопоглощение вышеуказанных покрытий со временем практически не меняется.

Водопоглощение покрытий на основе защитных полимерных составов при толщине (100 – 120) мкм не превышает (2,0 – 2,5) % за 30 суток испытаний (рисунок 4), топливонабухаемость покрытий на основе защитных полимерных составов ВЗП-1 и ВП-1 не превышает (0,56 – 0,8) % при тех же толщинах за 30 суток испытаний.

Исследовано влияние искусственного старения по циклу ЛИ-14 (-60...+100°C) в течение 15 циклов на топливонабухаемость и водопоглощение покрытий на основе защитных полимерных составов.



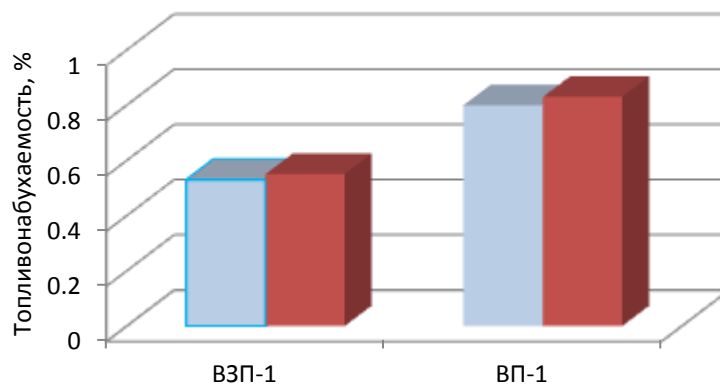


Рисунок 3 –Топливонабухаемость покрытий ВП-1 и ВЗП-1 в исходном состоянии и после искусственного старений по циклу ЛИ-14

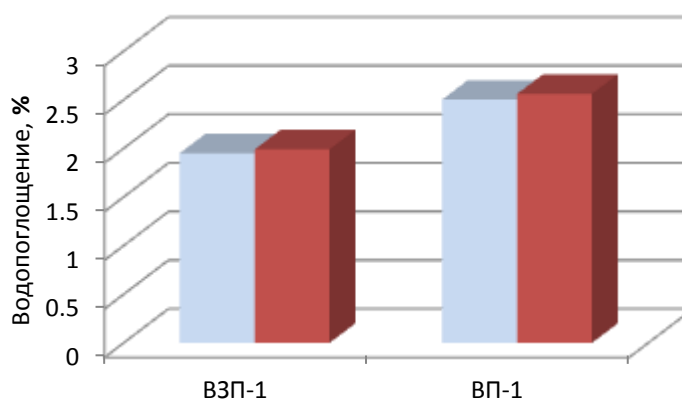


Рисунок 4 – Водопоглощение покрытий ВП-1 и ВЗП-1 в исходном состоянии и после искусственного старений по циклу ЛИ-14

Установлено, что искусственное старение покрытий на основе защитных полимерных составов ВЗП-1 и ВП-1 по циклу ЛИ-14 не приводит к существенному возрастанию топливнабухаемости и влагопоглощения. После 15 циклов искусственного старения увеличение топливнабухаемости покрытий ВЗП-1 и ВП-1 не превышает (3 – 4) %, а водопоглощения не более (2,0 – 2,5) %.

Для исследования защитных свойств изготовлены конструктивно-подобные образцы контактных соединений (металл-углепластик) из

алюминиевого сплава Д16 АТ Ан.Окс.нхр. и углепластика с использованием алюминиевого, титанового и стального крепежа. На изготовленные образцы были нанесены системы лакокрасочных покрытий. На места контакта был нанесен защитный полимерный состав ВЗП-1. При сборке отверстия под крепеж и на крепежные детали была нанесен защитный эластичный полимерный состав ВЗП-1, а затем системы ЛКП. Испытания конструктивно-подобных образцов проводили в КСТ в течение 2000 ч.

Коррозионное состояние материалов оценивалось после снятия крепежных деталей (разборки конструктивно-подобных образцов) после окончания испытаний.

Таблица 3 – Результаты испытаний конструктивно-подобных образцов в КСТ

Покрытие на конструктивно-подобных образцах	Материалы, применяемые при изготовлении образцов		Результаты испытаний
	Контакт разнородных металлов	Крепеж	
На внутреннюю поверхность нанесена грунтовка ВГ-40 (2 слоя), на крепеж нанесен защитный полимерный состав ВЗП-1 (2 слоя), на внешнюю поверхность нанесены: грунтовка ВГ-40 (1 слой), грунтовка ВГ-37 (1 слой) и эмаль ВЭ-69/1 (2 слоя)	Д-16 Ан. Окс. нхр. Углепластик	В95Т1 Ан. Окс. нхр.	Очагов коррозии не обнаружено
		Сталь 08кпЦ6. хр. Бцв.	Очагов коррозии не обнаружено
		ВТ-1 Ан. Окс.	Очагов коррозии не обнаружено

Из полученных результатов следует, что после коррозионных испытаний конструктивно-подобных образцов состояние покрытий систем ЛКП удовлетворительное, очагов коррозии не обнаружено. После снятия крепежных деталей на образце сплава Д16 АТ с ЛКП отслаивания, вздутий, очагов коррозии не обнаружено, на крепежных деталях, изготовленных из

алюминиевого сплава В65 Ан.окс.нхр., титанового ВТ6 и стали 30ХГСА Кд очагов коррозии не обнаружено.

Результаты, полученные при проведении коррозионных испытаний на конструктивно-подобных образцах, подтверждают высокие защитные свойства антикоррозионных полимерных составов.

В таблице 3 приведены основные характеристика покрытий на основе эластичных защитных полимерных состав ВЗП-1 и ВП-1.

Таблица 4 – Свойства защитных полимерных составов

Показатели свойств	ВП-1	ВЗП-1
Степень дисперсности (перетира), мкм	70	Не более 40
Адгезия, балл	1	1
Коррозионная стойкость после испытаний в КСТ. (распространение коррозии от надреза, мм)	После 3000 0	После 3000 0
Топливонабухаемость, %	0,8	0,65
Влагопоглощение, %	2,5	1,9
Прочность при ударе, Дж	5,0	5,0
Эластичность при растяжении, мм	6,4	6,8
Грибостойкость, балл	1	1

Видно, что покрытия на основе защитных составов ВЗП-1 и ВП-1 обладают высокими эксплуатационными свойствами, в том числе адгезионными, физико-механическими свойствами, водостойкостью, топливостойкостью, а также достаточно высокой грибостойкостью (балл 1).

Разработанные составы могут быть использованы для защиты контактных соединений разнородных металлов (крепежных соединений). Защитный полимерный состав ВЗП-1 может быть также использован для защиты контактных пар алюминий – углепластик – крепежные

детали (сталь, алюминиевый и титановый сплавы). Защитные полимерные составы ВП-1 и ВЗП-1 могут быть использованы для защиты крепежных элементов в топливных кессон-баках.

### **Выводы**

Установлено, что покрытия на основе состава ВЗП-1 обладает более высокой адгезией к углепластику по сравнению с составом ВП-1. Прочность покрытий на основе составов ВЗП-1 и ВП-1, как в исходном состоянии, так и после искусственного старения, сохраняются на исходном уровне. При исследовании кинетических кривых сорбции топлива и воды покрытиями на основе защитных полимерных составов установлено, что при толщине 100 – 120 мкм равновесное состояние сорбционных процессов достигается через 5 суток (в топливе) и через 7 суток (в воде). Покрытия обладают высокой топливо- и водостойкостью, как в исходном состоянии, так и после искусственного старения. Длительные испытания в топливе и воде в течение 2000 ч не приводят к существенному снижению адгезионных и физико-механических свойств покрытий.

Результаты, полученные при проведении коррозионных испытаний на конструктивно-подобных образцах, подтверждают высокие защитные свойства антикоррозионных полимерных составов, которые могут быть использованы для защиты контактных соединений разнородных металлов (крепежных соединений).

Защитные полимерные составы ВП-1 и ВЗП-1 могут быть использованы для защиты контактных пар алюминиевый сплав – углепластик – крепежные детали (сталь, алюминиевый и титановый сплавы). Защитные полимерные составы ВП-1 и ВЗП-1 могут быть использованы для защиты крепежных элементов в топливных кессон-баках.

### Литература

1. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии //Авиационные материалы и технологии. 2015. №2. С. 76-87.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С.3-33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди /под общей ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2012. 520 с.
4. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение: итоги и перспективы // Вестник Российской академии наук. 2002. Т. 72 № 1. С. 3-12.
5. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. № 6. С.520-530..
6. Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Кондрашов Э.К., Лебедева Т.А. Лакокрасочные материалы с пониженным содержанием вредных и токсичных компонентов для окраски агрегатов и конструкций из ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. № 8. Ст. 05. URL: <http://www/viam works.ru>. (дата обращения 16.10.2014).
7. Лакокрасочные покрытия. // История авиационного материаловедения: ВИАМ – 75 лет поиска, творчества, открытий /под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука, 2007. С. 152-158.
8. Семенова Л.В., Малова Н.Е., Кузнецова В.А., Пожога А.А. Лакокрасочные материалы и покрытия // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 315-327.
9. Кузнецова В.А., Кузнецов Г.В. Тенденции развития в области топливостойких лакокрасочных покрытий для защиты топливных кессон-баков (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. научн.-техн. журн., 2014. № 11. Ст.

07. URL: [//http//www/viam works.ru](http://www/viam-works.ru). (дата обращения 12.10.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-11-8-8

10. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. № 1. С.3-4.

11. Гольдберг М.М., Корюкин А.В., Кондрашов Э.К. Покрyтия для полимерных материалов. М.:Химия, 1980. 287 с.

УДК 667.6

## **Топливостойкие грунтовочные покрытия для защиты внутренней поверхности кессон-бака из ПКМ**

Кузнецова В.А.<sup>1</sup>, к.т.н.; Шаповалов Г.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### ***Аннотация:***

В работе представлены результаты исследований свойств покрытий на основе топливостойких бесхроматных грунтовок ВГ-36 и ВГ-40, используемых для защиты внутренней поверхности топливных кессон-баков из ПКМ, в исходном состоянии, а также после воздействия агрессивных сред (вода, топливо). Исследована адгезия герметика У-30МЭС-5НТ к покрытию на основе топливостойкой грунтовки ВГ-40.

### ***Ключевые слова:***

топливостойкая бесхроматная грунтовка, полимерные композиционные материалы, эпоксидный олигомер, модификатор, отвердитель, топливостойкость, водостойкость, адгезия

## **Введение**

Одним из перспективных направлений в области создания авиационной техники нового поколения является применение композиционных материалов (углепластиков) в конструкциях самолета. Применение высокомодульных композиционных материалов позволяет уменьшить вес конструкции без снижения эксплуатационных характеристик. Разработка технологии защиты кессон-бака из ПКМ позволит снизить вес конструкции на 20 % в сравнении с металлическими конструкциями. Однако длительное воздействие агрессивных сред (топливо и конденсат) в процессе эксплуатации изделий при контакте с ПКМ снижает прочностные характеристики углепластика, что приводит к снижению ресурса работы конструкции. Одним из наиболее важных требований к покрытиям топливных кессон-баков является их длительная топливо- и водостойкость при температурах эксплуатации [1-4]

Одним из наиболее важных требований к покрытиям для внутренних поверхностей элементов конструкций топливных кессон-баков является их длительная топливо- и водостойкость при температурах эксплуатации и сохранение защитных свойств на весь период эксплуатации изделия [5-8]

В разработках исследователей ведущих стран мира наблюдается тенденция снижения токсичности применяемых лакокрасочных материалов (например, бесхроматная грунтовка Aerodur CF 37047 ф. AkzoNobel). В России в настоящее время разработаны и внедрены в производство топливостойкие грунтовки, содержащие в качестве ингибиторов коррозии токсичные хроматные пигменты. В связи с этим, возникла необходимость создания систем ЛКП на основе российских лакокрасочных материалов для защиты панелей кессон-баков из ПКМ. При этом необходимо обеспечить совместимость бесхроматных грунтовок с герметиками, применяемыми для герметизации конструкций, в том числе топливостойкими, оценить длительную топливостойкость [9-10].



С целью повышения совместимости топливостойкой бесхроматной грунтовки с полисульфидным герметиком У-30МЭС-5НТ, проведена корректировка ранее разработанной рецептуры топливостойкой грунтовки ВГ-36. В результате проведенных исследований была разработана топливостойкая бесхроматная грунтовка ВГ-40, которая обладает совместимостью с полисульфидным герметиком У-30МЭС-5НТ.

### **Материалы и методы**

Исследованы свойства покрытий на основе топливостойких бесхроматных грунтовок, которые разработаны для защиты внутренней поверхности топливных кессон-баков из углепластика.

Основными критериями оценки физико-механических свойств покрытий на основе топливостойких бесхроматных грунтовок является их топливо- и водостойкость, которые оценивали по изменению адгезии, прочности пленки покрытия при растяжении (эластичность), прочности пленки покрытия при ударе после испытаний в топливе и воде в течение 2000 ч при температурах 20°C и 80°C. Исследованы адгезионные, а также физико-механические свойства топливостойких покрытий в исходном состоянии и после искусственного старения по циклу ЛИ-14 (-60 +100)°С в течение 10 циклов. Искусственное старение покрытий проводили по циклу ЛИ-14 (-60...+110)°С в течение 15 циклов согласно ММ-1.595-15-133-2002. Метод испытаний лакокрасочных покрытий заключается в циклическом воздействии на испытуемый материал попеременно высокой влажности, а также минусовых и повышенных температур. Оценку свойств ЛКП проводят визуально, а также по изменению адгезионных и физико-механических свойств покрытий. Один цикл испытаний соответствует выдержке в камере влажности при  $\phi = (98 \pm 2)\%$  и температуре  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$  в течение (16-16,5) ч, затем охлаждению при температуре минус 60°C в течение 1 ч; нагреву при температуре +110 °С в течение 2,5 ч; охлаждению при температуре минус 60 °С в течение 1 ч, затем нагреву при температуре +110 °С в течение 2,5 ч,

охлаждение образцов в течение 15 мин.

Топливнонабухаемость и влагопоглощение оценивали по изменению весовых характеристик покрытия после испытаний в течение 30 суток.

Совместимость разработанной грунтовки ВГ-40 с герметиком У-30МЭС-5НТ определяли по прочности связи герметика с покрытием при отслаивании. Прочность связи герметика при отслаивании (адгезию при отслаивании) определяли по ГОСТ 21981 в исходном состоянии и после испытаний в топливе при температуре 100 °С в течение 600 ч. Совместимость покрытия ВГ-40 с герметиком определяли в соответствии с ГОСТ 21981 на разрывной машине Zwick/Roell Z2/0.

### Результаты и их обсуждение

В таблице 1 приведены результаты, полученные при определении адгезионных и физико-механических свойств грунтовки

Таблица 1 – Адгезионные и физико-механические свойства топливостойких покрытий

Покры- тие	Адгезия, балл				Физико-механические свойства			
	к углепластику		к сплаву Д16 Ан.окс.н.хр.		Проч- ность при ударе, кг (Дж)	Проч- ность при растяж ении, мм	Проч- ность при изгибе , мм	Твер- дость, по ТМЛ, отн. ед.
	Исход- ная	После 10 суток увлажне ния	Исход- ная	После 10 суток увлаж- нения				
ВГ-40	1	1	1	1	50 (5,0)	5,7	1	0,37
ВГ-36	1	1	1	1	50 (5,0)	5,7	1	0,37

Из приведенных результатов следует, что разработанная топливостойкая грунтовка ВГ-40 по адгезионным и физико-механическим свойствам и твердости не уступает ранее разработанной топливостойкой грунтовки ВГ-36.

В таблице 2 приведены результаты определения совместимости покрытия на основе топливостойкой грунтовки ВГ-40 с герметиком У-30МЭС-5НТ

Таблица 2 – Адгезия при отслаивании герметика У-30МЭС-5НТ к топливостойкому покрытию на основе грунтовки ВГ-40

Грунтовка ВГ-40 + герметик У-30МЭС-5НТ	Прочность связи герметика при отслаивании, кН/м *	Характер разрушения образца
В исходном состоянии	3,63	СГ
После испытаний при температуре 100 °С в течение 300 ч	3,39	СГ
После испытаний при температуре 100 °С в течение 600 ч	2,91	СГ

\* в таблице приведены средние значения

Из полученных результатов следует, что покрытие на основе топливостойкой грунтовки ВГ-40 обладают хорошей совместимостью с герметиком У-30МЭС-5НТ, как в исходном состоянии, так и после испытаний в топливе ТС-1 при температуре 100 °С в течение 300 ч и 600 ч. Прочность при отслаивании при термостарении в топливе снижается с 3,63 кН/м до 2,91 кН/м, однако при этом разрушение образца при отслаивании происходит по герметику, т.е. прочность при отслаивании сохраняется на достаточно высоком уровне и превосходит прочность герметика.

На рисунке 1 приведены кинетические кривые сорбции покрытий на основе грунтовок ВГ-40 и ВГ-36 в дистиллированной воде в течение 30 суток.

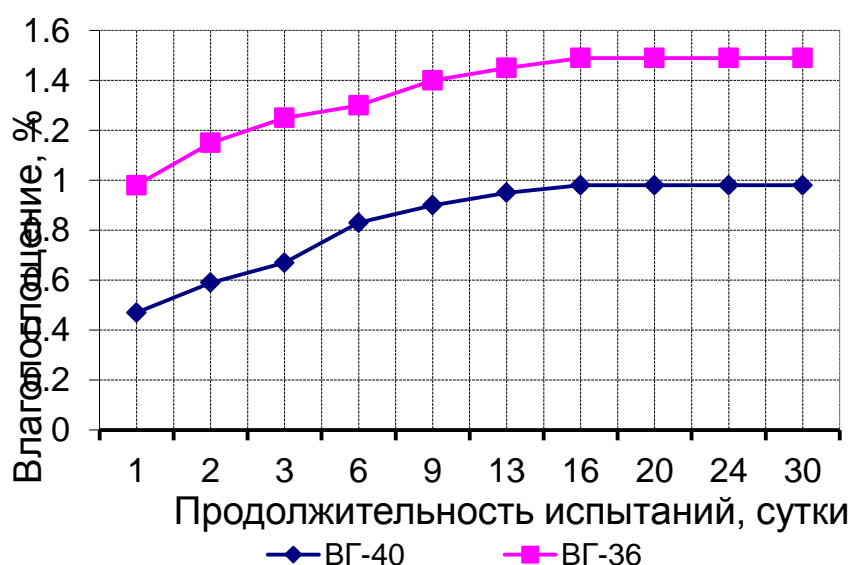


Рисунок 1 – Кинетические кривые сорбции покрытий на основе грунтовок ВГ-40 и ВГ-36 в дистиллированной воде

Из кинетических кривых видно, что при контакте топливостойких покрытий ВГ-36 и ВГ-40 с дистиллированной водой происходит набухание покрытия за счет процессов сорбции. При этом равновесное состояние устанавливается через 16 суток. Покрытия на основе топливостойких грунтовок характеризуются невысокими значениями влагопоглощения: средние значения влагопоглощения для ВГ-40 – 0,98 %, для ВГ-36 – 1,48 %.

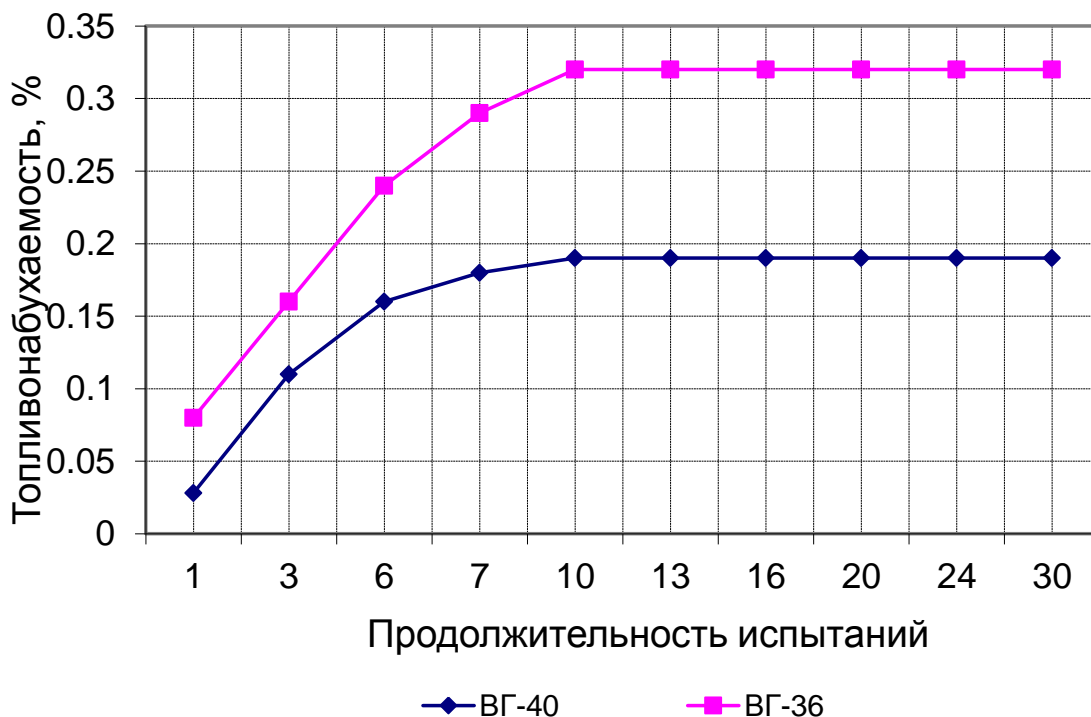


Рисунок 2 - Кинетические кривые сорбции покрытий на основе грунтовок ВГ-40 и ВГ-36 в топливе ТС-1

Из кинетических кривых (рисунок 4) видно, что при контакте покрытия с топливом ТС-1 происходит увеличение массы покрытия. При этом равновесная сорбция покрытий устанавливается через 10 суток. Покрытия на основе топливостойких бнхроматных грунтовок характеризуются высокой топливостойкостью. Средние значения топливнонабухаемости покрытий после 30 суток испытаний для грунтовки ВГ-40 составляют от 0,2, для грунтовки ВГ-36 – 0,32 %.

В таблице 3 приведены результаты определения адгезионных и физико-механических свойств покрытий на основе топливостойких бесхроматных грунтовок после длительных испытаний в топливе ТС-1 и дистиллированной воды при температурах 20°С в течение 2000 ч и 80°С в течение 2000 ч.

Таблица 3 – Определение адгезионных и физико-механических свойств топливостойких покрытий после длительных испытаний в топливе ТС-1 и воде

Покрытие	Адгезия, балл		Внешний вид покрытия после испытаний	Физико-механические свойства	
	К сплаву Д16 Ан. Окс.н.хр.	К углепластику ВКУ-25		Прочность при ударе, кг (Дж)	Прочность при растяжении, мм
После испытаний в топливе ТС-1 при температуре 20 °С в течение 2000 ч					
ВГ-40 – 2 слоя	1-2	1-2	Без изменений	50 (5,0)	6,4
ВГ-36 – 2 слоя	1-2	1-2	Без изменений	50 (5,0)	6,5
После испытаний в топливе ТС-1 при температуре 80 °С в течение 2000 ч					
ВГ-40 – 2 слоя	1-2	2	Потемнение покрытия	45 (4,5)	5,6
ВГ-36 – 2 слоя	1-2	2	Потемнение покрытия	45 (4,5)	5,7
После испытаний в воде при температуре 20 °С в течение 2000 ч					
ВГ-40 – 2 слоя	1-2	1-2	Без изменений	45 (4,5)	5,8
ВГ-36 – 2 слоя	1-2	1-2	Без изменений	45 (4,5)	5,8
После испытаний в воде при температуре 80 °С в течение 2000 ч					
ВГ-40 – 2 слоя	1-2	2	Незначительное изменение цвета	45 (4,5)	5,5
ВГ-36 – 2 слоя	1-2	2	Незначительное изменение цвета	45 (4,5)	5,3

Из результатов, приведенных в таблице 5, следует, что адгезия покрытия на основе грунтовок ВГ-40 и ВГ-36к сплаву Д16Ан.Окс.н.хр. и углепластику ВКУ-25 после испытаний в топливе ТС-1 при температуре 20°С сохраняется на достаточно высоком уровне и составляет 1-2 балла. После испытаний в воде при температуре 20°С адгезия к углепластику и сплаву Д16Ан.Окс.н.хр сохраняется на уровне 1-2 балла. Внешний вид покрытий не изменяется, физико-механические свойства не ухудшаются:

прочность при ударе – 5,0 Дж, прочность при растяжении (эластичность) 6,4–6,5 мм для обоих покрытий.

После испытаний в топливе при температуре 80°С происходит потемнение покрытий на основе ВГ-40 и ВГ-36. Однако адгезия покрытий на основе грунтовок ВГ-40 и ВГ-36 на углепластике ВКУ-25 сохраняется на уровне 1-2 балла, а на сплаве Д16 Ан.Окс.н.хр. незначительно снижается до 2 баллов. При этом происходит вполне закономерное изменение физико-механических свойств: для покрытий на основе грунтовок ВГ-40 и ВГ-36 прочность при ударе снижается с 5,0 Дж до 4,5 Дж, прочность при растяжении практически сохраняется на исходном уровне 5,7 – 5,8 мм.

После испытаний в воде при температуре 20 °С в течение 2000 ч адгезия топливостойких покрытий ВГ-40 и ВГ-36 на углепластике и на сплаве Д16 сохраняется на уровне 1-2 баллов, прочность при ударе снижается до 4,5 Дж, эластичность незначительно снижается до 5,8 мм.

После испытаний в воде при температуре 80°С наблюдается незначительное изменение цвета покрытий на основе ВГ-40 и ВГ-36. Адгезия покрытия на основе грунтовок ВГ-40 и ВГ-36 на сплаве Д16 Ан.Окс.н.хр. сохраняется на уровне 1-2 балла, а на углепластике ВКУ-25 наблюдается незначительное снижение адгезии до 2 баллов. При этом происходит вполне закономерное изменение физико-механических свойств: для покрытия на основе ВГ-40 прочность при ударе снижается с 5,0 Дж до 4,0 Дж, прочность при растяжении незначительно снижается до 5,3 мм.

Исследованы физико-химические свойства топлива ТС-1 после длительных испытаний в топливе ТС-1 образцов с топливостойкими грунтовками ВГ-36 и ВГ-40 при температуре 80 °С в течение 2000 ч.

Исследования проводились:

- по показателям ГОСТ 10227-86 с изм. 1-6, которые могли претерпеть изменения после контакта с покрытием на основе грунтовки

- по квалификационному методу определения содержания металлов в топливах для газотурбинных двигателей.

Результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Физико-химические и эксплуатационные свойства топлива ТС-1

Показатель свойств	Нормы по ГОСТ 10227	Исходное топливо	Результат анализа после контакта	
			ВГ-36	ВГ-40
Плотность при 20 оС, кг/м <sup>3</sup> , не менее	760	786	786	786,2
Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с (сСт) при температуре: -20 °С, не менее -минус 20 °С, не более -минус 40 °С, не более	1,3	1,34	1,33	1,34
	8	2,9	3,1	3
	-	5,4	5,5	5,6
Высота некопящего пламени, мм, не менее	25,0	25,2	25,2	26,6
Кислотность, мг КОН на 100 см <sup>3</sup> топлива, не более	0,7	0,15	0,16	0,30
Йодное число, г йода на 100 г топлива, не более	2,5	0,25	0,15	0,14
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, не ниже	28	38	38	38
Термоокислительная стабильность в статических условиях при 150 °С, не более -концентрация осадка, мг на 100 см <sup>3</sup> топлива	18,0	6,0	7,6	3,5
Концентрация фактических смол, мг на 100 см <sup>3</sup> топлива, не более	3	Отсутств.	Отсутств.	2,8
Массовая доля общей серы, не более	0,20	0,025	0,020	0,0164
Массовая доля меркаптановой серы, % не более	0,003	0,0015	0,0014	0,008
Испытание на медной пластинке при 100 °С в течение 3 ч	Выдерж.	Выдерж.	Выдерж.	Выдерж.
Зольность, %, не более	0,003	Отсутств.	Отсутств.	0,001
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отсутств.	Отсутств.	Отсутств.	Отсутств.
Содержание механических примесей и воды	Отсутств.	Отсутств.	Отсутств.	Отсутств.

Из полученных результатов следует, что реактивное топливо ТС-1 исходное по исследованным показателям соответствует нормам ГОСТ 10227-86 для топлива ТС-1, высший сорт;

- реактивное топливо ТС-1 после контакта с покрытием на основе грунтовок ВГ-36 и ВГ-40 при температуре 80°C в течение 2000 ч по показателям, которые могли претерпеть изменения, соответствует нормам ГОСТ 10227 для топлива ТС-1, высший сорт и квалификационного метода определения содержания металлов в топливах для авиационных газотурбинных двигателей.

- контакт реактивного топлива ТС-1 при температуре 80°C в течение 2000 ч с покрытием на основе грунтовок ВГ-36 и ВГ-40 не оказывает влияния на его физико-химические и эксплуатационные свойства.

Следует отметить, что топливостойкие грунтовки ВГ-40 и ВГ-36 – грибостойки, после испытаний в среде топлива в течение 3-х месяцев грибостойкость вышеуказанных покрытий 1 балл.

### **Выводы**

На основании проведенных исследований:

- разработаны топливостойкие бесхроматные грунтовки ВГ-36 и ВГ-40, которая обладает хорошей совместимостью с тиоколовым топливостойким герметиком У-30МЭС-5НТ;

- определены топливостойкость и водостойкость покрытий на основе топливостойких бесхроматных грунтовок после длительных испытаний в топливе ТС-1 и воде;

- грунтовочные покрытия при контакте с топливом практически не снижают основных характеристик топлива.

Применение топливостойких бесхроматных грунтовок ВГ-36 и ВГ-40 для защиты кессон-баков из ПКМ обеспечит исключение применения токсичных хроматных пигментов в составе грунтовки, повысит экологическую безопасность процесса окраски изделий авиационной техники.



## Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С.3-33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди /под общей ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2012. 520 с.
3. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение: итоги и перспективы // Вестник Российской академии наук. 2002. Т. 72 № 1. С. 3-12.
4. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. № 6. С.520-530..
5. Чеботаревский В.В., Кондрашов Э.К. Технология лакокрасочных покрытий в машиностроении. М.: Машиностроение. 1978. 295 с.
6. Гольдберг М.М., А.В. Корюкин, Э.К. Кондрашов Покрытия для полимерных материалов. М.: Химия. 1980. 287 с.
7. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. Л.: Химия. 1981. 252 с.
8. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Лебедева Т.А., Малова Н.Е. Развитие авиационных лакокрасочных материалов //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №5. С. 49–54.
9. Семенова Л.В., Малова Н.Е., Кузнецова В.А., Пожога А.А. Лакокрасочные материалы и покрытия //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 315–327.
10. Кузнецова В.А., Кузнецов Г.В. Тенденции развития в области топливостойких лакокрасочных покрытий для защиты топливных кессон-баков (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. научн.-техн. журн., 2014. № 11. Ст. 07. URL: //http://www/viam works.ru. (дата обращения 12.10.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-11-8-8

УДК 621.357

## **Медь-полимерные покрытия, получаемые методом катодного электроосаждения**

Силаева А.А.<sup>1</sup>; Квасников М.Ю.<sup>1</sup>, д.т.н.

[asilaeva@muctr.ru](mailto:asilaeva@muctr.ru); [kvasnikovm@mail.ru](mailto:kvasnikovm@mail.ru)

<sup>1</sup>*ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева»*

### ***Аннотация:***

В работе изложен новый подход к получению наполненных металлическими наночастицами полимерных покрытий путем совмещения метода катодного электроосаждения полимерных электролитов и восстановления металлов из органозолой на катоде. Показаны оптимальные параметры процесса, исследованы свойства, состав и структура покрытий.

### ***Ключевые слова:***

нанонаполненные системы, медь-полимерные покрытия, электроосаждения, полиэлектролиты

## Введение

Металл-полимерные покрытия и композиционные материалы - перспективные материалы, способные сочетать преимущества полимеров (легкость, эластичность, изоляция и т.д.) и металлов (твердость, электропроводимость, теплопроводность). Особый интерес представляют наноуполненные покрытия и композиционные материалы, поскольку благодаря эффектам, характерным для наноструктурированных систем такие материалы обладают уникальными свойствами, помимо полезного сочетания характерных для металл-полимерных систем, материалы способны проявлять сверхпроводимость, необычные оптические характеристики и проявлять сверхкаталитическую активность [1].

Все способы получения металл-полимерных систем разделяют на две основные категории *in situ* и *ex situ*. В методах *ex situ* предварительно полученные наночастицы металла распределяют в полимерной матрице, как наполнитель. При этом, существуют некоторые технологические сложности для достижения равномерного распределения частиц, поскольку они обладают высокой химической активностью, легко окисляются на воздухе и склонны к коагуляции благодаря высокой поверхностной энергии.

В методах *in situ* наночастицы формируются в среде полимера за счет определенных химических или физических процессов, процессы что может сопровождаться полимеризацией или поликонденсацией. В настоящее время по всему миру ведутся работы по исследованию способов получения подобных систем. На данном этапе разработанные технологии не нашли широкого применения в промышленности. Поэтому привлекательной является цель разработать технологичный способ получения металл-наноуполненного покрытия [2].

Нами была предложена технология получения *in situ* металл-полимерных покрытий, основой которой является широко-распространенный в промышленности способ получения покрытий метод катодного

электроосаждения и формирование металлических наночастиц на катоде из органозолой стабилизированных поверхностно-активными веществами (ПАВ) [3].

Медь доступный металл с повышенной теплопроводностью – перспективен для применения в лакокрасочных покрытиях, помимо теплопроводности медь может придать антибактериальные и фунгицидные свойства покрытиям [4].

Для таких изделий как радиаторы, и прочие теплоотводящие устройства метод катодного электроосаждения применяется при окраске, увеличение теплопередачи с их поверхностей является весьма актуальным вопросом.

#### **Методы исследований**

Метод окраски катодного электроосаждения – способ в ходе которого формируются равномерные по толщине покрытия на изделиях сложной конфигурации. Основой материалов является водорастворимый полимерный электролит, представляющий собой эпоксиаминный аддукт, модифицированный блокированным диизоцианатом, переведенный в водорастворимое состояние при взаимодействии с уксусной кислотой.

В ходе нанесения происходит наложение электрического напряжения, в результате чего происходит электролиз воды и на катоде выделяются ионы гидроксила, поликатион пленкообразующего взаимодействует с ними и таким образом формируется нерастворимый в воде полимерный осадок. В качестве исходного вещества для формирования медных частиц выбран ацетат меди, чтобы исключить влияние посторонних ионов на процесс электроосаждения.

Для получения медь-полимерных ПК были приготовлены композиции с различным содержанием ацетата меди. Композиции готовили путем смешения раствора ацетата меди и полиэлектролита.

Покрытия наносили в ячейке для электроосаждения объемом 500 мл, при постоянном перемешивании и постоянной температуре 33-35 °С. Время окраски от 1 до 3 минут. Концентрация эмульсии полиэлектролита составляет 15 % масс., концентрация водного раствора ацетата меди 5,5 % масс.

После нанесения и промывки, покрытия формируются под действием высоких температур от 180-200 °С. При этом происходит разблокировка изоцианатных групп и их последующее взаимодействие с функциональными группами пленкообразующего.

Исследование свойств покрытий проводили с помощью методик ГОСТ для лакокрасочных материалов и покрытий: ГОСТ 9.414-2012, "Метод оценки внешнего вида ЛКП"; ГОСТ Р 53007-2008, "Метод испытания на быструю деформацию (прочность при ударе)"; ГОСТ Р 52740-2007, "Метод определения прочности покрытий при изгибе вокруг цилиндрического стержня"; ГОСТ 31149-2014, "Определение адгезии методом решетчатого надреза"; ГОСТ Р 54586-2011, "Метод определения твердости покрытия по карандашу"; ГОСТ 6507-1 2007.

Элементный состав покрытий определяли методом энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа на приборе Quanta 650 с модулем EDAX.

Определение концентрации элемента (Cu, Ni, Fe) в растворе осуществляли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Измерения проводились на эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой IRIS Intrepid II производства формы «ThermoElectron» (США). Параметры линейной зависимости определялись по градуировочным растворам Cu, Fe, Ni в азотной кислоте (2%-й раствор) с содержанием по 10 мкг/мл каждого элемента.

Определение теплопроводности проводили импульсным методом в условиях нестационарного температурного поля путем сравнительного

измерения теплопроводности образца-эталоны и образца-эталоны вместе с испытываемыми образцами.

### Результаты и их обсуждение

В ходе исследования процессов электроосаждения металл-полимерных композиций было определено оптимальное напряжение электроосаждения, которое характеризуется резким изменением массы покрытий «эффект переосаждения», как видно на рисунке 1. Для всех композиций оно соответствует области 180-200 В.

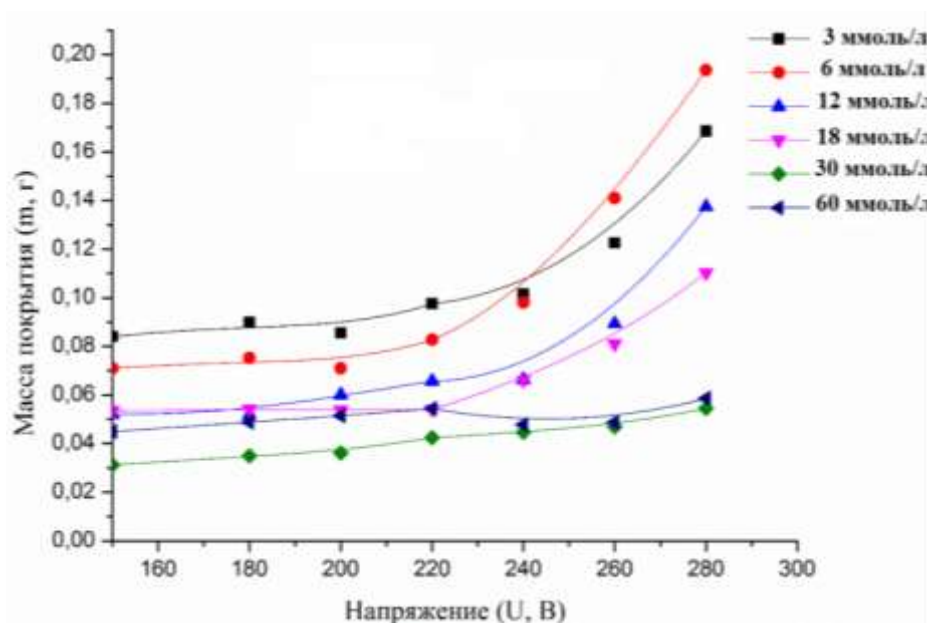


Рисунок 1 – Зависимость прироста массы покрытия от напряжения электроосаждения

Исследовали зависимость массы покрытий от времени нанесения. На рисунке 2 видно, что масса металл-полимерных покрытий снижается по сравнению с полимерными а максимальная масса покрытий достигается раньше. Это обусловлено восстановлением металла и растрачиванием энергии на этот процесс.

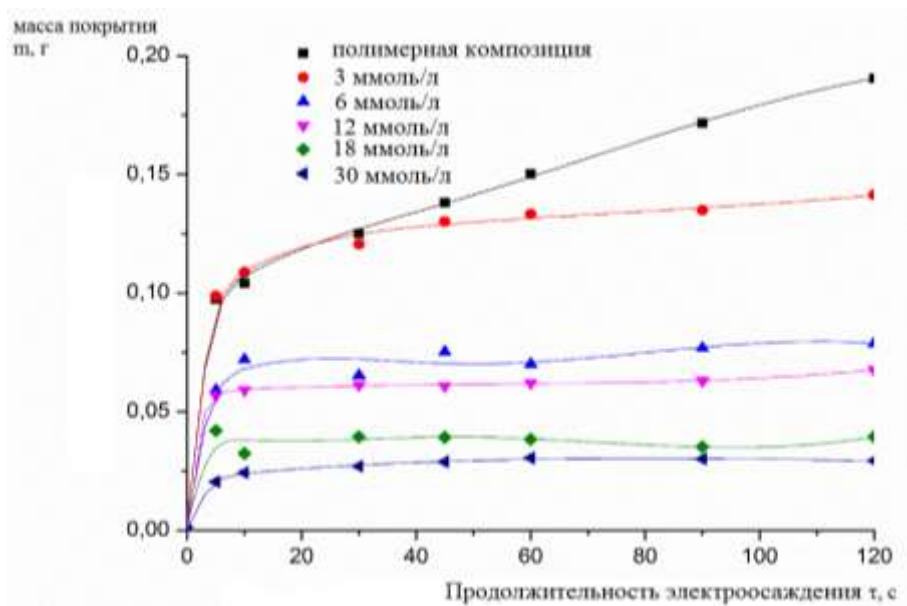


Рисунок 2 – Зависимость массы покрытия (m,г) от времени (τ,с) электроосаждения

При этом характерно значительное значение силы тока в первые секунды процесса по сравнению с электроосаждением полимерного покрытия, как видно на токовых кривых (рисунок 3) это так же свидетельствует о смешанном механизме электроосаждения и менее интенсивной изоляции.

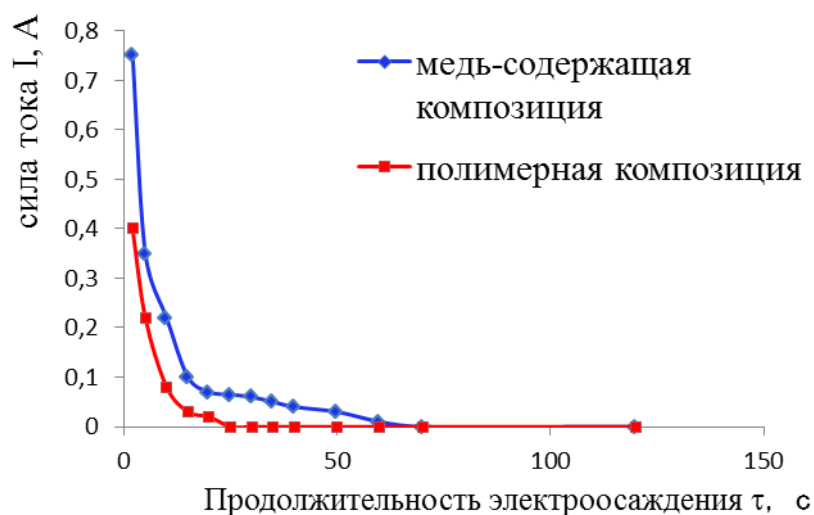


Рисунок 3 – Токowe кривые полимерной и медь-содержащей композиции

Было определено содержание меди в покрытиях методом энерго дисперсионного рентгеноспектрального микроанализа и установлено, что в покрытии присутствует медь до 2%, и ее содержание в пк прямопропорционально зависит от концентрации ацетата меди в композиции для электроосаждения. В таблице 1 приведены полученные значения.

Таблица 1 – Зависимость содержания меди в покрытии от концентрации ее ацетата в композиции

Содержание ацетата меди в композиции, ммоль/л	Содержание $\text{Cu}^{2+}$ по отношению к полиэлектролиту, %	Содержание меди в покрытии, % масс
6	0,24	0,48
12	0,50	1,2
18	0,77	1,5

Также определены свойства полученных покрытий, приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Свойства медь-полимерных покрытий

Свойства медь-полимерного покрытия	Концентрации ацетата меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в рабочем растворе, ммоль/л						
	0	3	6	12	18	30	60
Толщина, мкм	23-25	16-18	16-18	12-14	10-12	7-9	8-10
Адгезия, балл	1	1	1	1	1	2	2
Прочность при изгибе, мм	1	1	1	1	1	1	1
Прочность при ударе, см	70	100	100	100	100	100	100
Твёрдость по карандашу, Н	5	5	6	7	7	8	8
Качество покрытий	Высокое	Высокое	Высокое	Высокое	Высокое	Низкое	Низкое

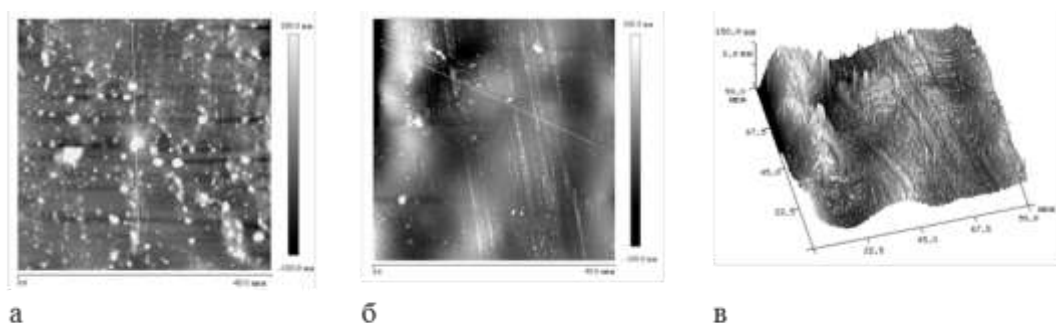
Для всех исследуемых композиций характерно увеличение прочности и твердости при отличной адгезии и эластичности, что является нетипичным,



поскольку при увеличении твердости обычно наблюдается снижение эластичности.

Для образцов, полученных при концентрации выше 18 ммоль/л характерно снижение адгезии и ухудшение внешнего вида. Желательно было получить теплопроводные покрытия, таким образом, оптимальными условиями для получения покрытий приняли 18 ммоль/л так как при этом максимальное содержание меди при сохранении высоких характеристик покрытия.

Структуру покрытий определяли методом атомно-силовой микроскопии. На рисунке 4 представлены микрофотографии медь-полимерных и полимерных покрытий, а также топография медь-полимерного покрытия.



а – медь-полимерное покрытие, б – полимерное покрытие;  
в – топография поверхности медь-полимерного покрытия

Рисунок 4 – Микроморфология покрытий.

Для медь-полимерного покрытия отмечено формирование кластеров до 140 нм, частиц с размером до 40 нм. Для полимерного такого не наблюдается. Таким образом, в рамках единого технологического процесса *in situ* удалось создать условия для формирования наноструктурированного медь- полимерного покрытия.

Был исследован механизм процесса формирования чатиц меди в полимерной матрице с помощью атомно-эмиссионной спектрометрии со связанной плазмой. Для этого были приготовлены пробы для анализа путем

растворения неотвержденного покрытия, полученного при различном времени нанесения в растворе уксусной к-ты. То есть покрытие снова приобретает растворимость. На рисунке 5 Приведена зависимость содержания меди в пробах и изменение массы покрытий во времени, их характер идентичен.

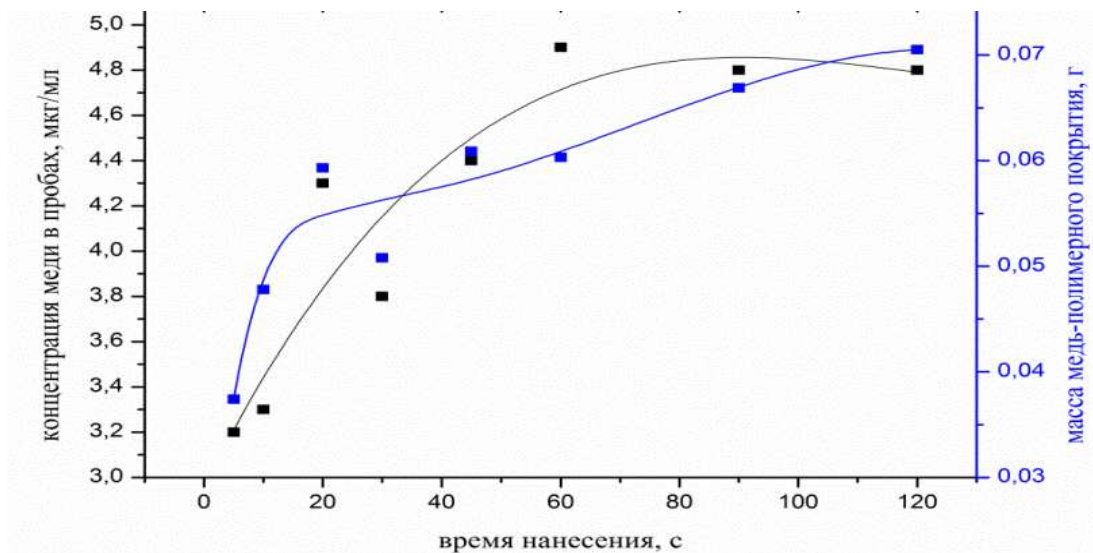


Рисунок 5 – Зависимость концентрации меди в пробах и привеса массы медь-полимерных покрытий от времени электроосаждения

На рисунке 6 приведено рассчитанное по результатам анализа содержание меди в покрытиях от времени осаждения.

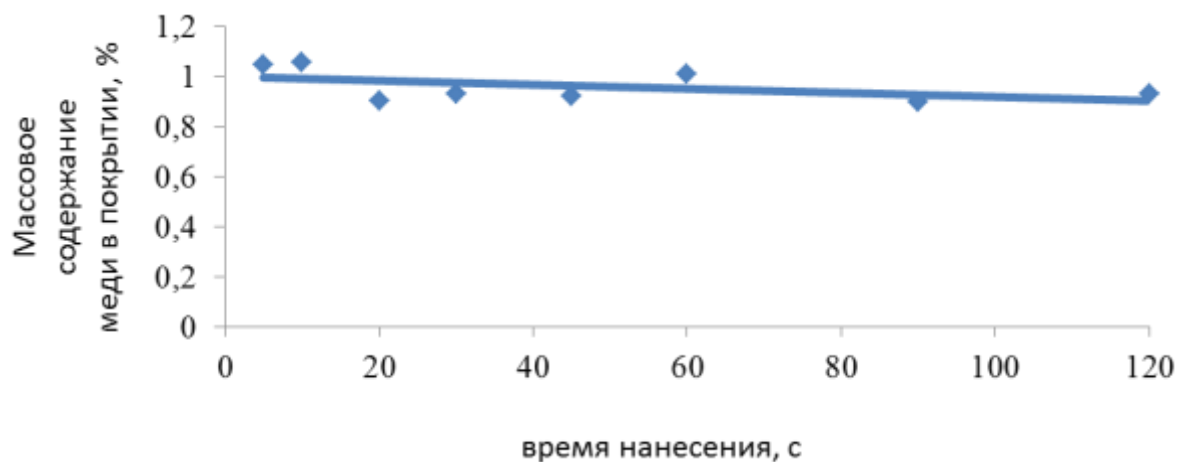


Рисунок 6 – Зависимость содержания меди в покрытии от времени нанесения

Видно, что содержание меди постоянно и практически не меняется на протяжении всего процесса. Таким образом, можно заключить, что медь осаждается на протяжении всего процесса. Это позволяет сделать предположение о равномерном распределении меди в покрытии. Что является весьма сложным при получения наноразмерных частиц.

Поскольку ожидали получить теплопроводные покрытия, соответственно был определен коэффициент теплопроводности. Результаты измерений приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Исследование теплопроводности покрытий

Исследуемый образец	Толщина образца, мм	Средняя температура, °С	Тепловое сопротивление, К/Вт·10 <sup>3</sup>	Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К
Эталон «сталь»	0.404	57	0.07	5.771
		82	0.08	5.05
		107	0.08	5.05
Полимерное покрытие	0.455	57	0.49	0.929
		81	0.48	0.948
		106	0.47	0.968
Медь-полимерное покрытие	0.436	57	0.32	1.363
		82	0.27	1.615
		107	0.24	1.817

Теплопроводность медь-полимерных покрытий превышает значение коэффициента теплопроводности полимерных покрытий в 1,5-2 раза. Кол-во тепла передающегося через стенку определенной толщины и площади, определяется следующей формулой :

$$Q = \frac{\lambda}{\delta} \cdot \Delta T \cdot F \cdot \tau,$$

где Q – количество теплоты, передающееся через стенку F, за время  $\tau$ ;  $\Delta T$  – разница внутренней и внешней температур стенки;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности материала,  $\delta$  - толщина стенки.

Таким образом, общее количество теплоты увеличится также в 1,5-2 раза.

**Выводы:**

– Показана принципиальная возможность получения медь-полимерных покрытий сочетанием в едином процессе электроосаждения аминоксодержащего полимерного электролита с электрохимическим осаждением ацетата меди на катоде. Установлен оптимальный состав композиций и условия электроосаждения для получения медь-полимерных покрытий хорошего качества.

– С помощью методов физико-химического анализа установлен механизм электроосаждения и формирования медь-полимерного покрытия. Доказано, что соосаждение меди и полиэлектролита протекает и одновременно, и с постоянной скоростью, причем медь равномерно распределяется по всей толщине покрытия.

– Показано, что электроосаждение полиэлектролитов и солей металла из общего электролита может являться новым методом получения *in-situ* наночастиц металла в полимерной матрице лакокрасочного покрытия с формированием наноструктурированных металлополимерных покрытий.

– Изучены свойства полученных медь-полимерных покрытий. Установлено, что медь-полимерные покрытия при сохранении хорошей адгезии и эластичности превосходят полимерные покрытия по твердости и прочности, обладают теплопроводностью в 1,5 раза большей по отношению к чисто полимерным покрытиям.

Литература

1. G. Carotenuto and L. Nicolais, Nanocomposites, Metal-Filled, in the Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Wiley, New York (2003);
2. Помогайло А.Н., Розенфельд А.Н., Уфланд В.К. Наночастицы металлов в полимерах: М.: Химия, 2000.- 662 с.
3. А.А. Силаева, М.Ю. Квасников, О.А. Романова, А.В. Павлов, Лвин Ко Ко. Наноструктурированные лакокрасочные металлополимерные покрытия// Российские нанотехнологии. 2018. Том 13. № 1-2, С. 65-70.

4. W. Chen, Z. Wang, C. Zhi, W. Zhang, High thermal conductivity and temperature probing of coppernanowire/upconversion nanoparticles/epoxy composite, Compos. Sci. Technol. 130 (2016) 63–69.

УДК 541.64:66.095.262.2

## **Антикоррозионные лакокрасочные покрытия на основе фторированных полимеров**

Емельянов Г.А.<sup>1</sup>, д.х.н.; Родин В.М.<sup>1</sup>, к.х.н.; Кулаченков С.А.<sup>1</sup>;  
Чернявский Г.Г.<sup>1</sup>; Новикова А.А.<sup>1</sup>; Кокотин И.В.<sup>1</sup>; Пурцеладзе В.И.<sup>1</sup>

[rodin\\_viktor@mail.ru](mailto:rodin_viktor@mail.ru); [serg643@rambler.ru](mailto:serg643@rambler.ru); [ChernyavskiyGrigoriyG@gmail.com](mailto:ChernyavskiyGrigoriyG@gmail.com);  
[anastacianovikova@rambler.ru](mailto:anastacianovikova@rambler.ru); [risti63@yandex.ru](mailto:risti63@yandex.ru); [dze1952@mail.ru](mailto:dze1952@mail.ru)

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева»*

### **Аннотация:**

Доля низкомолекулярных фторкаучуков пригодных для изготовления изделий, длительно работающих в жестких условиях, относительно мала. Поэтому перспективным направлением является получение новых материалов для термоагрессивостойких герметиков и покрытий.

### **Ключевые слова:**

фторсополимеры, винилиденфторид, гексафторпропилен, сополимеризация

## **Вводная часть**

В связи с развитием высокотехнологичных областей промышленности (авиационная, ракетно-космическая, нефтехимическая, автомобильная, атомная и др.) и необходимостью осуществления мероприятий по импортозамещению в данных областях техники, возрастает потребность в разработке и испытании новых специальных материалов с повышенной стойкостью в условиях экстремальных внешних воздействий в широком диапазоне температур. Такими материалами, в первую очередь, являются фторполимеры, благодаря своим основным физико-химическим и упруго-прочностным характеристикам.

Одним из перспективных направлений развития фторполимерной химии является модификация различными способами уже известных материалов. Наиболее интересным представляется применение для этой цели функциональных фторполимеров.

Производство фторполимеров в России и за рубежом сосредоточено в основном на выпуске высокомолекулярных гомо- и сополимеров, при этом доля низкомолекулярных фторкаучуков пригодных для изготовления изделий, длительно работающих в жестких условиях, относительно мала.

Среди требований, предъявляемых низкомолекулярным фторполимерам (ММ менее 100 000 Да), как к основе герметиков и покрытий следует отметить возможность эксплуатации их при низких температурах, высокую термо-, масло-, бензостойкость, атмосферостойкость, устойчивость к воздействию кислорода и ряда других агрессивных сред, а также устойчивость к ионизирующему излучению и ряду связанных с возможным радиационным воздействием факторов.

Одними из наиболее востребованных фторкаучуков являются фторэластомеры на основе винилиденфторида (1,1-дифторэтилена, ВДФ) и гексафторпропилена (гексафторпропен-1, ГФП).

С целью придания фторэластомерам на основе ВДФ и ГФП способности к вулканизации, в том числе, при нормальных условиях, в состав полимерной цепи необходимо вводить звенья бифункциональных фторорганических соединений (БИФОРС). Такие БИФОРС также часто называют «третьими» мономерами. Кроме двойных связей, необходимых для вхождения в полимерную цепь при радикальном процессе, они содержат реакционноспособные группы необходимые для последующей сшивки. Разработка технологий синтеза низкомолекулярных функциональных фторсополимеров (НФП) дает возможность получать высокотехнологичные фторэластомеры, обладающие высокой текучестью и способностью вулканизоваться при комнатных температурах. Такие материалы можно использовать в промышленности в качестве защитных покрытий, герметиков и различных пластифицирующих добавок в термоагрессивостойкие полимерные материалы.

До настоящего времени для разработки фторэластомерных материалов с улучшенными физико-механическими, температурными и другими эксплуатационными характеристиками, а также обеспечения возможности их структурирования, в основном использовались относительно дорогостоящие и дефицитные перфторалкилвиниловые эфиры (ф-ВЭ) [1].

Поиск новых вариантов модифицирующих мономеров привел к использованию в качестве «третьего» мономера при сополимеризации фторолефинов также перфторалкилаллиловые эфиры (ф-АЭ) [2] и, в частности, перфтораллилфторсульфата (ПАФС) [3], как одного из характерных представителей перфтораллиловых эфиров. Использование ф-АЭ стало возможным после разработки усовершенствованной технологии синтеза ПАФС [4].

### **Экспериментальная часть**

Синтез низкомолекулярных функциональных фторсополимеров на основе ВДФ, ГФП и ПАФС (С26-ФС) различного состава методом растворной



полимеризации в галогенсодержащих фторуглеродах (R-113). Ниже приводятся характерные примеры синтеза сополимеров класса С26-ФС.

В вакуумированный и охлажденный до  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  аппарат из нержавеющей стали (марки 08X12Н10Т) емкостью 0,5 л, снабженный экранированной мешалкой, мановакуумметром, двумя штуцерами для подачи реагентов, карманом для термопары и рубашкой для термостатирования, поэтапно загружают рассчитанное количество сомономеров ВДФ, ГФП и ПАФС, поддерживая охлаждение реактора. Затем в аппарат подают охлажденный до  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  раствор перфтордиацилперекиси (ПФДАП) в хладоне-113, и дополнительно, до достижения общего рассчитанного объема загрузки реактора (0,37 л) охлажденный растворитель. Далее содержимое реактора постепенно нагревают при перемешивании и выдерживают в диапазоне температур от 30 до  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Процесс продолжают в течение нескольких часов и прекращают при достижении постоянного значения давления в реакторе. Затем удаляют непрореагировавшую газовую фазу сомономеров и отгоняют растворитель при температуре  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давлении 5–7 мм. рт. ст.

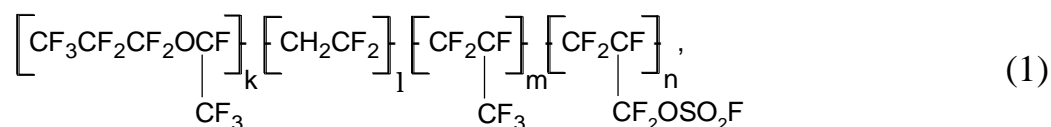
*Пример получения сополимера С26-ФС (II).* По вышеприведенному способу в реактор загружали 47,4 г (0,74 моль) ВДФ, 67,6 г (0,45 моль) ГФП, 41,4 г (0,18 моль) ПАФС; 82,2 мл (0,021 моль) 0,25 М раствора ПФДАП в R-113, и дополнительно, 180 мл R-113. Молярное соотношение мономеров ВДФ:ГФП:ПАФС составляло 1 : 0,61 : 0,24 соответственно, а молярное отношение ПФДАП к сумме мономеров 0,015 : 1. Процесс проводили при температуре  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Фторполимеры с реакционноспособными группами, введенными на стадии синтеза, имеют высокую текучесть, что обусловлено их низкой молекулярной массой. Введение простых эфирных групп в боковую цепь сополимеров способствует снижению вязкости и улучшает низкотемпературные характеристики [1]. Это позволяет получать

фторэластомеры с комплексом полезных технологических свойств. Так, например, становится возможным осуществить процесс структурирования при комнатной температуре с использованием минимального количества растворителя или при полном отсутствии его. В качестве вулканизационных мономеров мы выбрали перфтораллиловые эфиры, как альтернативу аналогичным перфторвиниловым эфирам [2].

Были синтезированы сополимеры со среднечисленной молекулярной массой 7000–17 000 Да путем взаимодействия ВДФ, ГФП и ПАФС (С26-ФС) в присутствии инициатора ПФДАП, для создания в дальнейшем на их основе высокотехнологичных защитных покрытий с новыми свойствами.

Структура сополимеров С26-ФС по данным  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектроскопии соответствует формуле (1):



$l = 28\text{--}67$ ;  $m = 8\text{--}21$ ;  $n = 2\text{--}4$  – соотношение соответствующих мономерных звеньев в макроцепи С26-ФС,  $k = 1\text{--}2$  (фрагмент инициатора).

Общий характер  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектров, на примере одного из синтезированных сополимеров С26-ФС, показан на рис. 1 и 2.

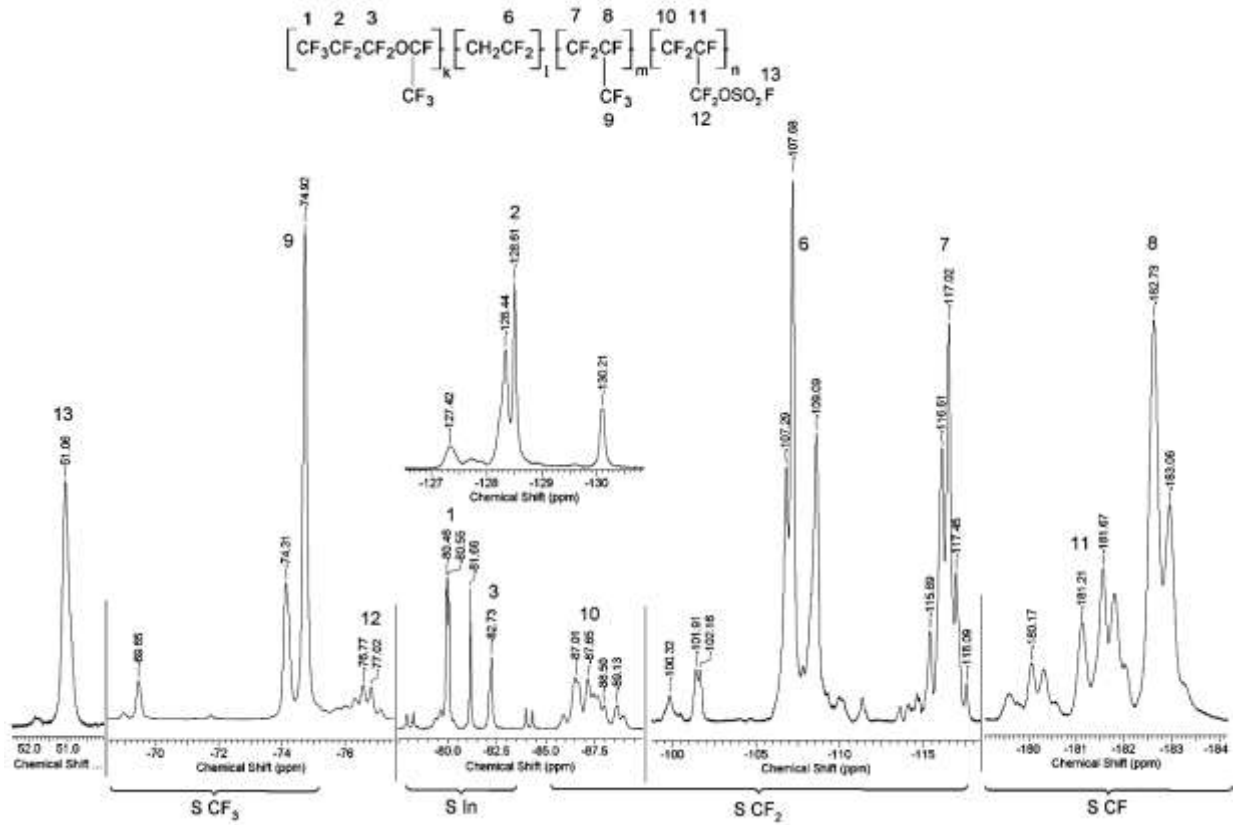


Рис. 1.  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектр сополимера С26-ФС (II)

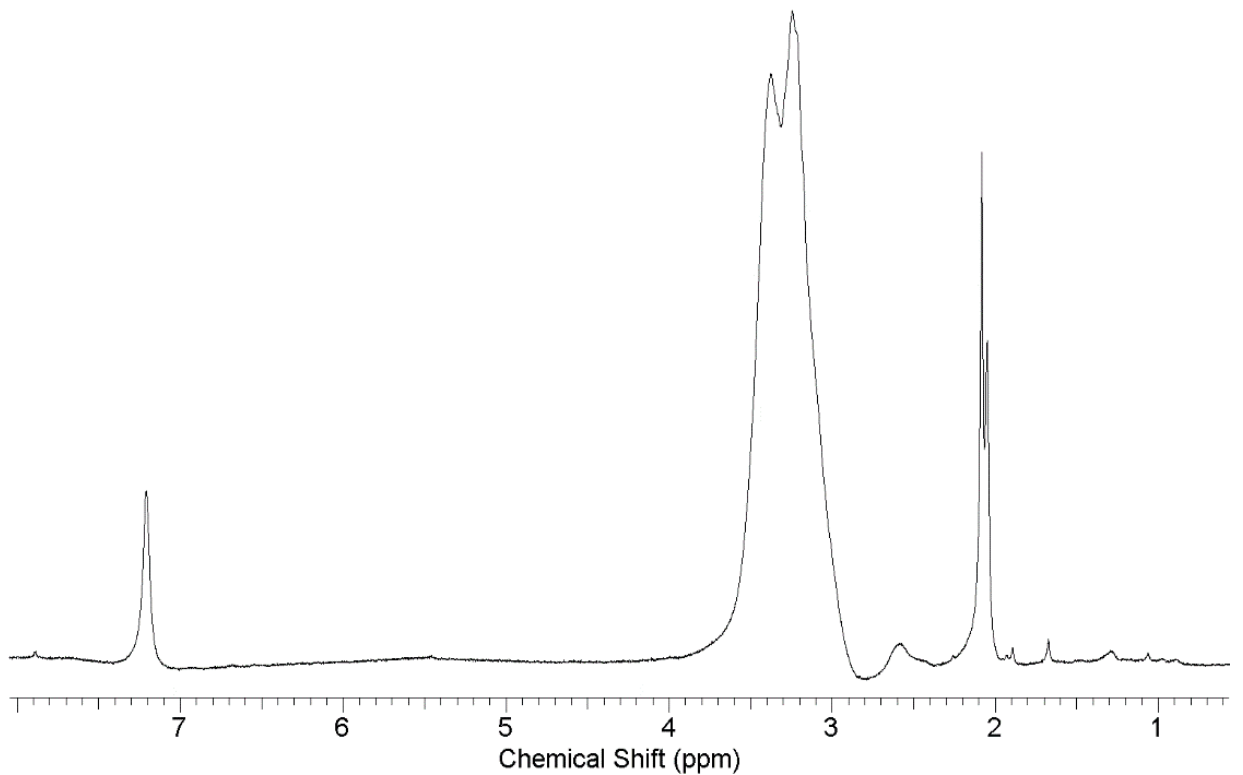


Рис. 2.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр сополимера С26-ФС (II)

В  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектре (рис. 1) сополимера С26-ФС наблюдаются сигналы ядер фтора дифторметиленовых ( $\text{CF}_2$ -), фторметиновых ( $\text{CF}$ -) и трифторметильных ( $\text{CF}_3$ -) групп звеньев ВДФ, ГФП, ПАФС, а также инициатора (ПФДАП), как основной цепи, так и боковых подвесок. Особенность анализа спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  фторсополимеров состоит в том, что для многих сигналов характерно уширение, вызывающее перекрывание пиков, что затрудняет точное отнесение сигналов, соответствующее отдельным группам и расчет их относительного содержания в составе цепи полимера. Также в  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектре присутствует характерный сигнал, отнесенный к триаде (ГФП–ВДФ–ГФП). Интенсивность сигналов пропорционально содержанию различных групп звеньев, их сочетание в составе сополимеров сказывается на физико-химических характеристиках сополимеров.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр сополимера С26-ФС) представлен на рис. 2. Соотнесение сигналов не противоречит известным литературным данным близких по структуре сополимеров ВДФ и ГФП.

Расчет состава сополимеров осуществляли на основе анализа структуры сигналов  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектра. Мольные доли мономеров в составе сополимера определены по формулам (2, 3, 4) [5], где  $S_{\text{CF}_3}$ ,  $S_{\text{CF}_2}$  и  $S_{\text{CF}}$  интенсивность соответствующих групп звеньев ВДФ, ГФП, ПАФС и инициатора в спектре (рис. 1):

Мольная доля ГФП в сополимере:

$$[\text{ГФП}] = \frac{2S_{\text{CF}_3}}{3 \sum S_{\text{CF}_2}} + \frac{2S_{\text{CF}}^{\text{ГФП}}}{\sum S_{\text{CF}_2}} + \frac{S_{\text{CF}_2}^{\text{ГФП}}}{\sum S_{\text{CF}_2}}, \quad (2)$$

Мольная доля ПАФС в сополимере:

$$[\text{ПАФС}] = \frac{2S_{\text{CF}}}{\sum S_{\text{CF}_2}}, \quad (3)$$

Мольная доля ВДФ в сополимере:

$$[\text{ВДФ}] = 1 - [\text{ГФП}] - [\text{ПАФС}]. \quad (4)$$

Так, брутто-формула для сополимера С26-ФС соответствует виду:  
Инициатор—(ВДФ)<sub>36,7</sub>—(ГФП)<sub>15,8</sub>—(ПАФС)<sub>3,5</sub>.

Рассчитанная из <sup>19</sup>F ЯМР-спектра среднечисленная молекулярная масса коррелирует с данными гель-проникающей хроматографии. Данные по загрузке мономеров, рассчитанные значения мольной доли мономеров в составе сополимера, соотношение звеньев в составе и среднечисленная молекулярная масса полученных сополимеров С26-ФС представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Состав синтезированных сополимеров С26-ФС

Образец С26-ФС	M <sub>n</sub> <sup>*</sup>	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub>	Загрузка мономеров, % мол.			Состав сополимера, мол. доля			Соотн. звеньев m : n : l
			ВДФ	ГФП	ПАФС	[ВДФ]	[ГФП]	[ПАФС]	
I	16 400	2,42	57,9	35,3	6,8	0,634	0,307	0,041	42,1 : 20,4 : 2,7
II	12 000	1,64	54,0	32,8	13,2	0,628	0,270	0,065	36,7 : 15,8 : 3,5
III	7200	1,57	57,0	33,8	9,2	0,622	0,298	0,051	28,7 : 13,8 : 2,3

M<sub>n</sub><sup>\*</sup> — среднечисленная молекулярная масса, определенная методом ГПХ.

Ранее был разработан способ синтеза низкомолекулярных функциональных фторсополимеров (НФП) различной массы и состава, при варьировании исходных параметров процесса [6]:

- соотношения основных мономеров;
- температуры разложения;
- концентрация ПФДАП;
- количества вводимого «третьего» ф-АЭ сомономера.

Экспериментально определено оптимальное исходное соотношение основных мономеров ВДФ : ГФП (1,67–1,70) : 1. Наилучшим считается введение перфтораллилового сомономера в состав сополимера со значением по функциональности от 2 до 4. Применяемая технология позволяет

варьировать молекулярную массу получаемых сополимеров. Для этого необходимо менять концентрацию ПФДАП (0,7–1,5 % мол.) и температуру процесса (30–50 °С). При этом необходимо учитывать, что в зависимости от соотношения звеньев мономеров в составе сополимера и его массы изменяются физико-химические свойства синтезируемых низкомолекулярных функциональных фторсополимеров (табл. 2).

Таблица 2 - Физико-химические свойства сополимеров С26-ФС

Образец С26-ФС	Температуры основных переходов, °С (в азоте)					$T_g$ , °С	$\eta$ , Па · с (50 °С)
	Начал. $T_{\text{разл.}}$	Конеч. $T_{\text{разл.}}$	Потеря $m$ , 5,00 %	Потеря $m$ , 10,00 %	Потеря $m$ , 50,00 %		
I	378	508	432	449	478	-24	155,7
II	356	506	392	412	473	-27	129,4
III	328	494	386	408	453	-30	73,2

Необходимо отметить, что присутствие кислородсодержащих звеньев в боковой и основной цепи [2] [в данном случае боковых звеньев аллилового эфира (ПАФС)] оказывает значительное влияние на снижение температуры стеклования синтезированных сополимеров С26-ФС. Температура стеклования сополимеров С26-ФС, в зависимости от содержания ПАФС, снижается весьма существенно по сравнению с низкомолекулярным промышленным каучуком марки СКФ26 ОНМ ( $T_g = -16$  °С). Термографические исследования полученных сополимеров С26-ФС в инертной среде ( $N_2$ ) подтверждают стойкость при температурах свыше 300 °С. Для синтезированных сополимеров С26-ФС характерна высокая текучесть при комнатной температуре, что позволяет использовать их при минимальном количестве или полном отсутствии растворителя, в качестве которого могут использоваться кетоны и сложные эфиры.

**Вулканизаты сополимера С26-ФС.** В качестве отвердителя для вулканизации полученных сополимеров совместно использовали ароматические амины ( $\gamma$ -пиколин,  $N,N$ -диметиланилин), выпускаемые

промышленно, и перфтордиол (марки Д-302) производства ФГУП «НИИСК». Результаты физико-механических испытаний вулканизатов на основе сополимеров С26-ФС представлены в табл. 3.

Таблица 3 – Свойства вулканизатов сополимеров С26-ФС

Образец С26-ФС (100 масс.ч.)	Количество $\gamma$ -пиколина (Д-302), масс.ч.	Количество бутанон-2, масс.ч.	Физико-механические свойства вулканизатов					
			3 суток при $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$			После старения (возд.) 3 суток при $250^\circ\text{C}$		
			$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_{отн.}$ , %	$\varepsilon_{ост.}$ , %	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_{отн.}$ , %	$\varepsilon_{ост.}$ , %
I	7 (15)	40	4,4	47	5	6,7	30	2
II	10 (18)	25	4,1	42	3	5,9	29	1
III	4 (10)	—	3,7	31	4	4,7	24	1

Достоинствами синтезированных сополимеров С26-ФС различного состава являются [5]:

- возможность отверждения при комнатной температуре благодаря функциональным группам;
- возможность применения практически без растворителей;
- высокая термостойкость;
- агрессивностойкость к концентрированным кислотам и щелочам;
- стойкость к агрессивным газам;
- маслобензостойкость.

Необходимо отметить, что образцы имеют невысокие показатели относительного удлинения. Тем не менее, это незначительно сказывается при создании композиции на их основе для применения в качестве матрицы для герметиков и защитных покрытий [7].

Были проведены испытания по набуханию исходного фторсополимера и полученного покрытия в агрессивных средах при комнатных температурах. За исключением неограниченного набухания образцов в сложных эфирах

(бутилацетат) и кетонах (бутанон-2), во всех остальных средах, в том числе, концентрированных кислотах и щелочах (ограниченное набухание) была подтверждена исключительная стойкость и способность эксплуатации созданных полимеров и покрытий на их основе в жестких условиях (табл. 4).

Таблица 4 – Набухание в жидких агрессивных средах исходного фторсополимера С26-ФС и покрытия

Химикат (23 ± 2) °С	Степень набухания вулканизатов, % [ $W = (m_n - m_0) / m_0 \cdot 100 \%$ ]			
	С26-ФС		Покрытие	
	24 ч	72 ч	24 ч	72 ч
Вода дист.	4,4	6,3	1,6	2,8
Голуол	7,3	9,7	3,4	6,3
Топливо ТС-1	2,2	2,9	1,8	2,4
Масло СЖР-3	1,0	1,5	0,5	0,8
Этанол техн.	4,9	6,4	3,9	5,1
Хладон-113	7,8	9,8	6,3	7,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96 %)	3,8	4,9	4,0	5,2
HCl (37 %)	3,3	4,7	3,0	4,9
NaOH (40 %)	1,1	1,4	0,9	1,2
HNO <sub>3</sub> (65 %)	34,7	45,3	28,1	38,2

### Вывод

На основании вышесказанного можно утверждать, что полученные сополимеры С26-ФС, обладая высокой текучестью и способностью вулканизоваться при комнатных температурах, могут применяться в промышленности в качестве защитных покрытий, герметиков и различных пластифицирующих добавок в полимерные материалы. Таким образом, синтезированы новые материалы с повышенной стойкостью к агрессивным средам в условиях экстремальных внешних воздействий в широком диапазоне температур.



Литература

1. Нудельман З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение. М.: РИАС, 2007. С. 384.
2. Емельянов Г.А., Полянский В.И., Беренблит В.В. // Журн. органической химии. 1994. Т. 30. № 8. С. 1266–1270.
3. Wlassics I., Tortelli V., Carella S. et. al. // *Molecules*. 2011. V. 16. P. 6512–6540.
4. Авт. свид. СССР 1766912 (опубл. 1992). Способ получения перфтораллилфторсульфата.
5. Лебедев Н.В., Журавлев М.В., Ловчиков В.А. и др. // ВМС. Сер. А. 2012. Т. 54. № 4. С. 661–671.
6. Пат. РФ 2432366 (опубл. 2011). Тройные сополимеры винилиденфторида и мономера, содержащего фторсульфатную группу.
7. Емельянов Г.А., Родин В.М., Щадилова Е.Е. и др. // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 12. С. 2075–2077. (Emel`yanov G.A., Rodin V.M., Shchadilova E.E. et. al. // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2010. V. 83. N 12. P. 2202–2204.

УДК 667.6

## **Эпоксидная антистатическая бензостойкая грунт-эмаль для внутренней окраски нефтетранспорта**

Зеленская А.Д.<sup>1</sup>; Федякова Н.В.<sup>1</sup>, к.т.н.

[aleksandra\\_zel@mail.ru](mailto:aleksandra_zel@mail.ru); [demidlk@yandex.ru](mailto:demidlk@yandex.ru)

<sup>1</sup>*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева*

### ***Аннотация:***

Основной целью работы является разработка грунт-эмали для внутренней окраски нефтетранспорта на основе отечественного сырья. Разработанная эмаль позволяет заменить типовую систему покрытий, состоящую из грунтовочных и финишных композиций, способствуя экономии средств, времени и ресурсов.

### ***Ключевые слова:***

тара для нефтедобывающей отрасли, антистатические покрытия, бензостойкие лакокрасочные покрытия, антикоррозионные покрытия

По статистике, несмотря на то, что на российском рынке прослеживается рост производства и потребления ЛКМ, большой процент все-таки отдается применению импортных материалов. Это связано с более широким ассортиментом, экологической безопасностью, разнообразием цветов и превосходящим отечественные качеством зарубежных ЛКМ. Но в ближайшее время наметился курс на снижение объемов импорта и рост объемов производства отечественных предприятий. Это вызвано значительным удорожанием импортной продукции за счет ослабления курса рубля и курсом на импортозамещение.

В рамках экономической политики, проводимой правительством в условиях международных санкций, в том числе связанных с ограничением поставок химической продукции в Российскую Федерацию, назрела необходимость расширения производств специальных лакокрасочных материалов, утраченных в постсоветское время.

Возникновение статического заряда в процессе транспортировки нефти и нефтепродуктов является самым опасным фактором. Мгновенно начинается искрение, которое приводит к воспламенению. Во избежание такого исхода внутреннюю поверхность резервуаров окрашивают лакокрасочными материалами, обладающими антистатическими свойствами. Благодаря их структуре статические заряды не задерживаются на поверхности, и исключается возможность взрывоопасной ситуации [1].

Статистические центры ежегодно отмечают рост потерь материальных объектов и человеческих жизней в результате пожаров и взрывов, причиной которых являются искровые разряды статического электричества [2].

В связи с этим актуальность поставленной темы обусловлена необходимостью обеспечения искробезопасности лакокрасочных покрытий (ЛКП), предназначенных для применения в нефтегазовой промышленности, а также растущим рыночным спросом на специальные лакокрасочные материалы (ЛКМ), обеспечивающие возможность формирования

полифункциональных покрытий, позволяющих в ряде случаев заменить традиционные системы ЛКП. Одним из таких материалов является грунт-эмаль для внутреннего окрашивания средств хранения и транспортировки продуктов нефтедобывающей отрасли. Такие ЛКМ должны обеспечивать формирование антистатических, бензостойких и антикоррозионных свойств ЛКП [2].

Поскольку требования к таким грунт-эмалиям предъявляются очень высокие, следует особое внимание уделять подбору компонентов для обеспечения антистатических, бензостойких и антикоррозионных свойств сформированных покрытий. В качестве плёнкообразователя была выбрана эпоксидная смола лакокрасочного ряда, отвердитель – основание Манниха. Используя метод эквивалентных масс монопигментных базовых эмалей, было приготовлено 4 полуфабрикатных пасты, смешением которых в различных соотношениях, был получен оптимальный состав грунт-эмали.

Были составлены математические и балансовые рецептуры грунт-эмали и монопигментных баз [3]. Для расчёта уравнений экспериментально была определена смолёмкость 1-го рода для каждого пигмента. Данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Смолоемкость пигментов

Пигмент	Смолоемкость, г смолы/100 г пигмента
TiO <sub>x</sub>	63,68
Графит	59,58
Тех. углерод	399,86
Хромсодержащий	63,68

Для проведения эксперимента по определению смолоемкости была применена смола ЭД-20. Смола ЭД-20 применяется как эталон смолёмкости, поскольку она является почти 100% жидкой эпоксидной смолой и не требует добавления растворителя, который вносит грубые

ошибки при определении смолоёмкости за счёт испарения после формирования покрытия.

После этого были рассчитаны все недостающие параметры рецептуры для монопигментных баз: необходимое количество лака, пигмента, растворителя. Количество пигмента для каждой пигментной пасты рассчитывали таким образом, чтобы константа наполнения соответствовала критической объемной концентрации пигмента (КОКП).

По составленной матрице рецептов в лабораторном атриторе методом диспергирования были получены опытные образцы грунт-эмали на основе монопигментных баз с применением вышеуказанных пигментных составляющих. Необходимая степень перетира достигалась при помощи стеклянного бисера и абразивного пигмента, который выступал в роли диспергатора. Предпочтительно изготавливать данную эмаль методом совместного диспергирования, что подтверждено экспериментально.

Построение матрицы экспериментов начинают с эквивалентного соотношения баз. У полученной грунт-эмали и покрытия на ее основе определяют все показатели (адгезия, эластичность пленки при изгибе, прочность пленки при ударе, удельное объемное сопротивление, стойкость к различным жидкостям). Дальнейшее соотношение корректируется с целью подтверждения функциональной состоятельности грунт-эмали с эквивалентным соотношением баз, или с целью повышения или понижения определенных показателей, которые не достигли или превысили нормы, предъявляемые для покрытий, эксплуатируемых в нефтедобывающей промышленности. Исходный вариант рецептуры составляли эквивалентно по массам (1:1:1:1). Свойства полученной эмали соответствовали предъявляемым требованиям, но для того чтобы убедиться, что свойства грунт-эмали с таким содержанием компонентов являются оптимальным вариантом, была произведена небольшая корректировка состава в соответствии с данными, приведёнными в матрице (Таблица 2).

Таблица 2 – Матрица рецептур лабораторных партий эмали

№	TiO <sub>x</sub> масс.ч.	Графит, масс.ч.	Тех.углерод, масс.ч.	Хромсодерж., масс.ч.
1.	1	1	1	1
2.	1	1,1	0,9	1
3.	0	1	1	2
4.	1	0,9	1,1	1

Вариации заключались в увеличении содержания токопроводящих пигментов и замещения белой монопигментной базы на удвоенное количество хромсодержащей. Повышение концентрации токопроводящих пигментов обусловило повышение антистатических свойств покрытия.

Полученная грунт-эмаль соответствует всем отраслевым требованиям, а по качеству не уступает импортным аналогам, что приводит к сокращению денежных и временных затрат на доставку, а также обладает ценным комплексом свойств покрытий на ее основе (см. таблицу 3).

Таблица 3 – Нормативные показатели грунт-эмали

Показатели	Значение
Внешний вид	Однородная матовая поверхность
Цвет	От темно-серого до черного; оттенок не нормируется
Условная вязкость, ВЗ-246 (4 мм), с ГОСТ 8420-74, t = (20 ± 0,5)°C	60-180
Адгезия методом решетчатых надрезов, балл (ГОСТ 15140)	1
Прочность при ударе, см, не менее (ГОСТ Р 53007)	50
Прочность при изгибе, мм, не более (ГОСТ 6806)	3
Удельное объемное сопротивление, Ом·см, не менее (ГОСТ Р 50499)	10 <sup>6</sup>

Литература

1. Опасность нефтепродуктов [Электронный ресурс] URL: <http://macd.ru/articles/svoystva-nefteproduktov/>
2. В.Н. Протасов Полимерные покрытия в нефтяной промышленности - М.: Недра. -1985. -192 с.
3. О.Н. Шевердяев Антистатические полимерные материалы - М.: Химия, 1983-176 с.
4. Мюллер Б., Пот У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур // М.: Пэйнт-Медиа.- 2017.-237 с.

УДК 667.633.2

**Многофункциональные ЛКМ авиационного и судового применения  
разработки и производства АО Русские краски**

Иванов Л.М.<sup>1</sup>; Сизов Е.А.<sup>1</sup>, к.х.н.; Волков И.О.<sup>1</sup>

[l.ivanov@ruskraski.ru](mailto:l.ivanov@ruskraski.ru); [e.sizov@ruskraski.ru](mailto:e.sizov@ruskraski.ru); [i.volkov@ruskraski.ru](mailto:i.volkov@ruskraski.ru)

<sup>1</sup>АО "Русские краски", дирекция по авиационным и судовым ЛКМ, научно-исследовательский центр

***Аннотация:***

В АО «Русские краски» создан комплекс лакокрасочных материалов для окраски внешних поверхностей авиационной техники. Ключевой особенностью комплекса, кроме грунтовок РК-Авиа №1, РК-Авиа №2, является новая полиуретановая эмаль УР-1301АТ на базе специально разработанного полиэфирного лака ПЛ-01301. В 2017-2018гг. область применения эмали УР-1301АТ расширена на изделия судостроения и приборостроения.

***Ключевые слова:***

насыщенный сложный полиэфирполиол, лак-ПЛ-01301, эмаль УР-1301АТ, покрытие для окраски авиационной техники, судов и изделий приборостроения



АО «Русские краски» (далее по тексту - РК) ведет свою 180-летнюю историю с момента, когда купцом А.Вахрамеевым в Ярославле был основан завод по производству свинцовых белил [1]. С советского периода АО «Русские краски» (в те времена носившее название «Победа рабочих») производит лакокрасочные материалы (ЛКМ) для конвейерной окраски транспорта. В последние десятилетия активно развиваются авторемонтное и индустриальное направления. Помимо производства наполненных ЛКМ, РК имеют собственное производство связующих. Завод развивает интегрированную систему менеджмента в соответствии с ISO 9001, IATF16949, ISO 14001, OHSAS 18001 и занимает одно из лидирующих положений в России и СНГ по производству и продажам ЛКМ, входя в рейтинг 100 крупнейших мировых производителей лакокрасочной продукции. Предприятие имеет собственный научно-исследовательский центр (НИЦ), разрабатывающий и внедряющий в производство современные ЛКМ различного назначения – автомобильные, индустриальные, авиационные, судовые и др.

Уже несколько лет на предприятии ведутся работы по тематике ЛКМ для окраски внешних поверхностей авиационной техники.

Одной из ключевых задач при создании комплекса покрытий (далее-по тексту – ПК) является разработка глянцевой, полуматовой и матовой эмали, способной обеспечить работу ПК в жестких режимах эксплуатации. ПК должно быть устойчиво к воздействию атмосферных и эксплуатационных факторов [2]. Кроме того ПК для ряда моделей самолетов должно обладать рядом специальных свойств – например, не вызывать искажения в работе приборов, использующих магнитное излучение, обеспечивать рассеивание излучения в определенной области инфракрасного спектра.

Для выполнения поставленной цели наряду со стандартными методами испытания свойств ЛКМ и ПК, для изучения процесса пленкообразования использованы:

- инфракрасная спектроскопия для изучения кинетики реакции изоцианатных групп при формировании ПК;

- экспресс-оценка сшивки ПК по стойкости к метилэтилкетону (сшивка по МЭК, оценивается в баллах от 0 до 5: 0 — без изменения, 5 — полное разрушение покрытия). Метод имеет удовлетворительную корреляцию со стойкостью ПК в агрессивных средах.

Развитие эмалей от нитроцеллюлозных систем до современных полиуретановых для авиационной промышленности в историческом плане наглядно приведено в [2]. В настоящее время для верхнего слоя предпочтительным является вариант двухкомпонентной полиуретановой (2К ПУР) системы - комбинации гидроксилсодержащего и алифатического полиизоцианатного олигомеров. Такая система, во-первых, позволяет проводить окраску в естественных условиях таких крупногабаритных изделий, как самолеты, во-вторых, может работать в жестких специфических условиях. Более того, для финишного окрашивания самолетов применяют 2К ПУР ЛКМ на насыщенных сложных полиэфирполиолах [3]. По сравнению с акриловыми полиолами, они более эффективно отверждаются (сшиваются) полиизоцианатами. (рисунок 1). Полиэфирполиолы хорошо пигментируются [3], лучше смачивают подложку, могут иметь широкий диапазон свойств за счет разнообразия их строения [4].

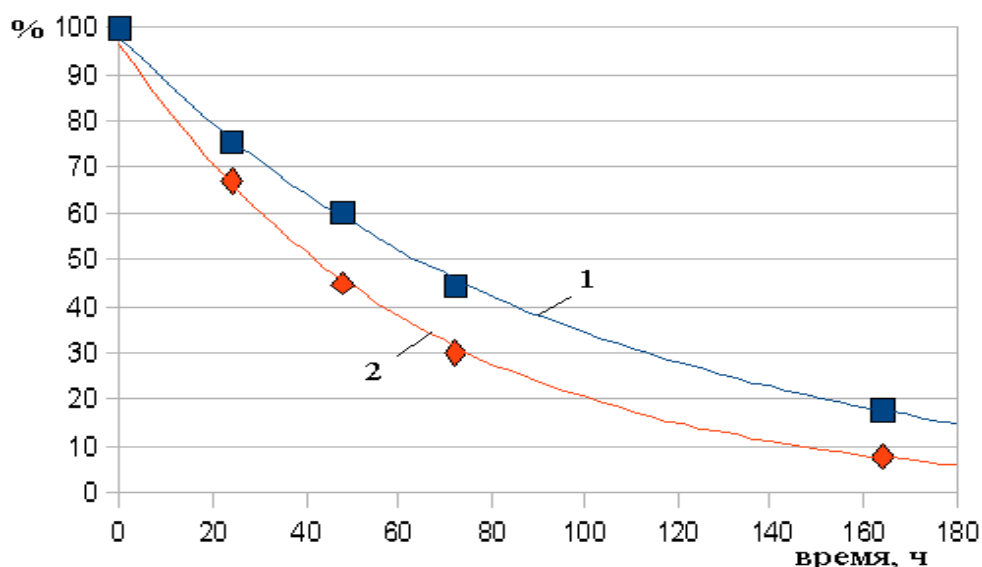


Рисунок 1 Динамика изменения остаточных изоцианатных групп отвердителя в реакции с акрилполиолом (1) и полиэфирполиолом (2) (по данным ИК-спектроскопии).

В отличие от акриловых полиолов, полиэфирполиолы одинаково высокой функциональности способны образовывать с полиизоцианатами более эластичные ПК, что обеспечивает сохранность адгезии и физико-механических свойств ПК, в том числе - при испытаниях на стойкость к перепадам температур (см. таблицу №1).

Таблица №1 – Сравнение свойств комплексных покрытий на основе акрилуретановой и полиэфируретановой эмалей

Наименование показателя	Комплексные ПК:	
	1 слой - грунтовка РК-Авиа №1	2 слой - грунтовка РК-Авиа №2
	3-4 слой: 2К ПУР эмаль на основе акрилполиола	3-4 слой: 2К ПУР эмаль на основе полиэфирполиола
	Исходные свойства ПК	
Адгезия, балл	1	1
Прочность при ударе, см,	50	50
	Свойства ПК после 36 циклов перепадов температур от -60+100°С, см	
Адгезия, балл	2	1
Прочность при ударе, см	40	50

На Российском рынке имеются предложения по насыщенным сложным полиэфирполиолам, но это, как правило, импортные продукты. АО "Русские краски" разрабатывает и выпускает лаки такого типа в промышленных масштабах. Соответственно, накопленный в этой области опыт предопределил решение о создании собственного связующего для ЛКМ авиационного применения.

При разработке нового полиэфирного лака ПЛ-01301 учтена специфика использования эмали на его основе. Олигомерное тело полиэфирполиола составлено из звеньев, гарантирующих высокие атмосферо- и светостойкость, эластичность, стойкость к агрессивным жидкостям, температурному (в том числе знакопеременному) воздействию.

Известно, что свойства 2К ПУР систем во многом зависят от природы и количества используемого катализатора (далее-КТ) [4]. Анализ экспериментальных данных (рисунок 2) показывает необходимость применения КТ, так как без него лаковая композиция имеет более длительное время высыхания, низкое значение сшивки (плотности трехмерных структур полимера), что в итоге снизит технологичность эмали при окраске, проницаемость покрытия при воздействии агрессивных факторов.

Выбор природы и количества катализатора позволило РК получить эмаль, обладающую необходимым балансом между технологичностью при ее нанесении и стойкостью ПК на ее основе к воздействию агрессивных сред.

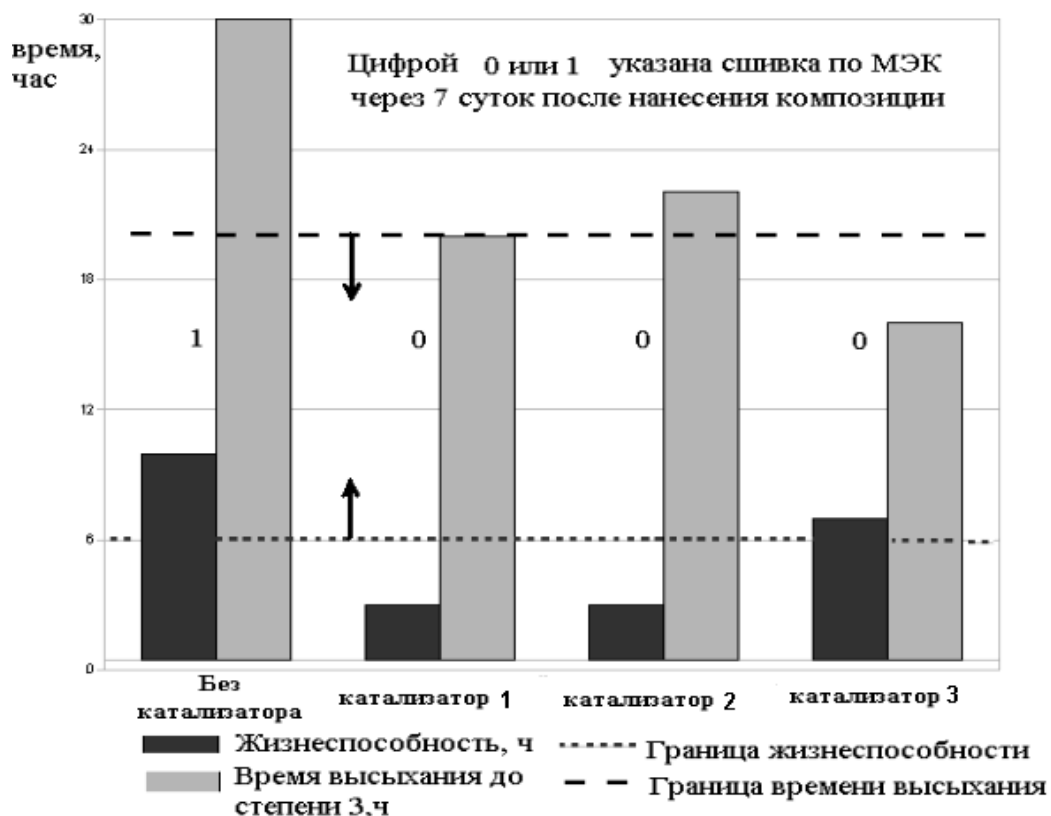


Рисунок 2 – Свойства лаковых композиций в зависимости от природы введенного катализатора

В АО «Русские краски» накоплен опыт управления блеском ПК с помощью различных приемов. По результатам серии экспериментов в рецептуру эмали введены специальные матирующие компоненты, обеспечивающие баланс между необходимым блеском, физико-механическими свойствами покрытия и его атмосферостойкостью.

Для исключения влияния комплексного ПК на работу приборов, использующих магнитное излучение, выбраны сырьевые компоненты, в которых отсутствуют ферромагнитные примеси.

Комплексное ПК, в состав которого входят грунтовки РК-Авиа №1 (ТУ 2312-124-49404743-2010), РК-Авиа №2 (ТУ 2312-121-49404743-2010), а также разработанная на новом лаке ПЛ-01031 эмаль УР-1301АТ (ТУ 2312-082-49404743-2009 - гляцевая, матовая, полуматовая), устойчиво к воздействию атмосферных и эксплуатационных факторов (см.таблицу №2). Матовое покрытие обеспечивает ИК-незаметность окрашенных объектов.

Таблица №2 – Результаты испытаний комплексного ПК АО "Русские краски"

Показатель	Значение
Атмосферостойкость в условиях УХЛ1/Т1, лет, не менее	15/6
Стойкость к ультрафиолетовому излучению, ч, не менее	1000
Стойкость к действию дистиллированной воды, суток, не менее	14
Стойкость к действию гидравлической жидкости, суток, не менее	14
Стойкость к действию авиационного топлива, суток	14
Стойкость к воздействию 5%-го соляного тумана, часов, не менее	3000
Стойкость к воздействию повышенной влажности, суток, не менее	40
Стойкость к действию переменных температур от -60°C до +120°C, циклов, не менее	10
Термостойкость при 100°C, ч	1000

Расширенные испытания эмали УР-1301АТ, разработанной с учетом представленных исследований, в составе комплексного ПК показывают, что по проверенным показателям материалы АО "Русские краски" находятся на уровне мировых аналогов.

На разработанные в РК лак и эмаль на его основе получены патенты Российской Федерации.

В декабре 2017г. ФГУП ВИАМ ГНЦ завершены работы по паспортизации системы покрытий АО «Русские краски» и оформлен паспорт №1956 от 15.12.2017г. на системы ЛКП на основе грунтовок РК-Авиа №1, РК-Авиа №2 и эмалей УР-1301АТ матовой и УР-1301АТ глянцевой, а также утверждена технологическая рекомендация ТР.1.2.2631-2017 «Технология нанесения систем ЛКП грунтовок РК-Авиа №1, РК-Авиа №2, эмали УР-

1301-АТ на внешнюю поверхность авиационной техники». В сентябре 2018г. АО «Русские краски» по результатам сертификационного аудита получен сертификат АР МАК на производство 11 материалов авиационного назначения (эмаль УР-1301АТ, грунтовки РК-Авиа №1, РК-Авиа №2, растворители РК-Авиа №№1-5, отвердители РК-Авиа №№1-3).

В течение 2017-2018гг. АО «Русские краски» провело работы по расширению области применения разработанного комплекса покрытий и эмали УР-1301АТ.

В частности, по заказу одного из российских производителей катеров на подводных крыльях отработана технология окраски борта из алюминиевых сплавов и надстройки из стеклопластика. Для слоя первичной грунтовки используется грунтовка иностранного производителя. Выравнивание корпуса производится шпатлевкой этого же производителя. После чего выполняется нанесение грунтовки РК-Авиа №2 и нанесение верхнего слоя - эмали УР-1301АТ глянцевой. Производство катеров – серийное (из них окрашено ПК РК - 5 единиц), район плавания – прибрежная морская зона субтропиков и тропиков. Эксплуатация покрытия показала высокую стойкость покрытия к УФ-излучению (сохранение цвета, сохранение высокого глянца) и грибостойкость.

В настоящее время у производителя ведется внедрение технологии окраски с применением первичной грунтовки РК-Авиа №1 и шпатлевки разработки АО «Русские краски».

Кроме того, по заказу одного из российских предприятий приборостроения выполнена разработка варианта комплексного покрытия на основе эмали УР-1301АТ матовой (белой, черной, серой расцветок) со специально заданными координатами цвета в комбинации с покрывным матовым лаком и технологии его нанесения. Покрытие способно наноситься на алюминий, оргстекло и другие поверхности. Низкий уровень блеска ~3 при угле наблюдения 85° позволяет практически исключить бликуемость

корпуса оборудования. Покрытие эмали способно к протравливанию, что обеспечивает возможность получения надписей необходимого цвета на основном фоне оборудования.

АО "Русские краски" продолжают работу над совершенствованием комплекса ЛКМ для окраски авиационной техники (улучшение показателя стойкости к УФ-излучению, варианты покрытий окраски беспилотных летательных аппаратов и проч.), а также разработкой новых пленкообразующих веществ, способных обеспечить высокие защитные и эксплуатационные качества покрытия. Предприятие открыто для сотрудничества при разработке новых лакокрасочных систем с широким диапазоном потребительских свойств в соответствии с запросами потребителей.

#### Литература

1. Компании «Русские краски» - 180 лет// Лакокрасочная промышленность. – 2018.- №4. – С.12-14
2. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Малова Н.Е., Лебедева Т.А. Развитие авиационных лакокрасочных материалов // Все материалы: Энциклопедический справочник. - 2012. - №5. -С.49-54.
3. Stoye D., Freitag W. «Resins for Coatings/ Chemistry Properties and Applications» 1996г, с50.
4. Майер У. Полиуретаны. Покрытия, клеи и герметики; (пер. с англ. Машляковского Л.Н., Бурмистрова В.А.)- М.: Пэйнт-Медиа, 2009. - 400 с.: илл.168, табл. 69.



УДК 378.1

## **Подготовка кадров в высшей школе для лакокрасочной сферы**

Квасников М.Ю.<sup>1</sup>, д.т.н.

*<sup>1</sup>ФГБУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева»*

### ***Аннотация:***

Представлены основные положения образовательной программы, направленной на подготовку специалистов для нужд лакокрасочной области. Отмечены некоторые проблемные вопросы.

### ***Ключевые слова:***

высшее образование, ЛКП

Одним из факторов, сдерживающих развития рынка ЛКМ в России в последние годы является недостаток квалифицированных кадров и отсутствие современных программ по подготовке специалистов. Большинство руководителей предприятий в лакокрасочной сфере требуют от молодых специалистов того же объема знаний и компетенций, которыми обладали выпускники советских институт.

В настоящий момент подготовка молодых специалистов для лакокрасочной области происходит по двухуровневой системе подготовки – бакалавр/магистр в рамках Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлению подготовки 18.03.01 «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ» Приказ Минобрнауки России от 11.08.2016 №1005 (для бакалавриата) и Приказ Минобрнауки России от 21.11.2014 №1494 (ред. от 20.04.2016) (для магистратуры). Учебно-методическое объединение (УМО) по химической технологии на основании ФЗ № 273 от 29 декабря 2012 года «Об образовании в Российской Федерации» разрабатывает основные образовательные программы для всех ВУЗов химико-технологического направления.

В существующей образовательной программе обучение бакалавров происходит в рамках профиля «Технология и переработка полимеров», а отдельного лакокрасочного профиля не существует. Это приводит к тому, что происходит ликвидация профильных лакокрасочных кафедр в ВУЗах в форме объединения с другими кафедрами полимерного профиля. (Пример слияние кафедр в 2017г. Санкт-Петербургском государственном технологическом институте в единую кафедру «Химической технологии полимеров» и слияние в 2016г в Ивановском государственном химико-технологическом университете полимерных кафедр в единую кафедру «Химии и технологии высокомолекулярных соединений»)

Такая тенденция приводит к «размыванию» специальных лакокрасочных знаний и приоритету обще-полимерных учебных дисциплин. Например, 80% учебного плана отведено переработке полимеров (экструзия, формование и т.п.), в ущерб технологии переработки жидких олигомеров (ЛКМ). В итоге профильные предприятия в лакокрасочной сфере получают неподготовленных специалистов в своей области.

Согласно ФГОС бакалавр должен иметь:

ОК - общекультурные компетенции;

ОПК - общепрофессиональные компетенции;

ПК - профессиональные компетенции;

Объем программы составляет 240 зачетных единиц (ЗЕТ) на 4 года

Учебный профиль "Технология и переработка полимеров»

1 ЗЕТ~ 36 часов

Выпускник, освоивший программу бакалавриата, должен, согласно государственного стандарта, быть готов решать следующие профессиональные задачи:

- производственно-технологическая деятельность;
- организация рабочих мест, их техническое оснащение, размещение технологического оборудования;
- эксплуатация и обслуживание технологического оборудования;
- управление технологическими процессами промышленного производства;
- входной контроль сырья и материалов;
- контроль соблюдения технологической дисциплины;
- контроль качества выпускаемой продукции с использованием типовых методов;
- исследование причин брака в производстве, разработка мероприятий по его предупреждению и устранению;

- освоение технологических процессов в ходе подготовки производства новой продукции;
- участие в работе по наладке, настройке и опытной проверке оборудования и программных средств;
- проверка технического состояния и остаточного ресурса оборудования, организация профилактических осмотров и текущего ремонта;
- приемка и освоение вводимого оборудования;
- составление заявок на оборудование и запасные части, подготовка технической документации на ремонт;
- научно-исследовательская деятельность;
- организационно-управленческая деятельность;
- проектная деятельность;

Выпускник, освоивший программу магистратуры, согласно государственного стандарта, готов решать следующие профессиональные задачи:

научно-исследовательская деятельность:

- постановка и формулирование задач научных исследований на основе результатов поиска, обработки и анализа научно-технической информации;
- разработка новых технических и технологических решений на основе результатов научных исследований в соответствии с планом развития предприятия;
- создание теоретических моделей технологических процессов, позволяющих прогнозировать технологические параметры, характеристики аппаратуры и свойства получаемых веществ, материалов и изделий;
- разработка программ и выполнение научных исследований, обработка и анализ их результатов, формулирование выводов и рекомендаций;

Выпускник, освоивший программу магистратуры, готов решать следующие профессиональные задачи:

научно-исследовательская деятельность:

- постановка и формулирование задач научных исследований на основе результатов поиска, обработки и анализа научно-технической информации;
- разработка новых технических и технологических решений на основе результатов научных исследований в соответствии с планом развития предприятия;
- создание теоретических моделей технологических процессов, позволяющих прогнозировать технологические параметры, характеристики аппаратуры и свойства получаемых веществ, материалов и изделий;
- разработка программ и выполнение научных исследований, обработка и анализ их результатов, формулирование выводов и рекомендаций;

Указанный объем компетенций в ФГОСе обеспечивает, по мнению государственных чиновников из Министерства образования и науки, наиболее полное удовлетворение потребностей предприятий организаций лакокрасочной сферы в специалистах высшего образования 1 и 2 уровня подготовки.

Таблица.1 Сравнение объема получаемых знаний для выпускников специалитета, бакалавриата и магистратуры

Дисциплина	Специалитет	Бакалавриат	Магистратура
Химия и физика полимеров	356	216	180
Технология полимерных пленкообразующих материалов	380	180	-
Технология и оборудование получения полимеров	-	108	-
Технология переработки полимеров	-	144	-
Материаловедение и защита от коррозии	46	108	-
Оборудование производств лакокрасочных материалов	250	180	-
Физико-химические основы процессов формирования лакокрасочных покрытий	180	-	144
Технология ЛКП	356	250	-
Пигменты и наполнители ЛКМ	356	180	108
Нормы проектирования и вопросы безопасности при организации лакокрасочного производства	-	-	144
Методы исследования полимеров	-	-	108
Коллоидная химия полимеров	-	-	108
Основы создания и разработки рецептур лакокрасочных материалов	-	-	250
Маркировка и стандартизация лакокрасочной продукции	56		54
Маркетинг лакокрасочной продукции	-	-	54
Основы создания функциональных покрытий со специальными свойствами	-	-	180
Курсовой проект	180	56	-
Производственная практика	750	108	108
Дипломная работа (Выпускная квалификационная работа)	860	216	1296
ИТОГО:	3770	1846	2626
	<b>100%</b>	<b>&lt; 65%</b>	<b>&gt; 15%</b>

Для сохранения специализированного обучения необходимо письма от заинтересованных предприятий в Учебно-методическое объединение (УМО) по химической технологии с просьбой (требованием или т.п.) о введении отдельного профиля обучения «Технология лакокрасочных материалов и покрытий» или о разработке отдельной учебной программы по технологии лакокрасочных материалов и покрытий.

УДК 541.18.047.6:667.644.99'44.224'21.264

## **Разработка энергосберегающих, износостойких электроосажденных покрытий**

Морохина А.К.<sup>1</sup>; Беспалова Г.Н.<sup>1</sup>, к.т.н.;

Койфман О.И.<sup>1</sup>, чл.-корр. РАН, д.х.н.; Агеева Т.А.<sup>1</sup>, к.х.н.; Шабунин Е.К.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет*

[sashamorohina@mail.ru](mailto:sashamorohina@mail.ru); [kraska@isuct.ru](mailto:kraska@isuct.ru); [president@isuct.ru](mailto:president@isuct.ru); [tageeva@isuct.ru](mailto:tageeva@isuct.ru);  
[shabynin2@mail.ru](mailto:shabynin2@mail.ru)

### ***Аннотация:***

Исследована модификация водоразбавляемых композиций для электроосаждения на основе лака КЧ-0125 водонерастворимыми фуллеренами и макрогетероциклическими соединениями. Приведены сравнительные результаты определения гель-фракций покрытий, отвержденных при различных температурах. Исследованы физико-механические и антикоррозионные свойства электроосажденных покрытий.

### ***Ключевые слова:***

электроосаждение, модификация, фуллерены, макрогетероциклические соединения, свойства покрытий



Химические и физико-химические реакции, возникающие в момент взаимодействия окружающей среды с металлами и сплавами, в большинстве случаев приводят к их самопроизвольному разрушению. Процесс саморазрушения имеет собственный термин – «коррозия». То, насколько быстро будет происходить процесс коррозии, полностью зависит от условий, в которые помещено изделие. Результатом коррозии является существенное ухудшение свойств металла, вследствие чего изделия из него быстро выходят из строя. Основным способом защиты от коррозии металла – создание защитных полимерных покрытий.

Электроосаждение – это метод получения грунтовочных и однослойных лакокрасочных покрытий на изделиях из черных и цветных металлов из водных растворов под действием электрического тока. Метод электроосаждения обеспечивает высокие антикоррозионные и физико-механические свойства однослойных покрытий толщиной 10-30 мкм, равномерную окраску скрытых сечений в изделиях сложной конфигурации при малом расходе лакокрасочных материалов.

В настоящее время метод электроосаждения широко используется в автомобильной промышленности для грунтования кузовов автомобилей, он применяется также для окраски электробытовых машин и приборов, в сельхозмашиностроении, электротехнической и радиотехнической промышленности и других отраслях.

Водоразбавляемые олигомерные плёнкообразователи для анодного электроосаждения являются полиэлектролитами. Их водные растворы в диапазоне рабочих значений концентрации и величины рН имеют коллоидную природу. В качестве модели таких плёнкообразователей удобно использовать лак КЧ-0125, основным компонентом которого является малеинизированный полибутадиен, который известен как пленкообразователь с хорошими антикоррозионными свойствами и с

высокой водостойкостью, но с недостаточно высокими механическими характеристиками.

Одним из серьезных недостатков указанного материала является высокая температура формирования покрытий (180...200°C). Использование таких температур обуславливает повышенную энергоемкость технологии получения полимерных пленок. В связи с этим целью исследования является снижение температуры структурирования электроосажденных покрытий, а также увеличение их износостойкости (что особенно важно при получении однослойных защитно-декоративных покрытий).

Одним из эффективных и малозатратных путей решения обозначенных проблем является введение в состав олигомерных водоразбавляемых композиций целевых модифицирующих добавок. При введении добавок не должны изменяться свойства водных олигомерных композиций, такие как электропроводность, величина рН, агрегативная и седиментационная устойчивость системы. Также не должна ухудшаться их рассеивающая способность. В связи с этим технология введения водонерастворимых добавок-модификаторов должна предусматривать их внедрение в гидрофобное ядро мицеллы плёнкообразователя, а не в водную фазу. Такое модифицирование обеспечивает постоянство соотношения «плёнкообразователь:модификатор» как в растворе, так и в получаемом покрытии в течение всего срока эксплуатации композиции [1].

В качестве модификаторов в данной работе использовались макрогетероциклические соединения (МГЦС): медный комплекс феофорбида меди (а) (CuMPP) и феофитинат кобальта (II) (CoPh) и фуллерены C<sub>60</sub> (рисунок 1).

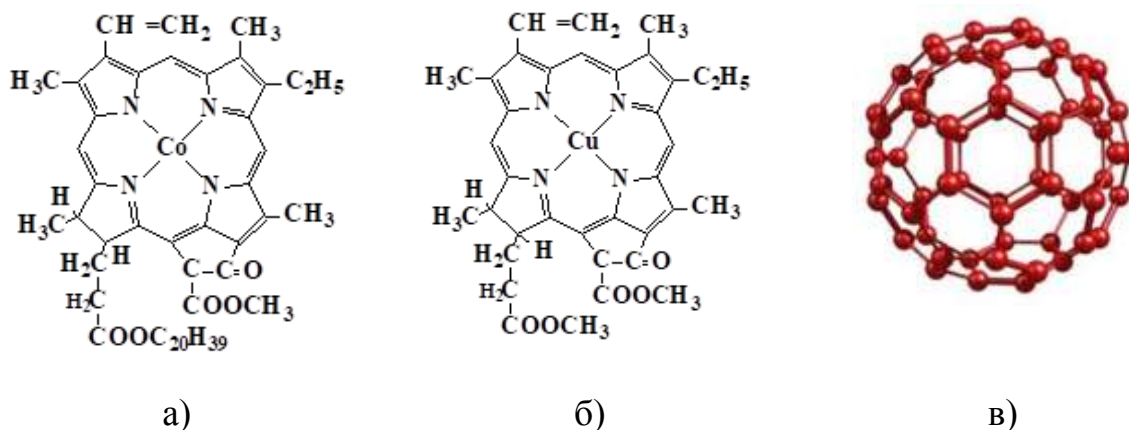


Рисунок 1 - а) Феофитинат кобальта (II); б) медный комплекс феофорбида (а); в) фуллерен C<sub>60</sub>.

Выбор МГЦС обусловлен наличием в составе таких соединений ауксохромных групп и двойных связей, а также поливалентных металлов (кобальт, медь), что позволило предположить возможность снижения температуры структурирования электроосажденных покрытий за счет каталитического ускорения процесса окислительной полимеризации.

Модификация механических свойств и повышение прочности покрытий являются наиболее важными стимулами для внедрения в пленкообразующую систему функциональных наполнителей. Известно, что введение фуллеренов в состав различных материалов способно изменить их физико-механические, электрические и другие свойства [2]. Именно поэтому они использовались в данной работе как модификатор для электроосажденных покрытий, способный увеличить их износостойкость.

Для изучения коллоидно-химических свойств полученных композиций с концентрациями 0.03125...8.0 г/дл были использованы следующие методы исследования:

- вискозиметрия растворов (вискозиметр Оствальда);
- рН-метрия растворов (рН/ORP Meter HI 2211);
- спектроскопия диффузного отражения (спектрофотометр SHIMADZU UV-2550 PC);
- фотонная корреляционная спектроскопия (PHOTOCOR Compact-Z).

Вискозиметрические исследования растворов не модифицированных и модифицированных композиций на основе лака КЧ-0125 показали, что введение модификаторов не изменяет аномального вида концентрационной зависимости приведённой вязкости  $\eta_{уд}/C = f(C)$ , характерного для водных растворов полиэлектролитов (рисунок 2).

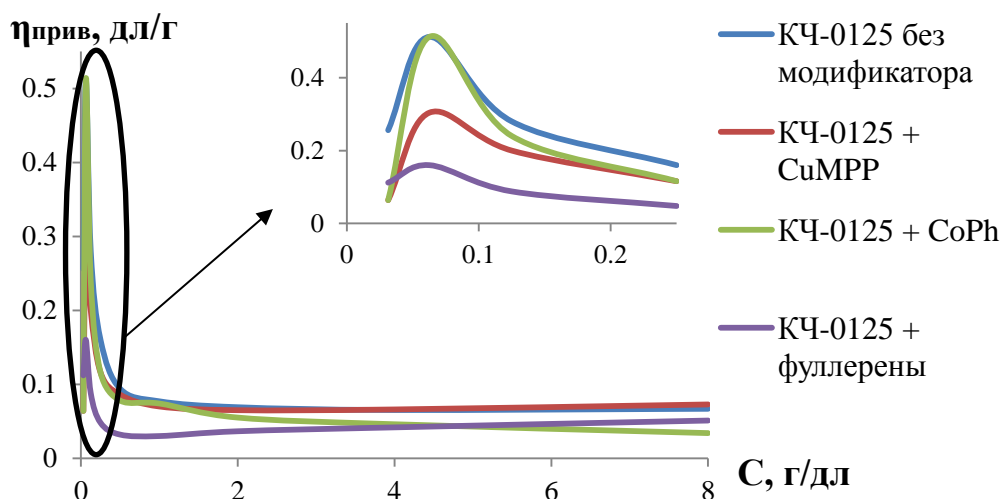


Рисунок 2 – Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов

Такой аномальный вид зависимости  $\eta_{уд}/C = f(C)$  обусловлен тем, что при разбавлении раствора увеличивается объем, в котором распределены противоионы  $R'_3N^+H$  мицеллы водоразбавляемого пленкообразователя. Это приводит к уменьшению экранирования потенциалопределяющих групп мицеллы  $R(COO^-)_\alpha$  и, как следствие, усилению взаимного отталкивания одноименно заряженных частиц в растворе и разворачиванию цепей макроионов пленкообразователя. Максимум на зависимости  $\eta_{уд}/C = f(C)$  соответствует наибольшему объему, который занимает коллоидная частица в данных условиях. При дальнейшем разбавлении наблюдается линейное уменьшение вязкости раствора, отвечающее ньютоновскому течению.

Исследовано изменение величины рН водных композиций при их разбавлении (рисунок 3). При разбавлении всех композиций, как модифицированных, так и исходной (композиции сравнения), величина рН монотонно возрастает, достигая своего максимального значения; после чего

идет снижение величины рН, связанное с крайне низкой концентрацией лак КЧ-0125 в композиции.

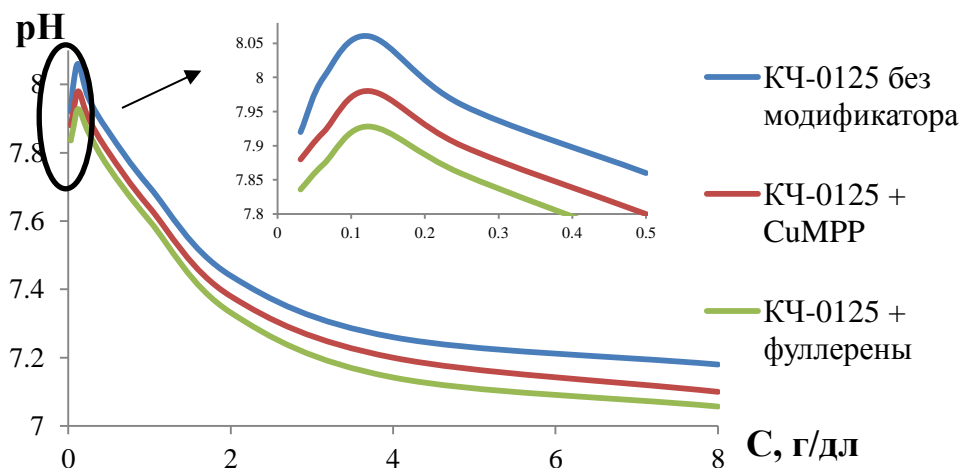


Рисунок 3 – Зависимость величины рН от концентрации растворов

В процессе разбавления происходит мицеллярная перестройка растворов, вследствие чего диффузный слой мицеллы расширяется. Это способствует переходу из адсорбционного слоя в диффузный все большего числа противоионов. Концентрация их в дисперсионной среде возрастает, что и обуславливает возрастание величины рН. Композиции, содержащие гидрофобный модификатор, включенный в гидрофобное ядро мицеллы, ведут себя при разбавлении аналогично немодифицированным составам. Это свидетельствует о том, что изменение свойств зависимости  $pH=f(C)$  определяется свойствами основного компонента – малеинизированного полибутадиена, который выступает в роли зарядчика-стабилизатора мицеллярной частицы. Именно его поведение при разбавлении определяет указанные свойства водоразбавляемых композиций и не зависит от типа используемого модификатора.

Композиции, содержащие гидрофобный модификатор, включенный в гидрофобное ядро мицеллы, ведут себя при разбавлении аналогично немодифицированным составам. Это свидетельствует о том, что характер зависимости  $pH = f(C)$  определяется свойствами основного компонента – малеинизированного полибутадиена, который выступает в роли зарядчика-

стабилизатора коллоидной частицы. Именно его поведение при разбавлении растворов определяет указанные свойства водоразбавляемых композиций.

В ходе исследований были сняты спектры отражения у модифицированных МГЦС и не модифицированных растворов, которые показали наличие характерных пиков  $\text{CoPh}$  ( $\lambda = 652$  нм) и  $\text{CuMPP}$  ( $\lambda = 672$  нм), подтверждающих вхождение модификаторов в состав водных композиций, что не удавалось сделать другими методами, т.к. их концентрация в растворах ничтожно мала и составляет  $10^{-4}$  г/дл.

Одним из важных показателей устойчивости коллоидных систем и их электрофоретической подвижности является величина  $\zeta$ -потенциала. При разбавлении раствора полимера происходит перестройка его мицеллы, вследствие чего диффузный слой расширяется. Это способствует переходу из адсорбционного слоя в диффузный всё большего числа противоионов, концентрация их в дисперсионной среде увеличивается, что обуславливает возрастание отрицательного значения  $\zeta$ -потенциала. Полученная зависимость изменения  $\zeta$ -потенциала от концентрации раствора является типичной для коллоидных систем (рисунок 4).

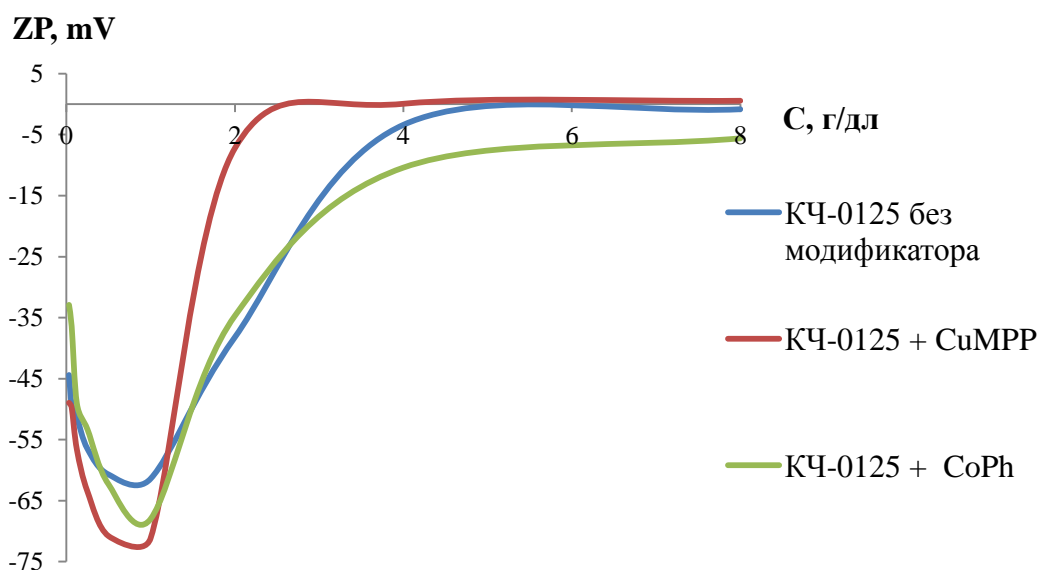
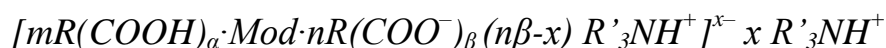


Рисунок 4 – Зависимость изменения  $\zeta$ -потенциала от концентрации раствора.

Исследования концентрационных зависимостей изменения величин  $\zeta$ -потенциала, pH раствора и приведённой вязкости  $\eta_{уд}/C$  показали, что они имеют вид, типичный для коллоидных систем; их ход определяется свойствами малеинизированного полибутадиена (плёнкообразователя).

Всё это позволяет предложить наиболее вероятную схему строения коллоидной частицы модифицированного водоразбавляемого плёнкообразователя, которая включает исследуемые модификаторы именно в гидрофобное ядро мицеллы [3]:



где  $R(COOH)_\alpha$  – водоразбавляемый пленкообразователь;

Mod – модификатор;

$R'_3N$  – триалкиламин (нейтрализатор).

Окрашивание стальных образцов проводилось на установке анодного электроосаждения при постоянном напряжении. После окрашивания образцы промывались проточной и дистиллированной водой и отверждались в сушильном шкафу при 160...180 °С в течение 30 минут. Область доброкачественных покрытий наблюдалась при напряжениях 90 В и времени окрашивания 60 с. Все последующие исследования проводились с образцами, окрашенными в указанном режиме.

Для исследования свойств полученных электроосажденных покрытий были использованы стандартные методики:

– определение степени отверждения покрытий по содержанию в них гель-золь-фракции (экстрактор Сокслета, который предназначен для экстракции нелетучих веществ из твердых образцов с помощью летучих растворителей);

– определение адгезии покрытия (ГОСТ 15140-78);

– определение прочности покрытия при изгибе (ГОСТ 6806-73);

– определение прочности покрытия при ударе (ГОСТ 4765-73);

– определение водостойкости и солестойкости (методом погружения, соответственно, в воду и в 3%-й раствор хлорида натрия).

– определение износостойкости лакокрасочных покрытий проводилось двумя способами:

а) массой кварцевого песка, требуемого для разрушения покрытия до подложки, при падении на покрытие с определенной высоты струи кварцевого песка (стандартная методика);

б) на комплектующих изделиях ткацкого станка – ламелях, как в лабораторных, так и производственных условиях. При этом исследовалось влияние полимерных покрытий на устойчивость синтетической пряжи к истиранию по контактирующей поверхности ламели и на износ ламели от времени работы, а также динамический коэффициент трения нити.

Известно, что металлопорфирины обладают уникальной способностью координировать вокруг себя молекулы других веществ. Благодаря этой способности они могут оказывать каталитическое влияние на протекание химических, в частности, окислительно-восстановительных процессов [4].

Как уже отмечалось [1], именно эти процессы в основном ответственны за формирование полимерных покрытий на основе полибутадиенового плёнкообразователя.

Результаты исследования показали, что содержание гель-фракции в покрытиях, полученных из модифицированных порфиринами композиций, выше, чем в покрытиях на основе не модифицированного лака КЧ-0125 (таблица 1).



Таблица 1 - Сравнительные результаты определения гель-фракции в отвержденных покрытиях

Режимы отверждения		Содержание гель-фракции (в %) покрытий на основе:		
Температура, °С	Время, мин	КЧ-0125	КЧ-0125 + CuMPP	КЧ-0125 + CoPh
180	30	83,5	87,9	96,1
160	30	57,5	79,2	93,1

Возрастание величины гель-фракции покрытий указывает на углубление процессов структурирования электроосаждённых плёнок. Поэтому использование указанных металлопорфиринов в качестве катализирующих агентов в водных композициях для электроосаждения позволяет варьировать температурой или продолжительностью отверждения полимерных пленок, а, следовательно, и снижать энергоёмкость их производства.

Как показали результаты исследований снижение температуры отверждения покрытий, модифицированных металлопорфиринами, до 160 °С против стандартных 180 °С не ухудшает их физико-механические и улучшает противокоррозионные свойства. Износостойкость электроосажденных покрытий, полученных из композиций, содержащих углеродные фуллерены, возрастает в 2 раза по сравнению с пленками, полученными из не модифицированного раствора.

Прочность текстильных нитей чаще всего характеризуется разрывной нагрузкой. На этот показатель влияет достаточно большое количество механических факторов (состав сырья, технология переработки, наладка оборудования, технологическая оснастка и др.) [5].

В данной работе рассмотрен фактор разрушения текстильных нитей от взаимодействия с технологической оснасткой ткацкого станка, в частности с ламелью [6].

Синтетическая нить в процессе переработки на ткацком станке особенно интенсивно истирает поверхность ламели, что приводит к появлению микротрещин, заусенец, которые в свою очередь способствуют образованию надиров на ткани и повышают обрывность пряжи.

При оценке износостойкости на ламелях (детали, направляющие нити при ткачестве) износ полиэфирной нити по ламели с полимерным покрытием, полученным из не модифицированных составов, снижается на 30%. При использовании покрытий, модифицированных МГЦС, этот показатель снижается до 55%. Износ самой ламели уменьшается на 59% и 64% соответственно. Коэффициент трения нити по поверхности ламели убывает в этих случаях на 15...23%. Результаты испытаний представлены в таблице 2 и на рисунке 5.

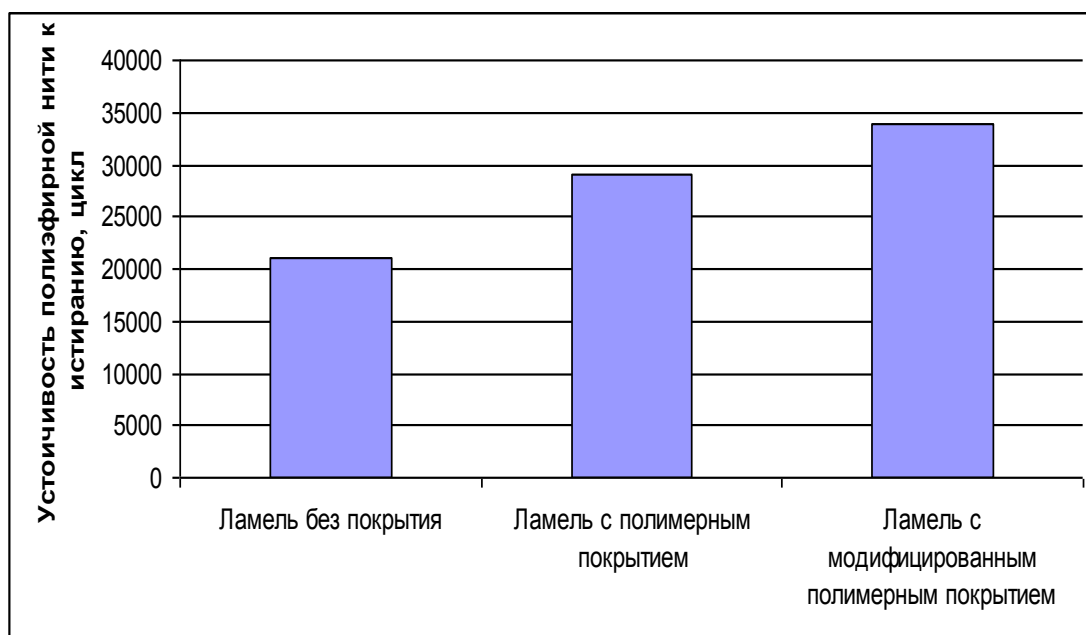


Рисунок 5 – Влияние полимерного покрытия на устойчивость полиэфирной нити к истиранию

Таблица 2 – Влияние полимерного покрытия на износ ламели

Вид ламели	Коэффициент трения нити по металлу, $f_T$	Износ ламели, г/кг
Без покрытия	0,320	0,113
С полимерным покрытием	0,268	0,017
С модифицированным полимерным покрытием	0,246	0,012

Микрофотографии поверхностей ламелей с полимерным покрытием и без него показаны на рисунке 6.

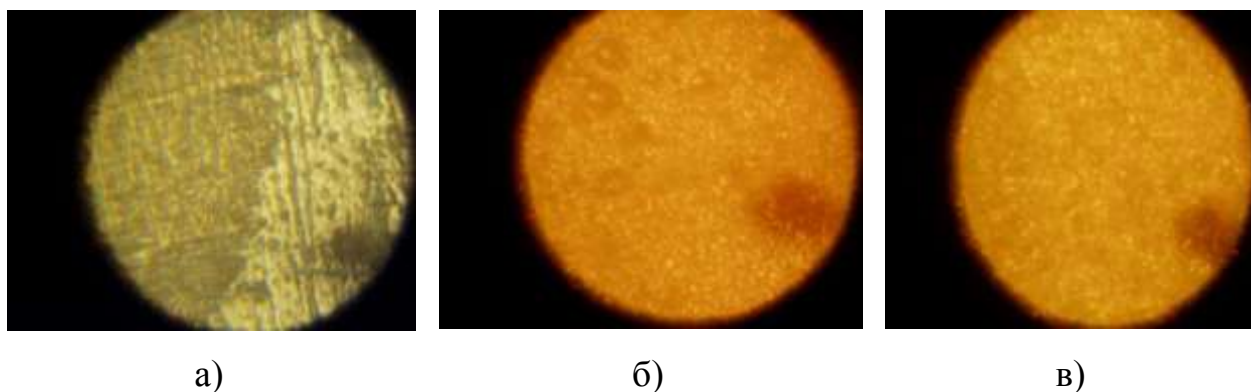


Рисунок 6 – Микрофотографии поверхностей ламелей без полимерного покрытия (а), с полимерным покрытием (б) и с модифицированным МГЦС полимерным покрытием (в).

Результаты работы свидетельствуют о перспективности использования МГЦС и фуллеренов в качестве модификаторов электроосажденных покрытий, которые позволяют получать энергосберегающие и износостойкие полимерные пленки.

#### Литература

1. Беспалова Г.Н., Тагиров А.Р., Ларин А.Н., Агеева Т.А., Лебеденко А.О. Модификация электроосаждённых лакокрасочных покрытий макрогетероциклическими соединениями. //Дизайн. Материалы. Технология. № 5 (25), 2012. – С. 30-33.

2. Беспалова Г.Н., Ларин А.Н., Агеева Т.А., Лебедеико А.О., Морохина А.К. Углеродные фуллерены и нанотрубки – модификаторы водоразбавляемых композиций для электроосаждения. //Дизайн. Материалы. Технология. 2013, №5 (30). – С. 10-13.

3. Беспалова Г.Н., Ларин А.Н., Агеева Т.А., Морохина А.К., Моисеева К.Е. Использование метода локальной рН-метрии при исследовании процесса электроосаждения модифицированных олигомеров. //Дизайн. Материалы. Технология. 2014 г., №5 (35). – С. 46-49.

4. Николаева О.И., Курек С.С., Агеева Т.А., Койфман О.И. Каталитическое действие кобальтовых и никелевых комплексов порфиринов и их иммобилизаторов в реакции эпоксидирования стирола. //Известия вузов. Химия и хим. Технология 2004. т. 47. № 2. – С. 146-149.

5. Степанова Т.Ю., Беспалова Г.Н., Ларин А.Н., Агафонова Н.Ю. Упрочение поверхности ламелей ткацкого станка полимерным покрытием. В сб. «Физика, химия, механика трибо систем, ИвГУ, г. Иваново, 2009. – С. 117-119.

6. Степанова Т.Ю., Беспалова Г.Н., Ларин А.Н., Агафонова Н.Ю. Разработка метода повышения поверхностной прочности ламелей ткацкого станка. В сб. «Новые материалы и технологии в машиностроении», вып. 12, Брянск, БГИТА, 2010. – С. 117-120.

УДК 54-114, 54.084

**Изучение изменений компонентного состава огнезащитных  
вспучивающихся покрытий при их эксплуатации методами  
рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии**

Пьянкова Л.А.<sup>1</sup>, к.г.-м.н; Архипов С.Н.<sup>1</sup>; Краснова Л.Ю.;  
Умрихина М.Ю.<sup>2</sup>; Уткин С.В.<sup>2</sup>

[difray@sinstr.ru](mailto:difray@sinstr.ru)

<sup>1</sup>АО «Научные приборы», г. Санкт-Петербург

<sup>2</sup>ФГБУ СЭУ ФПС ИПЛ по г. Санкт-Петербургу

***Аннотация:***

Проведен рентгенодифракционный сравнительный анализ, а также исследованы ИК-спектры образцов огнезащитных вспучивающихся покрытий (ОВП) искусственно подверженных климатическому старению и термическому воздействию. Оценена степень кристалличности образцов, изменение фазового и полуколичественного состава образцов с целью фиксации изменений компонентного состава вспучивающихся покрытий при их эксплуатации.

***Ключевые слова:***

огнезащитные вспучивающиеся покрытия, старение покрытий, сравнительный рентгенофазовый и ИК анализ

В настоящее время наибольшее распространение из огнезащитных средств получили вспучивающиеся огнезащитные покрытия – так называемая тонкослойная огнезащита. Суть такой защиты металлических конструкций от воздействия высоких температур при пожаре заключается во вспучивании и превращении в кокс или в пенококсодовые ячеистые слои поверхностного слоя материала, подверженного воздействию пламени. Образующийся при этом вспененный коксовый слой предохраняет в течение определенного времени защищаемую поверхность (или нижележащие слои) от воздействия пламени и высоких температур [1].

Как правило, вспучивающиеся покрытия содержат четыре основных «синергетических» компонента:

- антипирен, например, дегидратирующий или карбонизирующий агент, в частности полифосфат аммония, который при температуре выше 200 °С высвобождает полифосфорную кислоту;

- источник углерода – органическое вещество, например, пентаэритрит или дипентаэритрит, которое обугливается при горении и под воздействием полифосфорной кислоты превращается в углеподобный продукт;

- вспучивающий агент, например, меламин, который при разложении образует газообразные продукты ( $N_2$ ,  $NH_3$ );

- пленкообразователь, например, акриловая смола или поливинилацетатная дисперсия [2].

В процессе эксплуатации огнезащитных покрытий неизбежно происходит их разрушение, которое связано с протеканием в пленках необратимых химических и физических процессов под влиянием внешних и внутренних факторов. Внешние признаки разрушения покрытий – растрескивание, отслаивание, потеря глянца, изменения цвета и т.д. При старении изменяются практически все свойства покрытий: механические, химические, электрические, оптические и др. На определенной стадии старения покрытие перестает выполнять свои защитные функции и требуется

его замена [3]. Проблема долговечности имеет не только научно-технический интерес и большое экономическое значение, но и играет важную роль в обеспечении пожарной безопасности объекта.

Известно, что под воздействием производственной атмосферы и повышенной влажности огнезащитные составы в течение длительной эксплуатации (более 3 лет) начинают разлагаться, снижается их адгезионная прочность, происходит отслоение и растрескивание покрытий. Также происходит вымывание из покрытия водорастворимых компонентов, что приводит к дисбалансу рецептуры и к нарушению механизмов ожидаемых химических процессов при воздействии температуры [4].

Поскольку ОВП являются многокомпонентными композиционными материалами, то при вспенивании и коксообразовании возможно большое число взаимодействий между компонентами образовавшегося огнезащитного покрытия. А так как основные реакции, приводящие к получению защитного пенококсового слоя, протекают в области высоких температур, это затрудняет моделирование процессов и получение информации о форме взаимосвязи как между климатическими факторами в природных условиях, так и между отдельными видами разрушений покрытий, вызванных этими факторами.

Цель данной работы – изучить изменения компонентного состава, происходящие в процессе эксплуатации покрытий и при воздействии на них высоких температур.

### *Методика эксперимента*

В качестве объектов испытаний были использованы 11 образцов лакокрасочного вспучивающегося покрытия, подверженного климатическим воздействиям (искусственное старение – 3, 6 и 9 лет в климатических камерах по ГОСТ 9.401-91, метод 15) и дальнейшему нагреву в муфельной печи до температур 300 и 500 °С. Образцы краски были получены путем перемешивания и нанесения с помощью кисти на металлическую подложку,

предварительно обработанную по ГОСТ 8832-76, и высушены до получения твердого сухого слоя покрытия при нормальных условиях.

В качестве объектов исследования выступали образцы огнезащитного состава «Терма» (производитель ООО «НИЦ С и ПБ»). Из технической документации на огнезащитный состав известно, что краска «Терма» представляет собой суспензию наполнителей, пигментов, антипиренов в водной среде с добавлением специальных веществ. Срок эксплуатации краски – 10 лет.

Рентгенофазовый анализ образцов проводился на настольном дифрактометре Дифрей-401 (производство АО «Научные приборы», Россия) в рентгено-оптической схеме Брегга-Брентано (острофокусная трубка БСВ-33, напряжение на трубке 25 кВ, ток 3 мА, анод  $\text{Cr}_{K\alpha}$  (2.29092 Å), щель коллиматора 0,5 мм, изогнутый позиционно-чувствительный детектор, диапазон одновременной регистрации 43 °). Измерения выполнялись в диапазоне углов 2 тета 10–75 градусов с вращением образца и экспозицией 300 сек.

ИК-спектры исследуемых образцов получены на инфракрасном Фурье-спектрометре ФСМ 1201 (производство «Инфраспек», Россия) в диапазоне 4000 – 400  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 4,0  $\text{см}^{-1}$ , число сканов 4.

### ***Результаты***

Как показал рентгенофазовый анализ ОВП, исходные образцы представлены следующими фазами: фосфат аммония  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  (PDF2#220062), пентаэритрит  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$  (311827), меламин  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$  (241654) и рутил  $\text{TiO}_2$  (11292). Причем, помимо кристаллических фаз имеется аморфная составляющая 29 % и менее 1 % фаз мочевины и  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_5$ .



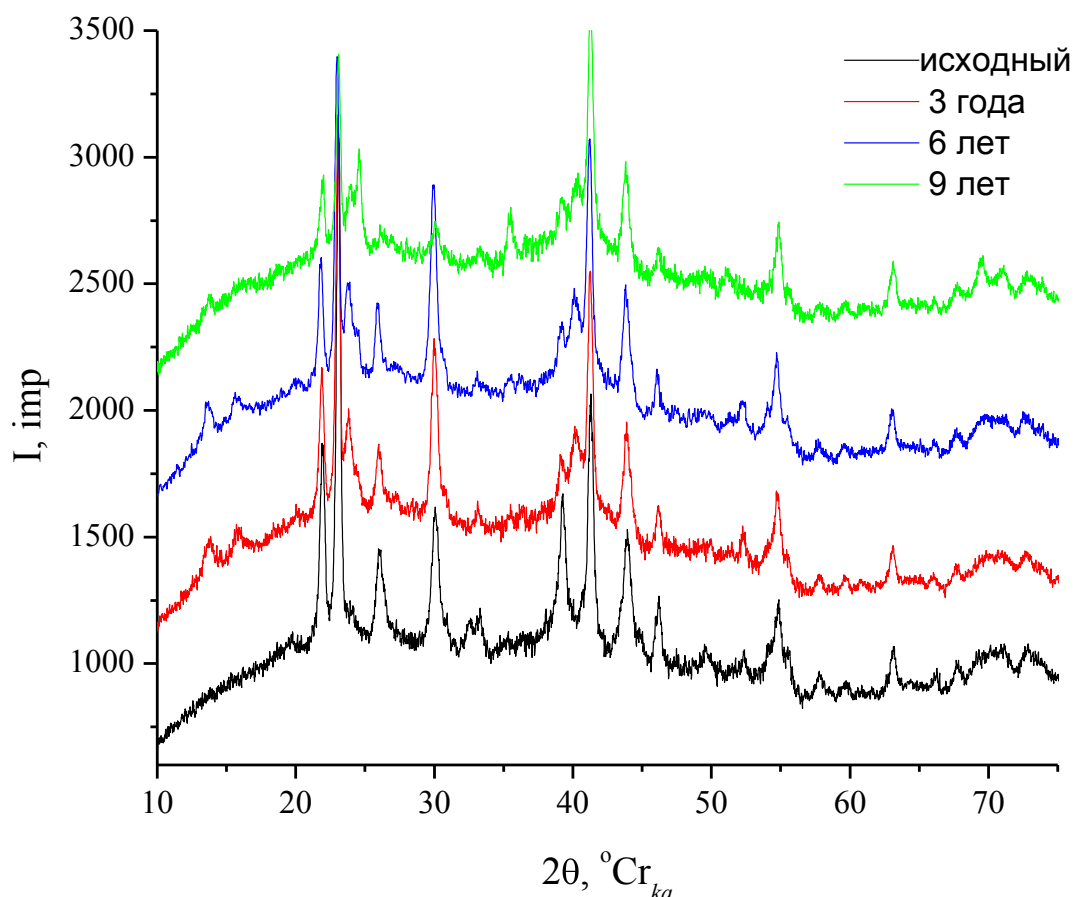


Рисунок 1 – Дифрактограммы образцов ОВП разной степени старения

На рисунке 1 приведены дифрактограммы образцов, подверженных старению, на которых видно, что соотношение основных кристаллических фаз меняется от исходного к состаренным образцам. Так, отношение фаз фосфат аммония/оксид титана плавно уменьшается с увеличением возраста примерно в два раза, а отношение пентаэритрит/меламин – в три раза. С увеличением возраста образцов в результате перекристаллизации основных компонентов увеличивается концентрация кристаллических фаз дифосфата аммония  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_5$  и ацетанилида  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$ , а также аморфных фаз, что говорит об активном нарушении кристаллических связей.

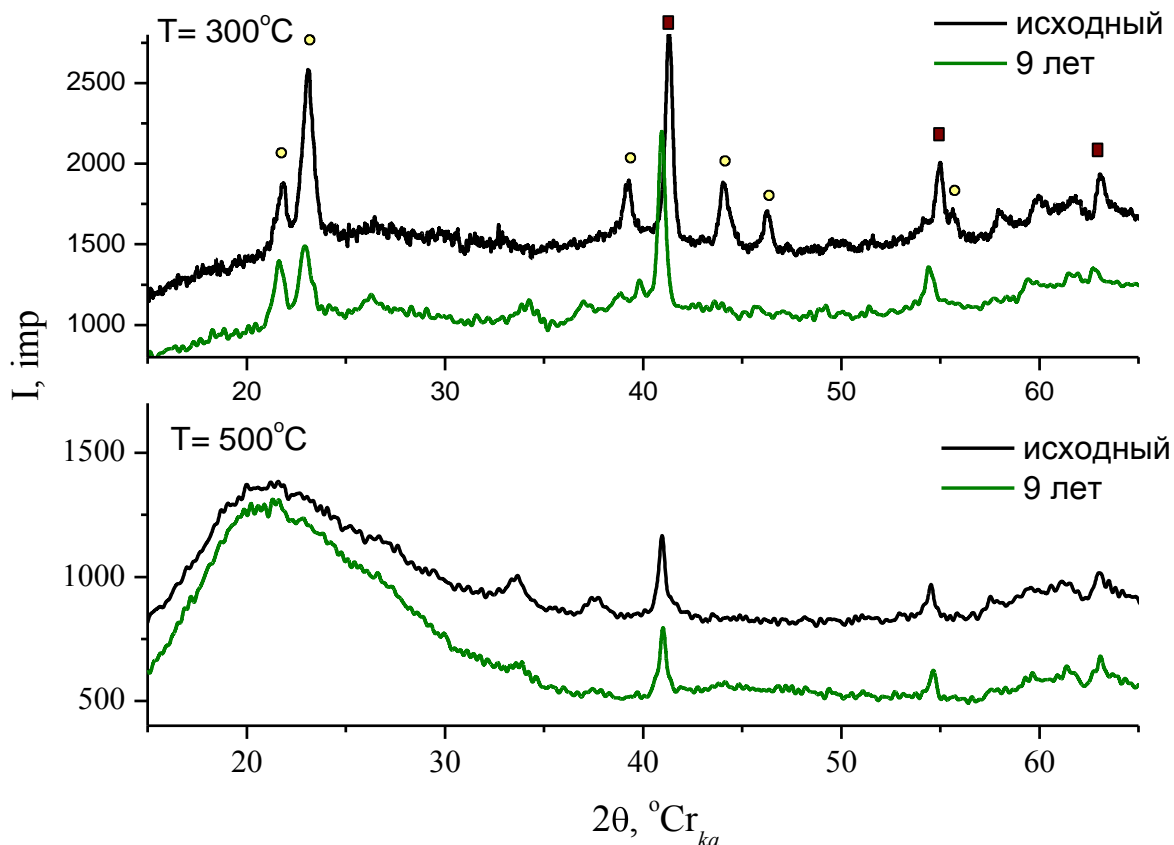


Рисунок 2 – Дифрактограммы образцов ОВП отожженных при температуре 300 и 500 °С (квадратами отмечены пики, принадлежащие  $\text{TiO}_2$ , а кружками – к фосфату аммония)

При отжиге образцов ОВП при 300 °С (как исходных, так и состаренных) происходит сначала термическое разложение пентаэритрита а затем – эндотермическое разложение меламина, что подтверждается исчезновением характерных дифракционных максимумов на дифрактограммах (рисунок 2). Это согласуется с выводами работы [5], в которой указаны температуры разложения меломина 331 °С, а также температуры перекристаллизации и эндотермического разложения пентаэритрита 186 °С и 304 °С соответственно.

При увеличении температуры до 500 °С происходит резкая аморфизация образцов с разложением полифосфата аммония (365 °С – температура эндотермического разложения, 404 °С – экзотермический

эффект окисления ПФА, согласно [5]), на дифрактограммах надежно идентифицируются только линии, принадлежащие к оксиду титана.

Данные ИК-анализа показали, что в исходном образце «Терма» присутствуют характерные линии поглощения, принадлежащие фосфату аммония ( $2443, 1257, 1080, 480 \text{ см}^{-1}$ ), меламину ( $3477, 3416, 3120, 1650, 1560$  и  $1435 \text{ см}^{-1}$ ) и пентаэритриту ( $3304$  и  $1014 \text{ см}^{-1}$ ) (рисунок 3).

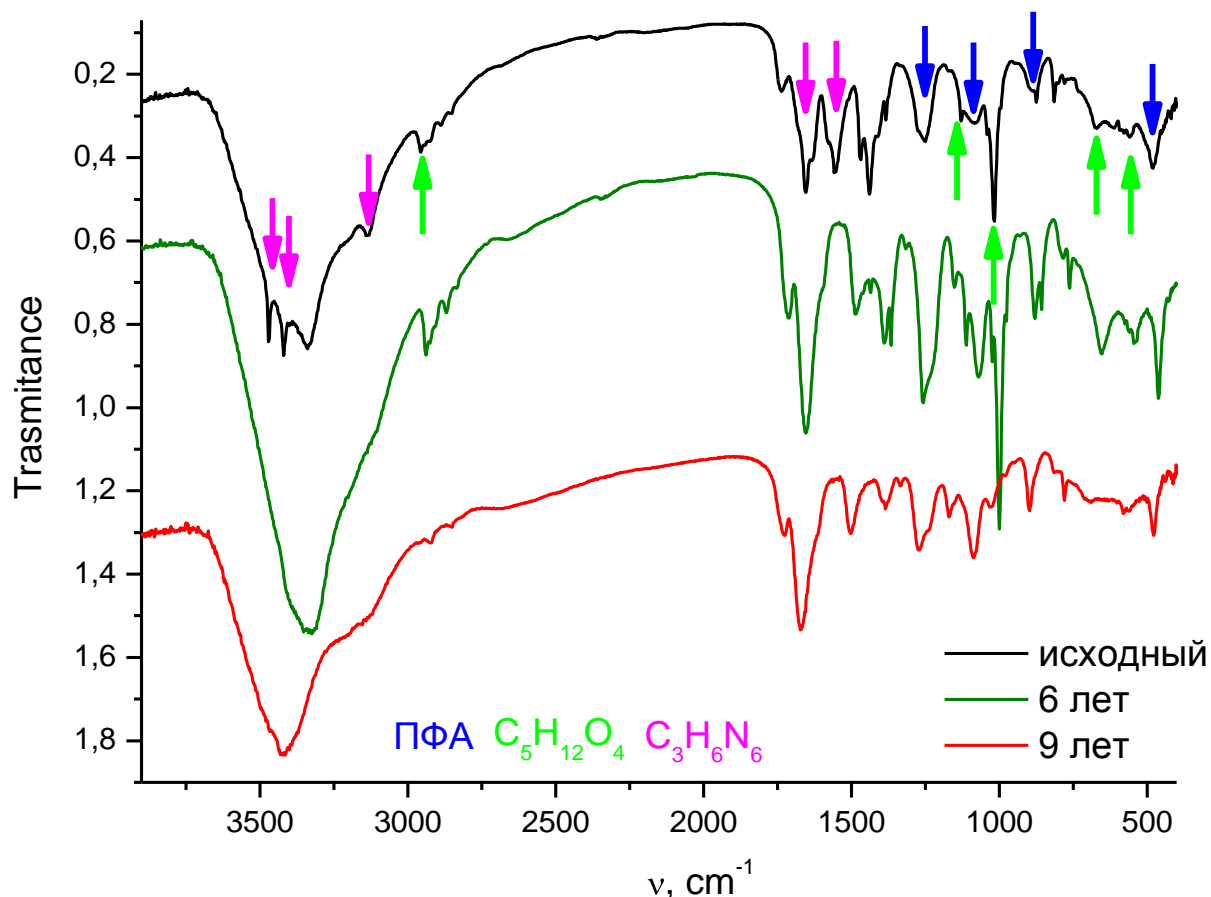


Рисунок 3 – ИК-спектры образцов «Терма» – исходный и состаренные на 6 и 9 лет. Стрелками отмечены полосы, характерные для чистых фаз

В результате старения образцов ИК-спектры постепенно изменяются, характеристические полосы меламин расплываются и смещаются, полосы пентаэритрина уменьшаются постепенно. Образцы девятилетнего возраста старения имеют сильные полосы  $3430, 1670, 1504, 1274, 1089, 900$  и  $480 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся преимущественно к P-O (P-O-P) и N-H связям.

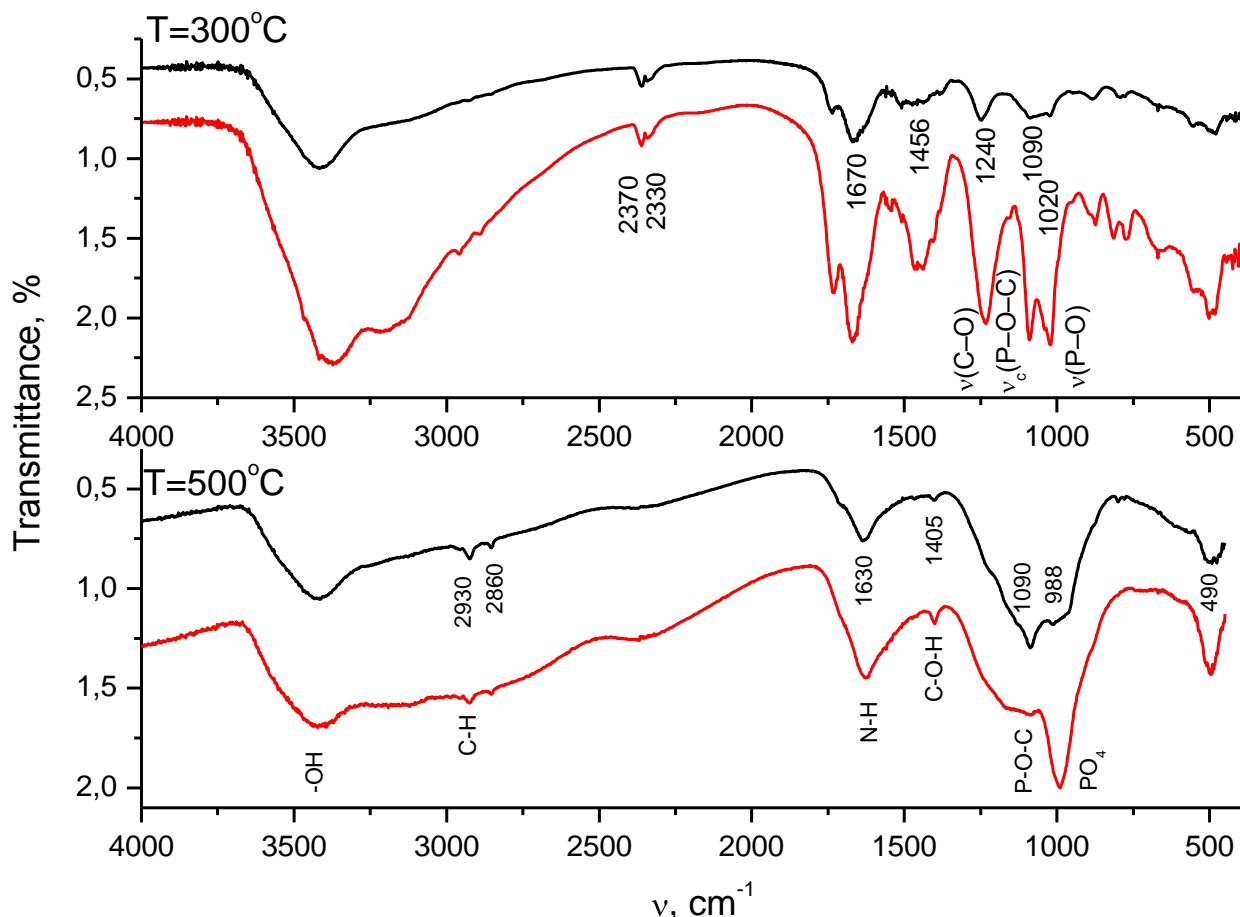


Рисунок 4 – ИК-спектры образцов ОВП после отжига; исходные – черный цвет, состаренные на 9 лет – красный

На рисунке 4 приведены ИК-спектры образцов ОВП отожжённых при температуре 300 и 500  $^{\circ}\text{C}$ . Видно, что состаривание образцов и их отжиг при 300 $^{\circ}\text{C}$  приводит к перестройке фосфатов, в результате чего происходит разрыв основной полифосфорной цепи полифосфата аммония с образованием фосфорноэфирных групп –  $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$ , что проявляется на ИК-спектрах в виде полос, принадлежащих свободным функциональным группам, включая P-O-H (1020  $\text{cm}^{-1}$ ) и C-O-H (1240  $\text{cm}^{-1}$ ). Увеличение температуры отжига ОВП до 500  $^{\circ}\text{C}$  приводит к образованию циклических сложноэфирных продуктов, что характеризуется появлением свободных функциональных групп P-O-C (1090  $\text{cm}^{-1}$ ) и P-O-H (988  $\text{cm}^{-1}$ ). Появление на ИК-спектрах полос-двойников при температуре 300  $^{\circ}\text{C}$  (2333, 2365  $\text{cm}^{-1}$ ) и

при 500 °С (2860, 2930 см<sup>-1</sup>) позволяет говорить о появлении в образцах вариаций меламиновых смол.

### **Выводы**

Как показали данные рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии, в результате климатического и термического воздействия на образцы происходит постепенное уменьшение степени кристалличности с одновременным разложением фаз полифосфата аммония, пентаэритрита и меламина.

Основные изменения состава образца «Терма» при отжиге связаны с разложением полифосфата аммония и образованием аммонийных солей ортофосфорной кислоты и комплексных промежуточных органических соединений. При этом снижение концентрации пентаэритрита и меламина почти в три раза относительно исходного образца позволяет сделать вывод о том, что качество пенококса и величина вспучивания уменьшатся, а, следовательно, огнезащитный состав не сможет в полной мере выполнять свои функции, заявленные производителем.

Увеличение термического воздействия до 500 °С приводит к резкому нарушению трехмерной упорядоченности у образцов, активной карбонизации и аморфизации фосфата аммония и его фрагментов, что проявляется в разрушении структуры защитного пенококсового слоя.

### **Литература**

1. Camino G., Lomakin S. Fire retardant materials/ Ed. by Horrocks A. and Price D. Cambridge: CRC Press and Woodhead Publishing Ltd. – 2001. –Р. 318–336
2. Павлович А.В., Владенков В.В., Изюмский В.Н., Кильчицкая С.Л. Огнезащитные вспучивающиеся покрытия // Ж. Лакокрасочная Промышленность.– 2012. –№5. – С. 22–27.

3. Зыбина О.А., Якунина И.Е., Бабкин О.Э., Мнацаканов С.С., Войнолович Е.Д. Специфические реакции ингредиентов в огнезащитных вспучивающихся лакокрасочных композициях// Лакокрасочные материалы и их применение. – 2014. – №12. – С.30–33.

4. Ямщикова С. А. Кравцов В. В., Бугай Д. Е. Разработка огнестойких покрытий повышенной коррозионной стойкости// Проблема сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. –2007. – №3. – С. 47-49.

5. Инфракрасные спектры лакокрасочных покрытий автотранспортных средств. Под редакцией академика В.А. Коптюга. – Новосибирск. –1987. Выпуск 6. – 203 с.

6. Xingyou Chen and Yinghong Chen Synthesis of a hydrogen-bonded complex intumescent flame retardant through supramolecular complexation and its application in LDPE foam// The Royal Society of Chemistry. – 2017. – 7. –P. 31298–31309.

УДК 667

**Исследование свойств защитных покрытий для деталей из литейного алюминиевого сплава системы Al-Si-Mg, работающих при повышенных температурах**

Козлова А.А.<sup>1</sup>; Дуюнова В.А.<sup>1</sup>, к.т.н.; Трапезников А.В.<sup>1</sup>;  
Кузнецова В.А.<sup>1</sup>, к.т.н.; Козлов И.А.<sup>1</sup>

*<sup>1</sup>ФГУП «ВИАМ» Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП ВИАМ)*

***Аннотация:***

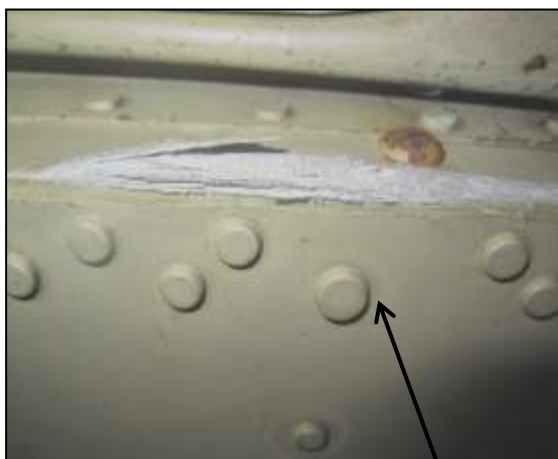
Приведены результаты исследования структуры и свойств неорганических защитных покрытий на алюминиевых сплавах.

***Ключевые слова:***

ЛКП, алюминиевые сплавы

Несмотря на существенный прогресс в области развития полимерных композиционных материалов, на сегодняшний день алюминиевые сплавы остаются основным конструкционным материалом для изделий авиационной техники.

Алюминиевые сплавы как многие металлы подвержены коррозии. На рисунке 1 приведены примеры коррозионных поражений элементов конструкции планера самолетов, встречающиеся при их эксплуатации. Данные осмотров самолетов показывают, что имеют место быть случаи, когда применяемые системы защиты подбираются, не учитывая условия эксплуатации.



**Расслаивающая коррозия панели  
закабинного отсека**



**Рисунок 1 – примеры коррозионных поражений элементов конструкции планера самолетов, встречающиеся при их эксплуатации**

На рисунке 2 схематически представлена послойная система защитных покрытий, применяемых для деталей из алюминиевых сплавов. Здесь выделены три основных этапа: подготовка металлической поверхности под нанесение неметаллического неорганического покрытия (НН-покрытия), нанесение НН-покрытия и нанесение системы лакокрасочных покрытий (ЛКП).



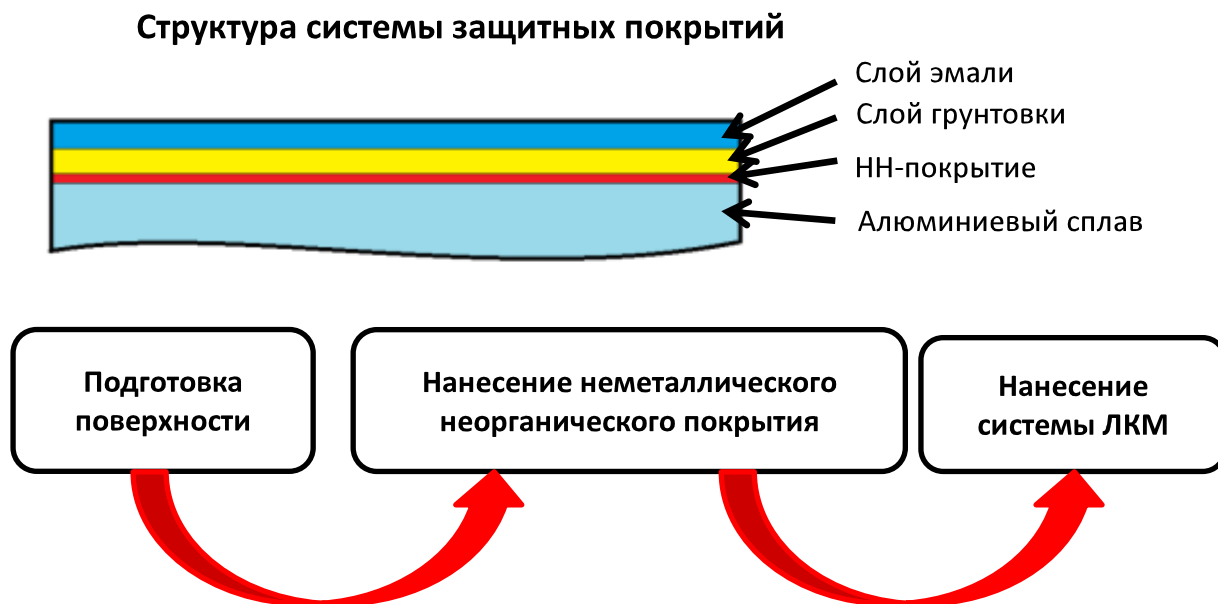


Рисунок 2 – Послойная система защитных покрытий, применяемых для деталей из алюминиевых сплавов.










В качестве подготовки под окраску для алюминиевых сплавов в большинстве случаев применяют химическое или анодное оксидирование. Данные типы покрытий не только позволяют увеличить адгезионные свойства поверхности, но и существенно увеличить защитные свойства системы покрытий в целом. Немаловажную роль при нанесении НН-покрытия является подготовка поверхности металла. Система ЛКП, как правило, состоит из грунтовки и эмали. При этом, каждый из материалов несет свою функцию. Грунтовочное покрытие обеспечивает адгезию эмалей, играет основную роль при антикоррозионной защите. Эмаль обеспечивает защиту от внешних воздействий окружающей среды и старения всей системы ЛКП, а также обладает различными функциональными и декоративными свойствами.

В качестве материала подложки применяли литейный алюминиевый сплав системы Al-Si-Mg. Детали из сплавов данной системы легирования

имеют относительно невысокую коррозионную стойкость и применяются для температур до 200 °С.

На первом этапе опробованы три вида травления металла. В таблице 1 представлены результаты стандартного щелочного травления в NaOH, слабого кислотного травления и концентрированного кислотного травления. Установлено, что надлежащего качества как по внешнему виду, так и по пробе по капле лучшим из рассматриваемых вариантов является слабая кислотная подготовка.

Таблица 1 – Влияние подготовки поверхности на качество неметаллических неорганических покрытий

Покрытие	Раствор щелочной (NaOH)	Раствор кислотный (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HF)	Раствор кислотный (HNO <sub>3</sub> + HF)
Хромовокислотное анодирование			
Сернокислотное анодирование			
Химическое оксидирование			

Выбор метода нанесения НН-покрытия осуществлялся по результатам оценки его защитных свойств и их стабильности после длительного эксплуатационного нагрева. Наиболее показательным является значение импеданса системы при малых частотах. Установлено, что в исходном состоянии наиболее эффективным покрытием является сернокислотное анодное оксидирование, наполненное в растворе бихромата калия. Следом за ним идет хромовокислотное оксидирование. И наименьшими защитными свойствами обладает химическое оксидирование (таблица 2).

Таблица 2 – Результаты электрохимических исследований.

Покрытие	Исходное значение, $ Z _{f=0,1 \text{ Гц}}$ $\text{Ом} \cdot \text{см}^{-2}$	Значение после ТО, $ Z _{f=0,1 \text{ Гц}}$ $\text{Ом} \cdot \text{см}^{-2}$
Ан.Окс.нхр	$1,84 \cdot 10^6$	$1,83 \cdot 10^6$
Ан.Окс.хр	$1,76 \cdot 10^6$	$1,34 \cdot 10^5$
Хим.Окс.	$2,08 \cdot 10^5$	$1,02 \cdot 10^5$

После выдержки при повышенной температуре (200 °С в течение 100 ч) химическое оксидное покрытие и в большей степени хромовокислотное анодное оксидирование утрачивают защитные свойства. Сернокислотное анодное оксидирование обеспечивает сопоставимую по уровню защиту, что и до термического воздействия.

Для подтверждения полученных электрохимических исследований проведены сравнительные ускоренные испытания в камере солевого тумана. Установлено, что после 336 часов экспозиции результаты испытаний коррелируют с результатами электрохимических исследований.

Микроструктура НН-покрытий (Ан.Окс.нхр) до и после термического воздействия неизменна.

Структура Ан.Окс.хр. после термообработки имеет сквозные дефекты и трещины. Предположено, что при нагревании произошло разложение оксида хрома (шестивалентного) с образованием оксида хрома

(трехвалентного) и кислорода, что ведет к изменению кристаллической структуры и образованию объёмных дефектов.

В случае хроматного покрытия, из-за малой толщины не удалось получить качественного изображения. Анализ поверхности позволил оценить структуру, где также после термообработки есть дефекты. Данное покрытие преимущественно состоит из гидроксида хрома, и при воздействии высоких температур, предположительно, гидроксид хрома разлагается на воду и оксид хрома с образованием трещин в покрытии.

На основании полученных результатов наиболее установлено, что эффективным для литейных алюминиевых сплавов является сернокислотное анодное оксидирование.

Следующим этапом работы являлся выбор системы лакокрасочных покрытий. С этой целью рассмотрены покрытия на основе эпоксидного, фторполиуретанового и кремнийорганического пленкообразующего.

Проведение исследования адгезии в исходном состоянии и после выдержки 200 °С в течение 100 ч показали, что в исходном состоянии системы имеют отличную адгезию, однако после выдержки при повышенной температуре у системы на основе эпоксидного покрытия адгезия падает до балла 3 (таблица 3).

Таблица 3 – Адгезия лакокрасочных покрытий

<b>Пленкообразующее</b>	<b>Вид подготовки поверхности</b>	<b>Адгезия в исходном состоянии, балл</b>	<b>Адгезия после выдержки в течение 100 ч при 200 °С, балл</b>
Кремнийорганическое	Ан.Окс.нхр	1	1
Эпоксидное	Ан.Окс.нхр	1	2-3
Фторполиуритановое	Ан.Окс.нхр	1	1

Проведённые исследования электрохимическим методом позволили установить, что в исходном состоянии системы защитных покрытий имеют

практически идентичные защитные свойства, а после нагрева у системы на основе эпоксидного лака и фторполиуретанового модуль импеданса (защитные свойства) в области низких частот существенно снижается (таблица 4).

Таблица 4 – Результаты электрохимических исследований.

Пленкообразующее	Исходное значение, $ Z _{f=0,1 \text{ Гц}},$ $\text{Ом}\cdot\text{см}^{-2}$	Значение после ТО, $ Z _{f=0,1 \text{ Гц}},$ $\text{Ом}\cdot\text{см}^{-2}$
Кремнийорганическое	$3,07 \cdot 10^9$	$1,35 \cdot 10^{10}$
Эпоксидное	$2,20 \cdot 10^9$	$3,55 \cdot 10^5$
Фторполиуретановое	$1,74 \cdot 10^9$	$3,37 \cdot 10^7$

Анализ микроструктуры покрытий в исходном состоянии и после термического воздействия позволил установить, что в результате термообработки происходит разрушение ЛКП.

Данный факт предположительно связан с низкой термической стабильностью полимерного связующего, используемого в эмали и грунтовке. При воздействии высоких температур происходит его термоокислительная деструкция за счет отщепления углеводородных радикалов без разрушения основной цепи, сопровождающаяся значительным увеличением кристаллической фазы, в виде округлых конгломератов.

На основании полученных результатов установлено, что для деталей, работающих при повышенных температурах предпочтительней использовать системы лакокрасочных материалов на основе кремнийорганического пленкообразующего.

## Выводы

1. Установлено, что для обеспечения высокого качества внешнего вида и защитных свойств неметаллических неорганических покрытий детали из литейного алюминиевого сплава системы Al-Si-Mg необходимо подвергать травлению в растворе азотной и плавиковой кислот.

2. Установлено, что после термического воздействия на образцы с неметаллическими неорганическими покрытиями в течение 100 часов при 200 °С наблюдается снижение защитных свойств у химического оксидного покрытия и у анодно-оксидного покрытия, нанесенного в растворе хромовой кислоты. Анодно-оксидное покрытие, сформированное в растворе серной кислоты, сохраняет свои защитные свойства.

3. Установлено, что после термического воздействия в течение 100 ч при 200 °С ухудшается адгезия лакокрасочных покрытий на эпоксидной основе. Адгезия систем ЛКП на кремнийорганической и фторполиуретановой основе остается неизменной.

4. Установлено, что термическое воздействие оказывает влияние на структуру систем ЛКП на основе эпоксидного и фторполиуретанового пленкообразующего и существенно снижает их защитные свойства. Система защитных покрытий, включающая ЛКП на основе кремнийорганического лака, обеспечивает высокие защитные свойства после термического воздействия.

**Системные требования:** Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/Vista/7; Adobe Reader; дисковод CD-ROM; 10 Мб; Загл. с экрана.

**Использованное программное обеспечение:** Microsoft Office Word 2010

*Статьи представлены в авторской редакции*

За содержание статей, точность приведенных фактов и цитирование  
несут ответственность авторы публикаций

**Объем издания:** 10 Мб.

Тираж 100 экз.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,  
Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»  
ГНЦ РФ)

Изд-во ФГУП «ВИАМ»

admin@viam.ru

МИНИСТЕРСТВО ЦИФРОВОГО РАЗВИТИЯ, СВЯЗИ И МАССОВЫХ  
КОММУНИКАЦИЙ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ  
В СФЕРЕ СВЯЗИ, ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ  
И МАССОВЫХ КОММУНИКАЦИЙ

ФГУП НТЦ "ИНФОРМРЕГИСТР"

**РЕГИСТРАЦИОННОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО**  
обязательного федерального экземпляра  
электронного издания

№ 57278

Электронное издание на 1 CD-R  
«Многофункциональные лакокрасочные покрытия:  
Всероссийская научно-техническая конференция,  
6 декабря 2018 г.: материалы конференции: электронное  
издание. Москва, 2018. ISBN 978-5-905217-37-1»  
(© 2018 ФГУП "ВИАМ")

зарегистрировано 04 февраля 2019 г. и ему присвоен  
номер государственной регистрации 0321900302.

Производитель: ФГУП "Всероссийский научно-  
исследовательский институт авиационных материалов".



И. о. директора ФГУП НТЦ "Информрегистр"

Т.В. Плескачева

Дата выдачи: 04 февраля 2019 г.