

УДК 667.6:678.664

Н.И. Нефедов¹, Т.Р. Салихов¹, Д.А. Мельников¹

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ ЛАКОВ

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-9-9

Исследован процесс уретанообразования лаковых композиций на основе фторсодержащих олигомеров. Приведена схематическая реакция получения конформных покрытий на основе фторполиуретановых пленкообразующих и исследованы их адгезионные, физико-механические, электроизоляционные свойства и водопоглощение.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17.7. «Лакокрасочные материалы и покрытия на полимерной основе» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Ключевые слова: фторсодержащие полиуретаны, процесс уретанообразования, полиизоцианат, конформные покрытия.

The process of urethane formation of varnish compositions based on fluorinated oligomers was investigated. Reaction of producing conformal coatings based on film-forming fluoropolyurethanes was presented and their adhesion, physical- mechanical, electroinsulating properties and water absorption were investigated in the article.

Work is executed within implementation of the complex scientific direction 17.7. «Paint-and- lacquer materials and coatings on polymeric basis» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].

Keywords: fluoropolyurethanes, process of urethane formation, polyisocyanate, conformal coatings.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

В настоящее время установлено, что лакокрасочные материалы на основе традиционных олигомеров, содержащие даже небольшие добавки фторсодержащего компонента, обеспечивают получение покрытий с лучшей влагостойкостью, а, следовательно, и с лучшей коррозионной стойкостью. Положительное влияние атомов фтора объясняется следующим образом [2–6].

Галогены, как известно, характеризуются большой величиной электроотрицательности и высокой энергией связи $C-Hal$, причем из всех галогенов фтор образует наиболее прочные связи, энергия которых выше энергии связи $C-H$. В то же время атом фтора имеет малый объем, близкий к размеру атома водорода. Сочетание малого объема атома фтора с его высокой электроотрицательностью определяет небольшую длину связи $C-F$. Все это положительно сказывается на фотохимической стабильности фторсодержащих связующих в атмосферных условиях [7–11].

Естественно предположить, что введение фтора в связующие для получения полиуретанов также в значительной степени позволит улучшить атмосферостойкость покрытий на их основе [12, 13].

В работе [4] исследовано влияние типа фторсодержащего пленкообразующего и полиизоцианата, а также их соотношения на кинетику отверждения фторполимерных

композиций. Установлено, что реакционная способность полиизоцианатов возрастает с увеличением содержания в них фтора.

При изучении влияния соотношения пленкообразующего и полиизоцианата в композициях, установлено оптимальное соотношение групп OH/NCO. Увеличение содержания отвердителя в композиции сверх установленной величины нецелесообразно, так как при этом не происходит существенного увеличения содержания гель-фракции [14]. Схема реакции получения фторполиуретана приведена на рис. 1.

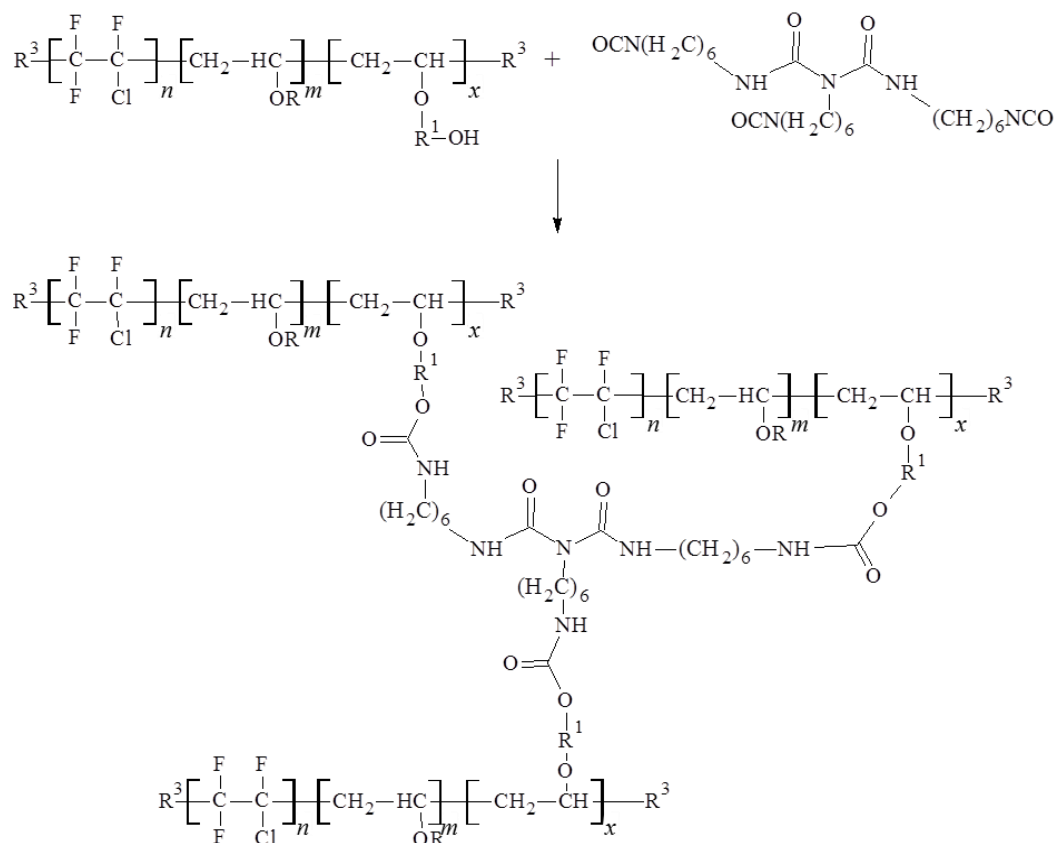


Рис. 1. Схема реакции получения фторполиуретана

Во ФГУП «ВИАМ» разработан влагозащитный электроизоляционный лак силоксанфторуретановой природы, которому присвоена марка ВЛ-21 (ТУ1-595-15-1438–2014), образующий конформное, т. е. защитное покрытие, являющееся непроводящим защитным слоем диэлектрика, применяемое в печатном монтаже и элементах радиоэлектронной аппаратуры (РЭА). Конформные покрытия выполняют функцию диэлектрического изолятора и диффузионного барьера по отношению к влаге [15].

Материалы и методы

В данной работе проведены исследования адгезионных, физико-механических, электроизоляционных свойств и водопоглощения лаковых покрытий.

В соответствии с ГОСТ 15140 исследованы адгезионные свойства покрытий к стеклотекстолиту и сплаву Д16-АТ в исходном состоянии и после выдержки в дистиллированной воде в течение 14 сут, а также физико-механические свойства: твердость покрытия (ГОСТ 5233), прочность при ударе (ГОСТ 4765), прочность при изгибе (ГОСТ 31974), эластичность при растяжении (ОСТ6-10-411–77) [16–18].

Результаты

Результаты проведенных исследований представлены в табл. 1.

Таблица 1

Адгезионные и физико-механические свойства лакокрасочных композиций

Лакокрасочное покрытие	Водопоглощение, %	Твердость (ТМЛ), усл. ед.	Адгезия, балл			Прочность при ударе, Дж (см)	Прочность при изгибе, мм	Эластичность при растяжении, мм
			в исходном состоянии	после выдержки в дистиллированной воде в течение, сут				
				1	14			
Фторполиуретановый лак (ТУ 2313-001-71450114)	0,72	0,38	1	1	2	5 (50)	1	5,0
Лак ВЛ-21 (ТУ 1-595-15-1438-2014)	0,62	0,45	1	1	1	5 (50)	1	6,0
Лак УР-231 (ТУ 6-21-14-90 (изм. 6))	2,8	0,30	2	2	2	4 (40)	1	5,5
Лак Sramolin (Германия)	1,8	0,40	1	1	1	5 (50)	1	6,0

В результате проведенных исследований установлено, что лаковые композиции на основе фторсодержащих олигомеров обладают высокой адгезией (1–2 балла) как в исходном состоянии, так и после выдержки покрытия в дистиллированной воде в течение 14 сут.

Установлено, что прочность при ударе конформных покрытий на основе фторсодержащих олигомеров высокая: 50 см, прочность при изгибе 1 мм, эластичность при растяжении 5–6 мм, твердость 0,38–0,45 усл. ед., водопоглощение 0,62–0,72%.

Проведено исследование (табл. 2) электроизоляционных (удельного объемного электрического сопротивления пленки ρ_v) свойств покрытий на основе композиций лака ВЛ-21 (ГОСТ Р 50499).

Таблица 2

Электроизоляционные свойства лакокрасочных композиций

Лакокрасочное покрытие	Пленкообразующее	Удельное объемное электрическое сопротивление пленки $\rho_v \cdot 10^{-14}$, Ом·см	Толщина пленки, мкм	Температура сушки покрытия, °С
Лак ВЛ-21	Силоксанфторуретан	5,5	40	80
Фторполиуретановый лак	Фторполимер	5,0	40	80
Лак УР-231	Эпоксиретан	1,0	50	80
Лак Sramolin (Германия)	Полиуретан	5,1	45	20

Установлено, что удельное объемное электрическое сопротивление пленки композиции на основе лака ВЛ-21 (при толщине пленки 40 мкм) составляет $5,5 \cdot 10^{14}$ Ом·см.

С целью изучения процесса уретанообразования в двухкомпонентных лаках проведены исследования лаковых покрытий в процессе химического отверждения. Инфракрасные (ИК) спектры покрытий получены на приборе Bruker Tensor 27 (Германия) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на кристалле ZnSe в диапазоне длин волн $\lambda=650\text{--}4000$ см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹ и усреднением по 32 сканам.

В колебательных спектрах полиуретанов выделяют две основные характеристические полосы, соответствующие валентным колебаниям связи карбонильных групп (C=O) уретановой группировки в области длин волн $\lambda=1720\text{--}1690$ см⁻¹, для N-фенилуретанов – в области $\lambda=1745$ см⁻¹, а также валентным колебаниям группы N–H – в области $\lambda=3500\text{--}3200$ см⁻¹ [2]. Полоса валентных колебаний карбонильной группы в

биуретах зачастую накладывается на таковую в уретанах и не может быть однозначно идентифицирована в ИК спектрах. Стоит отметить, что полоса поглощения кумулированных двойных связей в изоцианатных группах ($N=C=O$) соответствует $\lambda=2270-2240\text{ см}^{-1}$, исчезновение которой позволяет исследовать кинетику и механизм процесса образования полиуретанов [2, 3]. Как видно из спектра на рис. 2, лак марки Stamolin (Германия) не содержит изоцианатных групп.

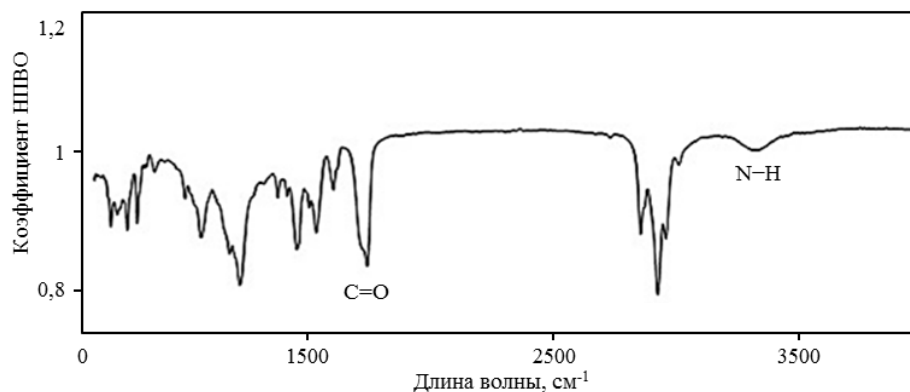


Рис. 2. ИК спектр раствора лака марки Stamolin (Германия), полученный с помощью спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО)

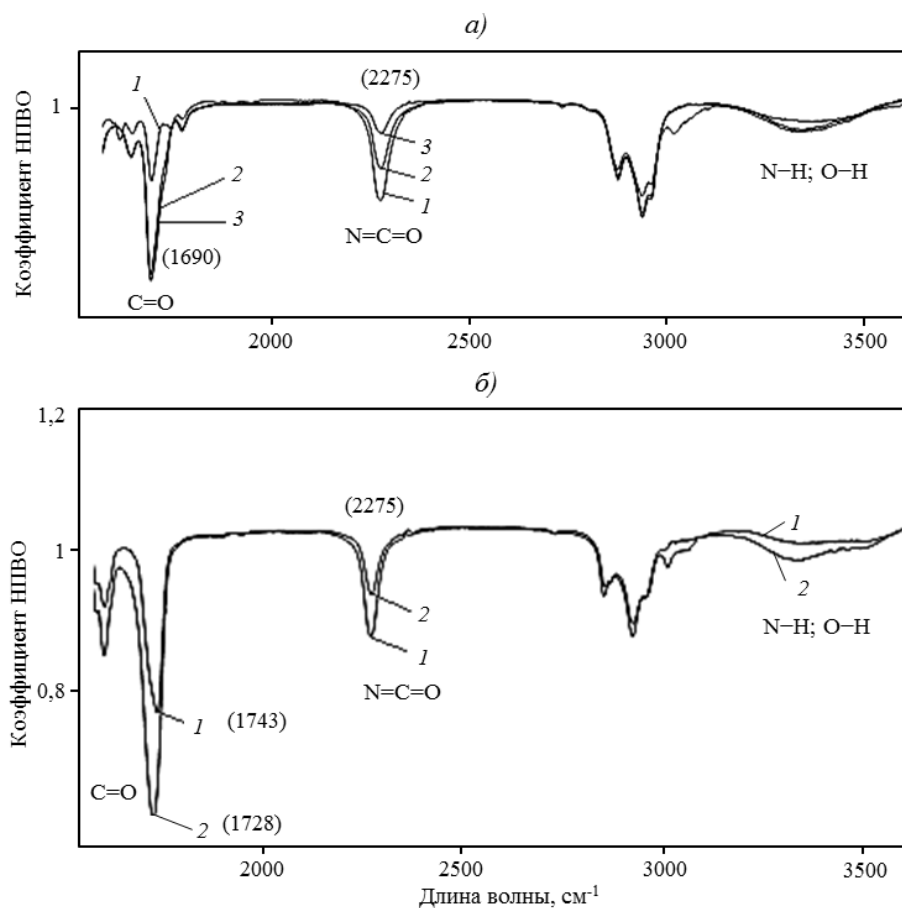


Рис. 3. ИК спектры для фторполиуретанового лака и лаков марок ВЛ-21 (а) и УР-231 (б) в процессе горячего отверждения сразу после нанесения (1), в течение 30 мин при 65°C (2) и в течение 60 мин при 80°C (3)

На рис. 3, *a* и *б* представлены фрагменты ИК спектров фторполиуретанового лака, лаков марок ВЛ-21 и УР-231 в процессе горячего химического отверждения. Видно, что в процессе отверждения интенсивность полосы поглощения изоцианатной группы закономерно уменьшается, а интенсивность полосы карбонильных групп уретанов увеличивается. Интенсивность полос N–H- и O–H-групп изменяется менее заметно, так как гидроксильные группы расходуется и интенсивность их полосы уменьшается, а N–H-группы образуются, при этом изменяется и ширина полосы. Стоит отметить, что в случае лака марки УР-231 в процессе отверждения полоса, отвечающая валентным колебаниям карбонильных групп, смещается в область более низких частот, что свидетельствует об усилении водородных связей.

Обсуждение и заключения

На основании результатов исследования процесса отверждения фторсодержащих олигомеров и конформных покрытий на их основе можно сделать следующие выводы.

– Изучен процесс уретанообразования в лаковых композициях в процессе химического отверждения с помощью ИК спектроскопии. Метод НПВО в отличие от косвенных (физико-механических) методов позволяет дать более полную научно обоснованную оценку процессам отверждения, протекающим в полиуретановых покрытиях.

– Показана схематическая реакция получения конформных покрытий на основе силоксанфторуретановых композиций. Исследованы адгезионные, физико-механические, электроизоляционные свойства и водопоглощение конформных покрытий.

– Следует отметить, что ИК спектроскопия является высокоинформативным экспресс-методом в исследовании кинетики реакции уретанообразования и оценки в определенной степени внутренней морфологии полиуретановых пленок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №14-03-31337).

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.
2. Маличенко Б.Ф. Фторсодержащие полиамиды и полиуретаны. Киев: Наукова думка, 1977. 232 с.
3. Липатова Т.Э., Иващенко В.К. Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны). Киев: Наукова думка, 1970. С. 73–96.
4. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1970. 280 с.
5. Кондрашов Э.К., Козлова А.А., Малова Н.Е. Исследование кинетики отверждения фторполиуретановых эмалей алифатическими полиизоцианатами различных типов // Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 48–49.
6. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди / под общ. ред. Е.Н. Каблов. М.: ВИАМ, 2012. 520 с.
7. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
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. 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.

10. 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: 17.12.2015).
11. Бузник В.М. Сверхгидрофобные материалы на основе фторполимеров // Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 29–34.
12. Beider E.Ya., Donskoi A.A., Zhelezina G.F., Kondrashov E.K., Sytyi Y.V., Surnin E.G. An experience of using fluoropolymer materials in aviation engineering // Russian Journal of General Chemistry. 2009. Т. 79. №3. Р. 548–564.
13. 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.
14. Нефедов Н.И., Семенова Л.В., Оносова Л.А. Исследование процессов отверждения фторполимерных композиций // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2013. №11. С. 23–27.
15. Нефедов Н.И., Салихов Т.Р., Мельников Д.А. Исследование процесса отверждения фторсодержащих олигомеров и конформных покрытий на их основе // Лакокрасочные материалы и их применение. 2015. № 1-2. С. 62–65.
16. Нефедов Н.И., Семенова Л.В. Нанесение лакокрасочных покрытий методом «сырой по сырому» // Авиационные материалы и технологии. 2013. №4. С. 39–42.
17. Семенова Л.В., Кондрашов Э.К. Модифицированный бромэпоксидный лак ВЛ-18 для защиты полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2010. №1. С. 29–32.
18. Нефедов Н.И., Семенова Л.В. Тенденции развития в области конформных покрытий для влагозащиты и электроизоляции плат печатного монтажа и элементов радиоэлектронной аппаратуры // Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 50–52.