

УДК 629.7.023.222

Ю.И. Меркулова¹, В.А. Кузнецова¹, Т.А. Новикова¹

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ ЛАКОКРАСОЧНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ФТОРПОЛИУРЕТАНОВОЙ ЭМАЛИ И ГРУНТОВКИ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ТОКСИЧНЫХ ПИГМЕНТОВ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-68-75

Исследованы свойства системы лакокрасочных покрытий на основе фторполиуретановой эмали и грунтовки с пониженным содержанием токсичных пигментов после факторов старения в сравнении с отечественной эмалью УР-1161 и импортным аналогом С21/100 (фирма «АкзоНобель»). Установлено, что после воздействия факторов старения система лакокрасочных покрытий на основе фторполиуретановой эмали и универсальной бесхроматной грунтовкой холодной сушки обладают высокой стойкостью к действию агрессивных жидкостей и УФ-излучению, высокими физико-механическими и декоративными свойствами.

Ключевые слова: полиуретановые лакокрасочные материалы, фторполиуретановая эмаль, грунтовка, внешняя окраска, атмосферостойкость, адгезия, водостойкость.

Yu. I. Merkulova¹, V.A. Kuznetsova¹, T.A. Novikova¹

INVESTIGATION OF PROPERTIES OF COATING SYSTEM BASED ON FLUORINE POLYURETHANE ENAMEL AND PRIMER WITH LOW TOXICAL PIGMENT CONTENT

Properties of coatings system on the basis of fluorine polyurethane enamel and first coat with the lowered maintenance of toxical pigments after aging factors in comparison with domestic UR-1161 enamel and import analog of C21/100, firm AkzoNobel are investigated. It is established that after influence of factors of aging system of paintwork coatings on the basis of fluorine polyurethane enamel and universal without chromate first coat of cold drying possess high resistance to effect of aggressive fluids, to UF to radiation, high adhesive, physicommechanical and decorative properties.

Keywords: polyurethane paintwork coatings, fluorine polyurethane enamel, first coat, external coloring, weather-resistant, adhesion, water resistance.

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

Для защиты и декоративной окраски изделий авиационной техники используются различные системы лакокрасочных покрытий (ЛКП), сочетающие последовательно нанесенные слои лакокрасочных материалов (ЛКМ) различного назначения. Создание систем ЛКП связано, прежде всего, с возможностью сочетания многообразия свойств ЛКМ для получения покрытий с высокой адгезией, с хорошими защитными и декоративными свойствами, а также высокой атмосферостойкостью [1, 2].

Применение той или иной системы покрытий для внешних поверхностей изделий авиационной техники зависит от назначения, ресурса работы и условий эксплуатации. Надежность, долговечность и декоративный вид покрытия определяются целым рядом факторов: свойствами ЛКМ, схемой построения системы защитного покрытия, условиями и режимом формирования каждого слоя. Каждый фактор в отдельности и все они вместе имеют важное значение в процессе получения качественного покрытия.

Следует отметить, что постоянное ужесточение экологического законодательства, резко ограничивающего содержание растворителей и других токсичных компонентов в рецептурах материалов, требует разработки экологически чистых ЛКМ [3]. При этом системы покрытий должны обладать комплексом высоких защитно-декоративных свойств и обеспечивать долговременную защиту конструкций изделий авиационной техники [4–6]. Особенно важная роль в обеспечении эксплуатационных свойств системы покрытий связана с выбором грунтовочного покрытия, обеспечивающего адгезионные и защитные свойства. При этом к грунтовочным покрытиям предъявляются следующие требования: высокая адгезия к защищаемой поверхности, длительная водостойкость при температурах эксплуатации, а также сохранение защитных свойств на весь период эксплуатации изделия [7–9].

В связи с этим создание современных экологически безопасных ЛКМ и разработка систем покрытий на их основе, обладающих комплексом защитно-декоративных свойств, является актуальной задачей.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17. «Комплексная антикоррозионная защита, упрочняющие, износостойкие защитные и теплозащитные покрытия», комплексной научной проблемы 17.7. «Лакокрасочные материалы и покрытия на полимерной основе» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [10].

Материалы и методы

В качестве объектов исследований в данной работе выбраны перспективные системы ЛКП на основе фторполиуретанового пленкообразующего, отвержденного алифатическим изоцианатным отвердителем [11, 12]. Покрытия, разработанные на основе фторполиуретановой полимерной матрицы, обладают высокой атмосферостойкостью. Помимо высокой атмосферостойкости, фторполиуретаны отличаются от полиуретанов низким водопоглощением [13, 14]. В качестве грунтовочного покрытия исследована универсальная грунтовка на основе модифицированного эпоксидного олигомера, отвержденного кремнийорганическим амином [3]. Для снижения содержания опасных хроматов в рецептуру грунтовки введены нетоксичные антикоррозионные пигменты: комплексный противокоррозионный пигмент на основе фосфатов алюминия и кальция. Для проведения исследований изготовили следующие ЛКМ: грунтовку ВГ-37 и эмаль ВЭ-69. Исследование свойств системы покрытий проводили в сравнении с серийно применяемой системой покрытий, а также с системой покрытий на основе эмали Aerodur C21/100UVR (фирма «АкзоНобель», Голландия).

Лакокрасочные материалы наносили на образцы из ПКМ и сплава Д16-АТ Ан.Окс.нхр методом пневматического распыления. Качество покрытий оценивали с помощью стандартных методик: условную вязкость ЛКМ – по ГОСТ 8420–74, степень дисперсности – по ГОСТ 31973–2013, массовую долю нелетучих веществ – по ГОСТ Р 31939–2012, время высыхания до степени 3 – по ГОСТ 19007–73, прочность при ударе – по ГОСТ 4765–73 на приборе У-1А, прочность пленки покрытия при изгибе – по ГОСТ 6806–73, адгезию – по ГОСТ 15140–78 (метод параллельных надрезов), водопоглощение – по ГОСТ 21513–76, блеск – по ГОСТ 31975–2017.

Стойкость покрытий к воздействию УФ-излучения определяли в аппарате искусственной погоды ATLAS UVCON. Атмосферостойкость систем ЛКП определяли по изменению блеска покрытий после испытаний в аппарате искусственной погоды, а также после натуральных испытаний в течение 12 мес в различных климатических зонах – промышленной зоне умеренного (г. Москва), умеренно теплого (г. Геленджик) и теплого влажного климата (г. Сочи).

Искусственное старение систем ЛКП проводили по циклу ЛИ-14 в течение 16 циклов (ММ1.595-15-133–2002). Один цикл испытаний включает охлаждение до температуры -60°C , а также воздействие высокой влажности ($97\pm 3\%$).

Коррозионные испытания систем ЛКП проводили на образцах алюминиевого сплава Д16-АТ Ан.Окс.нхр по ГОСТ 9.913–90 и в камере солевого тумана при постоянном распылении 5%-ного раствора NaCl в течение 3000 ч.

Результаты и обсуждение

В настоящее время в изделиях авиационной техники используются не только металлические материалы, но и полимерные композиционные материалы (ПКМ). В связи с этим проведены исследования адгезионных и физико-механических свойств покрытия на основе грунтовки ВГ-37, в том числе на подложке из ПКМ (табл. 1).

Таблица 1

Свойства грунтовки ВГ-37

| Свойства | Значения свойств |
|--|------------------|
| Условная вязкость полуфабриката грунтовки, с | 28 |
| Дисперсность (степень перетира), мкм | 20 |
| Время высыхания грунтовки до степени 3, ч | 4 |
| Срок годности грунтовки после смешения с отвердителем, ч | 24 |
| Адгезия к Д16-АТ и ПКМ, балл (не более) | 1 |
| Прочность при ударе, см (не менее) | 50 |
| Эластичность при изгибе, мм (не более) | 1 |
| Твердость покрытия, отн. ед.: | |
| по прибору М-3 | Не менее 0,63 |
| по прибору ТМЛ-2124 | Не менее 0,36 |

Установлено, что грунтовка ВГ-37 является технологичной, после отверждения формируется ровное, без посторонних включений и дефектов покрытие с высокими адгезионными и физико-механическими свойствами. Установлено, что покрытие на основе грунтовки ВГ-37 обладает высокой адгезией к углепластику и алюминиевому сплаву Д16-АТ, а также высокими физико-механическими свойствами: прочность при ударе 5,0 Дж, эластичность при изгибе 1 мм, твердость 0,63 (по прибору М-3) и 0,36 (по прибору ТМЛ-2124).

В связи с тем, что при длительном пребывании влаги на поверхности покрытия создаются благоприятные условия для развития коррозионного процесса, исследовано водопоглощение покрытия грунтовки ВГ-37 при температуре 20°C в течение 30 сут в сравнении с водопоглощением грунтовки ЭП-0215.

На рис. 1 представлены кинетические кривые сорбции (водопоглощения) покрытий на основе грунтовок ВГ-37 и ЭП-0215. Из представленных результатов следует, что при контакте с дистиллированной водой происходит набухание покрытия за счет процессов сорбции, при этом равновесное состояние для грунтовки ВГ-37 устанавливается через 7 сут пребывания в воде, а для грунтовки ЭП-0215 – через 25 сут, что свидетельствует о низкой сорбционной способности покрытия грунтовки ВГ-37. При этом внешний вид покрытий не изменяется. Для получения качественного ЛКП необходимо правильно подбирать технологические параметры нанесения, такие как температура, влажность и продолжительность высыхания. При этом основным технологическим параметром является вязкость ЛКМ. Правильный выбор условной вязкости наносимого ЛКМ позволяет получать ровные покрытия без потеков, шагрени и других дефектов [15]. Установлено, что равномерное, однородное ЛКП формируется при вязкости грунтовки ВГ-37: 13 с, влажности 22–75% и температуре воздуха 21°C .

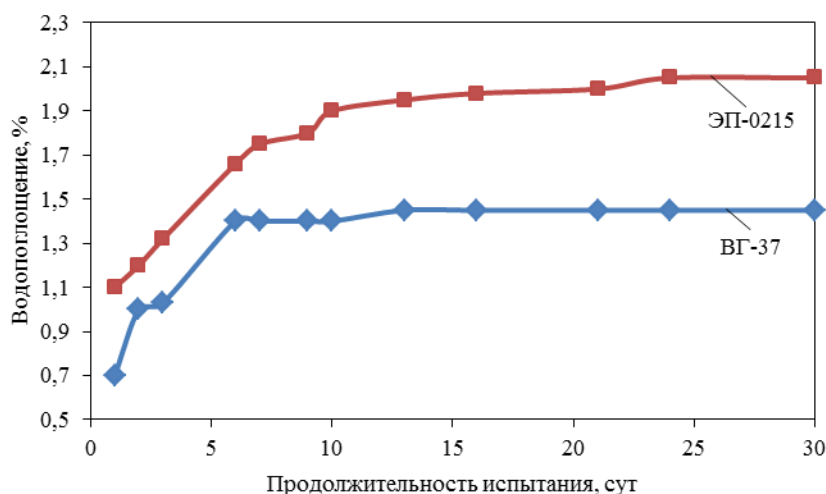


Рис. 1. Кинетика сорбции грунтовочных покрытий ВГ-37 и ЭП-0215

Исследование оптических свойств показало, что блеск покрытия на основе грунтовки ВГ-37 составляет 9,5 усл. ед. Следует отметить, что более матовая поверхность грунтовки позволяет повысить когезионную прочность между слоями и отказаться от операции зачистки поверхности покрытия перед нанесением верхних эмалевых слоев [16, 17].

Исследована кинетика водопоглощения покрытий на основе фторполиуретановой эмали ВЭ-69 в сравнении с серийным полиуретановым покрытием УР-1161 и покрытием на основе эмали Aerodur C21/100UVR (фирма «АкзоНобель») (рис. 2).

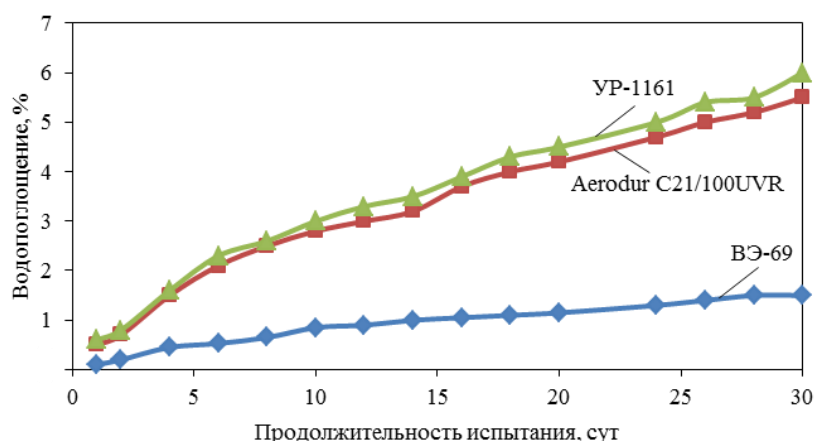


Рис. 2. Кинетика сорбции (водопоглощения) покрытий на основе эмалей ВЭ-69, УР-1161 и Aerodur C21/100UVR

Из полученных результатов следует, что водопоглощение покрытия на основе фторполиуретановой эмали ВЭ-69 отличается более высокой водостойкостью по сравнению с покрытиями УР-1161 и Aerodur C21/100UVR. Через 30 сут испытаний покрытие на основе эмали ВЭ-69 практически достигает равновесного состояния, что нельзя сказать о покрытиях на основе эмалей УР-1161 и Aerodur C21/100UVR. Высокая водостойкость покрытия на основе фторполиуретановой эмали обеспечивается благодаря наличию атомов фтора в структуре полимера. Водопоглощение покрытия ВЭ-69 в 4 раза ниже, чем у покрытия на основе эмали УР-1161 и в 3,7 раза ниже, чем у покрытия Aerodur C21/100UVR (фирма «АкзоНобель»).

Для подтверждения возможности применения системы покрытия с использованием грунтовки ВГ-37 и эмали ВЭ-69 в качестве финишного слоя проведены исследования

свойств систем покрытий в исходном состоянии и после воздействия факторов старения. В качестве объектов сравнения выбраны системы покрытий с использованием эмалей УР-1161 и Aerodur C21/100UVR. Испытания указанных систем ЛКП проводили после выдержки образцов при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 7 сут.

Для подтверждения рабочей температуры системы ЛКП с применением грунтовки ВГ-37 и эмали ВЭ-69 исследована стойкость к циклическому воздействию высокой влажности и перепаду температур по циклу ЛИ-14. Термостарение проводили при температурах 100 и 120°C в течение 500 и 100 ч соответственно.

Установлено, что все исследуемые системы покрытий сохраняют высокий уровень адгезии как в исходном состоянии, так и после 16 циклов термовлажностного воздействия на уровне 1 балла.

В табл. 2 приведены исследованные системы ЛКП, а также физико-механические свойства в исходном состоянии и после искусственного старения.

Таблица 2

Физико-механические свойства систем покрытий в исходном состоянии и после искусственного старения

| Система покрытий | Значения прочности покрытий | | | |
|---|-----------------------------|--------------------|---|--------------------|
| | в исходном состоянии | | после цикла ЛИ-14 ($-60 \pm 2 + 100^\circ\text{C}$) | |
| | при ударе, см (Дж) | при растяжении, мм | при ударе, см (Дж) | при растяжении, мм |
| Грунтовка ЭП-0215 (г.с.)+грунтовка ВГ-37+два слоя эмали ВЭ-69 | 50 (5,0) | 7,3 | 50 (5,0) | 6,2 |
| Грунтовка ЭП-0215 (г.с.)+грунтовка ВГ-28+два слоя эмали УР-1161 | 50 (5,0) | 6,6 | 50 (5,0) | 4,0 |
| Грунтовка ЭП-0215 (г.с.)+грунтовка Aerodur CF-37047+два слоя эмали Aerodur C21/100UVR | 50 (5,0) | 6,7 | 50 (5,0) | 3,3 |

Установлено, что искусственное старение систем ЛКП (табл. 2) не приводит к снижению прочности покрытий при ударе, которая сохраняется на исходном уровне 50 см (5,0 Дж). При этом происходит вполне закономерное снижение эластичности, которое обусловлено изменением химической структуры полимерной матрицы, разрывом цепей макромолекул и образованием дополнительных связей. Наиболее стойкой системой покрытий к воздействию термовлажностного старения является система на основе фторполиуретановой эмали ВЭ-69 – снижение эластичности не превышает 15%, а для системы покрытий на основе эмали Aerodur C21/100UVR снижение эластичности достигает 51%.

Исследована устойчивость систем покрытий к воздействию УФ-излучения в аппарате искусственной погоды. Результаты после 1500 ч испытаний приведены в табл. 3 и на рис. 3.

Таблица 3

Результаты определения блеска покрытий в исходном состоянии и после испытаний в аппарате искусственной погоды

| Система покрытий | Блеск покрытия, усл. ед. | | Снижение блеска, % |
|---|--------------------------|------------------------|--------------------|
| | в исходном состоянии | после 1500 ч испытаний | |
| Грунтовка ЭП-0215 (г.с.)+грунтовка ВГ-37+два слоя эмали ВЭ-69 | 84 | 78 | 7,7 |
| Грунтовка ЭП-0215 (г.с.)+грунтовка ВГ-28+два слоя эмали УР-1161 | 86 | 62 | 27,9 |
| Грунтовка ЭП-0215 (г.с.)+грунтовка Aerodur CF-37047+два слоя эмали Aerodur C21/100UVR | 94 | 80 | 14,9 |

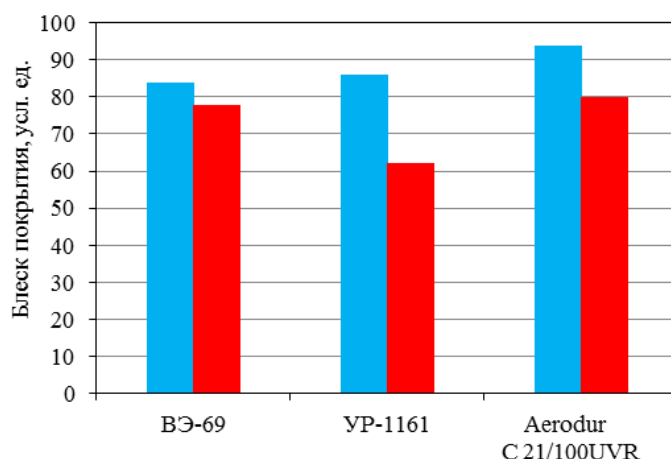


Рис. 3. Результаты испытаний систем лакокрасочных покрытий в аппарате искусственной погоды (■ – в исходном состоянии)

Из полученных результатов видно, что наименьшая потеря блеска на 7,7% наблюдается у системы покрытий на основе грунтовки ВГ-37 и фторполиуретановой эмали ВЭ-69 (с 84 до 78 усл. ед.); у системы покрытий на основе грунтовки ВГ-28 и полиуретановой эмали УР-1161 потеря блеска составляет ~28% (с 86 до 62 усл. ед.); у импортного аналога системы ЛКП на основе грунтовки Aerodur CF-37047 и полиуретановой эмали Aerodur C21/100UVR потеря блеска составляет 14,9% (с 94 до 80 усл. ед.).

Проведено исследование защитных свойств систем покрытий на основе грунтовки ВГ-37 и фторполиуретановой эмали ВЭ-69 после испытаний в камере солевого тумана (КСТ) в течение 3000 ч. Результаты коррозионных испытаний приведены на рис. 4. Показано, что все системы покрытий обладают высокими защитными свойствами: коррозии на образцах не наблюдается – на образцах, окрашенных системой покрытий на основе грунтовки ВГ-37 и эмали ВЭ-69, распространение коррозии минимальное (0–0,5 мм). На образцах, окрашенных системой покрытий на основе грунтовки Aerodur CF-37047 и эмали Aerodur C21/100UVR, распространение коррозии от надреза составляет 1,0–1,5 мм.

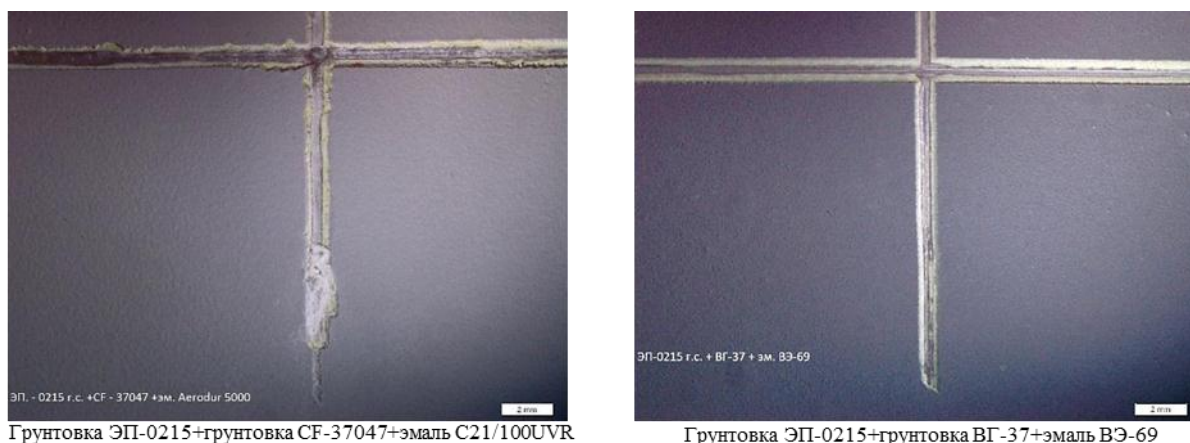


Рис. 4. Внешний вид образцов с покрытиями после испытаний в КСТ в течение 3000 ч

Изучены декоративные свойства систем покрытий после натурной экспозиции в течение 12 мес в различных климатических зонах – промышленной зоне умеренного (г. Москва), умеренно теплого (г. Геленджик) и теплого влажного (г. Сочи) климата.

Результаты определения изменения блеска систем покрытий
после натуральных испытаний

| Система покрытий | Изменение блеска, %, систем покрытий после натуральных испытаний | | |
|---|---|------------------------|-----------------------|
| | МЦКИ (г. Москва) | ГЦКИ (г. Геленджик) | ГНИП РАН (г. Сочи) |
| Грунтовка ЭП-0215 (г.с.)+грунтовка ВГ-37+два слоя эмали ВЭ-69 | 1,4 | 2,8 | 2,8 |
| Грунтовка ЭП-0215 (г.с.)+грунтовка ВГ-28+два слоя эмали УР-1161 | 2,8 | 10,5 | 7,0 |
| Грунтовка ЭП-0215 (г.с.)+грунтовка Aerodur CF-37047+ два слоя эмали Aerodur C21/100UVR | 6,9 | 7,0 | 7,8 |

Из результатов, приведенных в табл. 4, следует, что система ЛКП на основе универсальной бесхроматной грунтовки ВГ-37 и фторполиуретановой эмали ВЭ-69 обладает высокими декоративными свойствами. Снижение блеска покрытий после 12 мес испытаний составляет не более 2,8% и в 1,5 раза меньше, чем у аналогов системы покрытий на основе грунтовки ВГ-28 и эмали УР-1161 (9,6–11,5%), а также покрытия на основе грунтовки Aerodur CF-37047 и эмали Aerodur C21/100UVR (6,9–7,8%).

Заключения

Применение системы покрытий на основе универсальной бесхроматной влагостойкой грунтовки ВГ-37 и фторполиуретановой эмали ВЭ-69 позволит:

- существенно снизить токсичность материалов, сократить выбросы вредных веществ при проведении покрасочных работ;
- снизить трудоемкость процесса окраски благодаря применению матовой грунтовки ВГ-37, т. е. исключить операцию ручной обработки (зашкуривание) внешней поверхности, по сравнению с применяемыми грунтовками ВГ-28 и Aerodur CF-37047 (фирмы «АкзоНобель», Голландия);
- повысить атмосферостойкость ЛКП на основе эмали ВЭ-69 в 2 раза, т. е. снизить потери блеска (не более 5–10%) по сравнению с применяемыми полиуретановыми эмалями УР-1161 и Aerodur C21/100UVR (фирмы «АкзоНобель»).

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам ФГУП «ВИАМ» Ф.У. Хусаиновой и С.А. Марченко за помощь в проведении экспериментальных работ, а также за участие в обсуждении результатов и объективную критику при написании данной статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яковлев А.Д., Яковлев С.А. Лакокрасочные покрытия функционального назначения. СПб.: Химиздат, 2016. 272 с.
2. Чеботаревский В.В., Кондрашов Э.К. Технология лакокрасочного покрытия в машиностроении. М: Машиностроение, 1978. 295 с.
3. 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: 01.04.2019).
4. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Еськов А.А., Лебедева Т.А. Комплексные системы лакокрасочных покрытий для защиты металлических и полимерных композиционных материалов, а также их контактных соединений от воздействия агрессивных факторов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2016. №6. С. 32–35.

5. 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 (35). С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
6. Семенова Л.В., Нефедов Н.И., Белова М.В., Лаптев А.Б. Системы лакокрасочных покрытий для вертолетной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №4 (49). С. 56–61. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-56-61.
7. Семенова Л.В., Малова Н.Е., Кузнецова В.А., Пожого А.А. Лакокрасочные материалы и покрытия // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 315–327.
8. Кузнецова В.А., Кузнецов Г.В. Тенденции развития в области топливостойких лакокрасочных покрытий для защиты топливных кессон-баков летательных аппаратов (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №11. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.04.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-11-8-8.
9. Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Шаповалов Г.Г. Тенденции развития в области антикоррозионных полимерных составов для защиты от коррозии крепежных соединений контактных пар комбинированных конструкций (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №1 (46). С. 25–31. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-25-31.
10. 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.
11. 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.
12. Митрофанова С.Е. Динамика производства полиуретановых лакокрасочных материалов на мировом и российском рынках // *Вестник Казанского технологического университета*. 2014. №14. С. 304–305.
13. Малова Н.Е., Кондрашов Э.К., Веренинова Н.П., Козлова А.А. Термостойкая атмосферостойкая фторполиуретановая эмаль // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S3. С. 28–30. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s3-28-30.
14. Каблов Е.Н. Маркетинг материаловедения, авиастроения и промышленности: настоящее и будущее // *Директор по маркетингу и сбыту*. 2017. №5–6. С. 40–44.
15. Войтович В.А. Лакокрасочные материалы с фторированными компонентами // *Лакокрасочные материалы: новинки отрасли*. 2013. №4. С. 23–27.
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., Родина Н.Д., Нефедов Н.И. Влияние шероховатости систем лакокрасочных покрытий на эксплуатационные свойства самолетов // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №2. С. 37–40.