

629.7.023.222

*В.А. Кузнецова<sup>1</sup>, А.А. Силаева<sup>1</sup>, В.В. Емельянов<sup>1</sup>, С.А. Марченко<sup>1</sup>***ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ  
ДИСПЕРСНО-АРМИРОВАННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-75-83

*Изучено влияние режимов диспергирования пигментных суспензий на степень дисперсности, шероховатость поверхности, а также физико-механические и адгезионные свойства, эрозионную стойкость и износостойкость отвержденных лакокрасочных покрытий, полученных на их основе.*

*В качестве наполнителей пигментированных составов лакокрасочных материалов исследованы оксид цинка, наполнители волокнистой (игольчатой) структуры, а также мелкодисперсный квазикристаллический наполнитель. Выбраны оптимальные режимы диспергирования, обеспечивающие максимальный уровень свойств отвержденных покрытий.*

**Ключевые слова:** диспергирование, пигментные суспензии, лакокрасочные покрытия, шероховатость поверхности, адгезия, физико-механические свойства.

*V.A. Kuznetsova<sup>1</sup>, A.A. Silaeva<sup>1</sup>, V.V. Emelyanov<sup>1</sup>, S.A. Marchenko<sup>1</sup>***INFLUENCE OF MANUFACTURING TECHNIQUES  
OF THE DISPERSE REINFORCED PAINT AND VARNISH MATERIALS  
ON OPERATIONAL PROPERTIES OF COVERINGS ON THEIR BASIS**

*Influence of modes of dispersion process of pigmental suspensions on dispersion degree, surface roughness, also physicomechanical, adhesive properties, erosion resistance and wear resistance of cured paint coatings received on their basis is studied.*

*As extenders of filled structures of paint and varnish materials zinc oxide with fibrous (needle) structure and also finely divided quasicrystal extender are investigated. The optimum modes of dispersion providing maximum level of properties of cured coverings are chosen.*

**Keywords:** dispersion process, pigment suspensions, paint coatings, surface roughness, adhesion, physical mechanical properties.

---

<sup>1</sup>Федеральное 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**

Лакокрасочные материалы находят широкое применение в современном самолетостроении, поскольку летательный аппарат (ЛА) представляет собой сложную конструкцию, изготовленную из разнородных материалов – металлических и неметаллических. В процессе эксплуатации ЛА подвергаются воздействию солнечной радиации, влаги, перепадам температур и другим факторам, вызывающим коррозию и старение материала [1–3]. В зависимости от условий эксплуатации для защиты изделий авиационной техники применяются различные системы лакокрасочных покрытий, которые состоят из грунтовочного покрытия и изолирующих слоев эмали [4–6].

Известно, что лакокрасочные материалы представляют собой многокомпонентные системы, в состав которых входят пленкообразующие вещества, пигменты, модифицирующие полимерные добавки, растворители, поверхностно-активные вещества и другие компоненты.

При диспергировании пигментов и наполнителей в растворе пленкообразующего вещества (полимера) происходит ряд сложных физико-химических процессов, при которых осуществляется взаимодействие поверхностей частиц наполнителей и пигментов с компонентами жидкой среды. В процессе диспергирования в связующем происходит разрушение конгломератов частиц и приближение размеров частиц к первоначально полученным при их изготовлении. Процесс диспергирования связан с образованием новой поверхности раздела фаз и сопровождается снижением запаса свободной энергии пигментных частиц вследствие адсорбции на них молекул компонентов дисперсионной среды [7–9].

Процесс диспергирования наполнителей и пигментов в жидких средах состоит из трех основных стадий, частично совмещающихся друг с другом:

- смачивание компонентами жидкой среды твердых частиц пигментов и наполнителей и вытеснение с твердой поверхности адсорбированных газов и влаги; поверхностное натяжение при этом на границе раздела «жидкая среда–наполнитель (пигмент)» значительно снижается;

- частичное разрушение крупных агрегатов в результате адсорбционного блокирования компонентами жидкой среды большей части коагуляционных активных центров;

- стабилизация пигментных дисперсий в результате возникновения уплотненных структурированных оболочек при адсорбции на твердой поверхности больших молекул пленкообразующего вещества и добавляемых поверхностно-активных веществ [10, 11].

Для эффективного протекания процесса адсорбции большое значение имеет способность частиц наполнителя или пигмента смачиваться компонентами жидкой среды. Смачивающая способность жидких компонентов зависит от их поверхностной активности. При одновременном присутствии на твердой поверхности частиц двух или нескольких компонентов связующего смачивать твердую поверхность будет компонент с наименьшей разностью дипольных моментов с молекулами твердого тела. Избирательность смачивания имеет огромное значение при изготовлении лакокрасочных материалов. Высокополярные пленкообразующие вещества проникают сквозь неплотный адсорбционный слой к поверхности частицы пигмента, вытесняют адсорбированные из воздуха жидкости и газы, растекаются по твердой поверхности и закрепляются на ней, образуя хемосорбционный слой [12].

Смачивание пигментов и наполнителей связующим происходит ступенчато, последовательным вытеснением одних компонентов другими, способными снижать свободную энергию данной твердой поверхности наполнителя (пигмента). Молекулы легкоподвижных низкомолекулярных растворителей вытесняют с поверхности твердого тела адсорбированные молекулы паров и газов и в свою очередь могут быть вытеснены с твердой поверхности веществами с более высоким дипольным моментом [13].

Молекулы полимеров в растворах могут образовывать различные надмолекулярные структуры в зависимости от химического строения макромолекул полимера, природы растворителя, а также концентрации раствора, поэтому адсорбция из растворов является сложным процессом. В высококонцентрированных растворах адсорбируются не отдельные молекулы, а их ассоциаты. В результате число макромолекул, связанных непосредственно с твердой поверхностью наполнителя (пигмента) значительно снижается, так как на ней адсорбируются лишь некоторые сегменты молекул из пачки. С течением времени в слое адсорбированных пачек макромолекул происходят изменения в результате теплового движения молекул, проникновения растворителя и т. п. Эти явления сопровождаются вытеснением избытка молекул, не связанных непосредственно с твердой

поверхностью в раствор. Образование ассоциатов макромолекул в концентрированных растворах может уменьшить адсорбцию вследствие пониженной активности ассоциатов. В случае высокой прочности надмолекулярных структур адсорбция может вообще не произойти. Только длительное механическое воздействие в определенном тепловом режиме может способствовать частичному разрушению ассоциатов и снижению их активности. При диспергировании пигментов и наполнителей в разбавленных растворах полимеров длительность и интенсивность механического воздействия могут быть уменьшены, так как степень ассоциации макромолекул меньше и их адсорбция на поверхности твердых частиц происходит быстрее [8].

Для изготовления лакокрасочных материалов применяется оборудование для дезагрегации и диспергирования пигментов и наполнителей в пленкообразующем. Выбор типа оборудования зависит от рецептуры изготавливаемых лакокрасочных суспензий, состава компонентов связующих и наполнителей (пигментов). Большое значение для выбора смесительного и диспергирующего оборудования имеет вязкость связующего, а также микро- и макроструктура пигментов и наполнителей [14, 15].

Следует отметить, что технологические режимы изготовления лакокрасочных материалов могут оказывать существенное влияние на качество изготавливаемых лакокрасочных материалов и их эксплуатационные свойства [16].

В данной работе исследовано влияние технологических режимов изготовления пигментированных лакокрасочных материалов на их адгезионные, физико-механические свойства и другие характеристики материала.

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») [6].

### **Материалы и методы**

Для определения влияния технологических режимов изготовления пигментированных лакокрасочных материалов требовалось выбрать полимерную матрицу, установить оптимальное соотношение компонентов в композиции и выяснить влияние наполнителя на свойства покрытий. Для этого провели всесторонние исследования полученных лакокрасочных суспензий и покрытий на их основе.

В качестве объектов исследования выбраны модифицированные композиции эпоксидного дианового олигомера с молекулярной массой  $\sim(900-1100)$ , содержащие пигменты и наполнители различной структуры, отверждаемые отвердителем аминного типа.

В качестве наполнителей пигментированных составов лакокрасочных суспензий исследованы оксид титана, наполнители волокнистой (игольчатой) структуры, а также мелкодисперсный квазикристаллический наполнитель [17–23].

Исследовано влияние продолжительности диспергирования как основного параметра, определяющего качество лакокрасочного материала при его изготовлении, на степень перетира (дисперсность по «Клину»), а также на шероховатость поверхности отвержденных лакокрасочных покрытий.

Качество покрытий оценивали с помощью стандартных методик: прочность при ударе (ГОСТ 4765–73) на приборе У-1А; прочность пленки покрытия при растяжении (эластичность) на приборе «пресс Эриксона» (ГОСТ 29309–2007); адгезию покрытий методом решетчатых надрезов (ГОСТ 15140–78). Шероховатость поверхности покрытий определяли в соответствии с ГОСТ 2789–73.

Исследовано влияние продолжительности диспергирования пигментных суспензий на эрозионную стойкость и износостойкость полученных на их основе покрытий. Эрозионную стойкость покрытий определяли в соответствии с СТП 1-595-9-111–84 на

установке «Тайфун» центробежного типа при температуре 20°C. Износостойкость покрытий (устойчивость к абразивному износу при истирании) определяли в соответствии с ISO 7784-2 с применением электронного абразиметра Табера. Стойкость покрытий к истиранию оценивали величиной индекса Табера (Т), которую вычисляли по формуле:  $T = (\Delta G \cdot 10^3) / N$ , где  $\Delta G$  – потери массы образца после испытаний;  $N$  – число абразивных циклов. Таким образом, чем меньше величина индекса Табера, тем выше износостойкость покрытия. Испытания проводили при загрузочной массе абразивных колес CS-10, равной 1 кг, и количестве циклов  $N=200$ .

### Результаты и обсуждение

Для проведения экспериментальных работ изготовлены экспериментальные образцы пигментированных лакокрасочных композиций, содержащих наполнители различной структуры, изготовленные по различным режимам диспергирования – от 10 до 45 мин, для композиций, содержащих волокнистый наполнитель, и от 20 до 100 мин – для композиций, содержащих квазикристаллический наполнитель. Следует отметить, что диспергирование полимерных суспензий проводили на лабораторной бисерной мельнице. Композиции содержали одинаковое количество пигмента  $TiO_2$  и отличались природой наполнителя и его структурой. Покрытия наносили на образцы из сплава Д16-АТ Ан.Окс.нхр, окрашенные грунтовкой ВГ-28.

На рис. 1 приведены результаты по определению влияния продолжительности диспергирования пигментированных эпоксидных композиций, содержащих наполнитель волокнистой структуры и квазикристаллический наполнитель, на степень перетира (дисперсность по «Клину»).

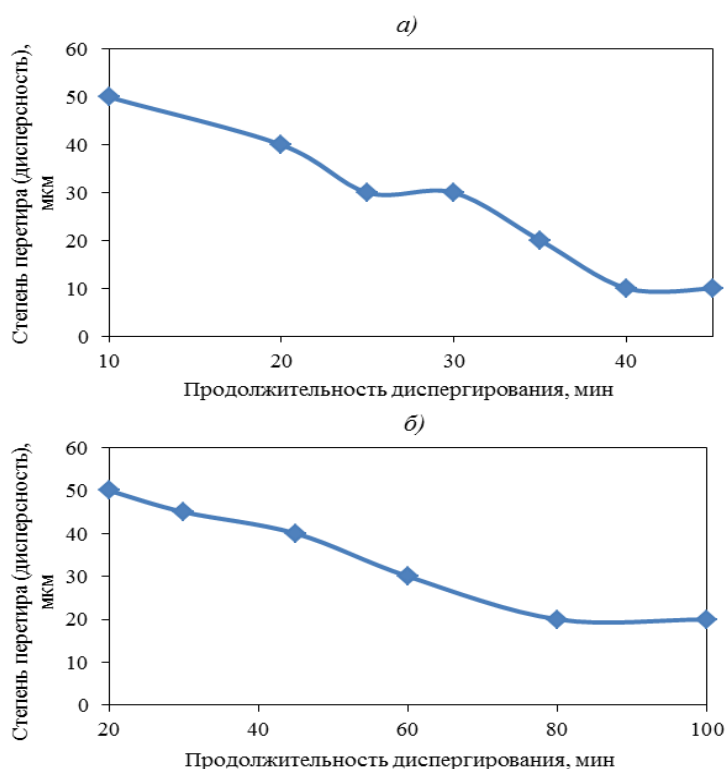


Рис. 1. Влияние продолжительности диспергирования пигментированных эпоксидных композиций, содержащих волокнистый (а) и квазикристаллический наполнитель (б), на степень перетира (дисперсность по «Клину»)

Из результатов, представленных на рис. 1, видно, что продолжительность диспергирования существенно влияет на качество получаемых полимерных суспензий. С увеличением продолжительности диспергирования степень перетира (дисперсность) диспергированных суспензий нелинейно снижается. Однако продолжительность диспергирования полимерных суспензий, содержащих квазикристаллический наполнитель, существенно превышает продолжительность диспергирования полимерных суспензий, содержащих наполнитель волокнистой структуры. Для достижения степени дисперсности ~10 мкм пигментированных суспензий, содержащих наполнитель волокнистой структуры, требуется 40 мин диспергирования. Для достижения степени дисперсности 20 мкм полимерных суспензий, содержащих квазикристаллический наполнитель, необходимо 100 мин. Это, видимо, связано с природой квазикристаллического наполнителя, который обладает достаточно высокой твердостью и меньшей смачиваемостью [18].

Полученные результаты подтверждены определением шероховатости отвержденных покрытий, полученных на основе пигментных суспензий, содержащих волокнистый и квазикристаллический наполнители (рис. 2). Из представленных результатов следует, что с увеличением продолжительности диспергирования шероховатость покрытий, определяемая среднеарифметическим отклонением профиля ( $R_a$ ), монотонно снижается до определенного уровня, который зависит от структуры и химической природы применяемого наполнителя. Шероховатость покрытий, содержащих квазикристаллический наполнитель, выше шероховатости аналогичных покрытий, содержащих волокнистый наполнитель.

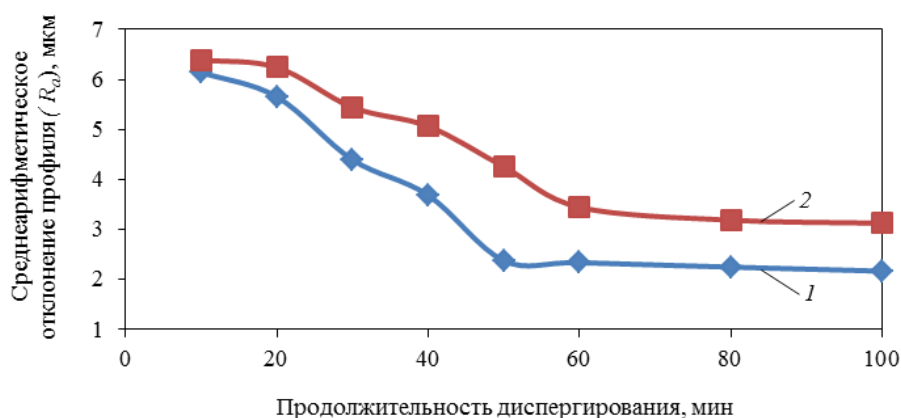


Рис. 2. Зависимость шероховатости отвержденных покрытий от продолжительности диспергирования лакокрасочных полимерных суспензий, содержащих волокнистый (1) и квазикристаллический наполнитель (2)

Исследовано влияние продолжительности диспергирования лакокрасочных суспензий на физико-механические свойства покрытий на их основе. На рис. 3, а приведены результаты определения прочности (эластичности) покрытия при растяжении в зависимости от продолжительности диспергирования лакокрасочных суспензий. Видно, что с увеличением продолжительности диспергирования пигментных суспензий происходит монотонное увеличение эластичности при растяжении. Максимальное значение эластичности (6,9 мм) покрытий на основе пигментированных суспензий, содержащих волокнистый наполнитель, достигается при диспергировании в течение 20 мин (кривая 1); для пигментированных суспензий, содержащих квазикристаллический наполнитель, максимальное значение эластичности 6,0 мм – за 80 мин (кривая 2).

На рис. 3, б представлены результаты определения прочности при ударе покрытий на основе пигментных суспензий в зависимости от продолжительности их диспергирования. На кривых зависимости прочности при ударе покрытий от продолжительности диспергирования лакокрасочных суспензий наблюдается аналогичная тенденция: с увеличением продолжительности диспергирования суспензий происходит монотонное увеличение прочности покрытий при ударе. Для кривой 1 максимальное значение прочности при ударе 5,0 Дж достигается за 30 мин диспергирования, а для кривой 2 – за 100 мин.

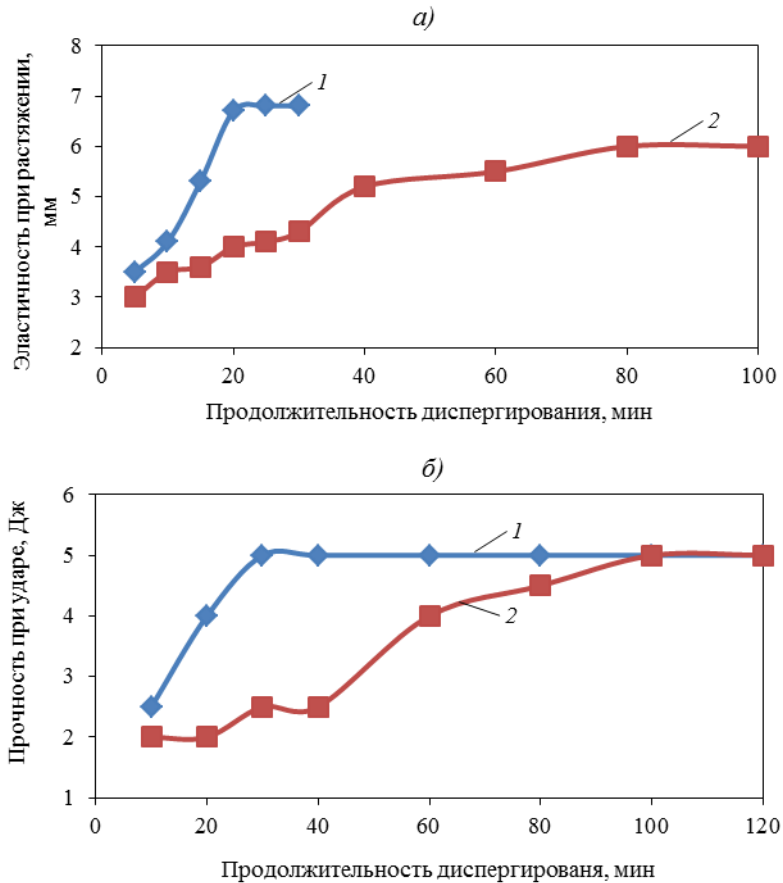


Рис. 3. Влияние продолжительности диспергирования пигментированных эпоксидных полимерных композиций, содержащих волокнистый (1) и квазикристаллический наполнитель (2), на эластичность при растяжении (а) и на прочность при ударе (б)

Установлено, что с увеличением продолжительности диспергирования наблюдается увеличение физико-механических свойств покрытий на основе пигментных суспензий. Это может быть связано с образованием более однородной по дисперсности фазы при уменьшении размера частиц и увеличении поверхности раздела фаз, что способствует увеличению адсорбционного взаимодействия полимерного пленкообразующего с поверхностью наполнителя.

Исследовано влияние продолжительности диспергирования пигментных суспензий на эрозионную стойкость и износостойкость покрытий, полученных на основе суспензий, содержащих волокнистый наполнитель, и аналогичных суспензий, содержащих квазикристаллический наполнитель.

На рис. 4 приведены результаты определения эрозионной стойкости покрытий, полученных на основе пигментных суспензий, содержащих волокнистый наполнитель.

Из полученных результатов следует, что эрозионная стойкость покрытий, полученных на основе пигментных суспензий, содержащих волокнистый наполнитель, зависит от продолжительности их диспергирования. Видно, что с увеличением продолжительности диспергирования эрозионная стойкость покрытий возрастает. Максимальное значение эрозионной стойкости достигается при диспергировании пигментных суспензий, содержащих наполнитель волокнистой структуры, в течение 20–30 мин.

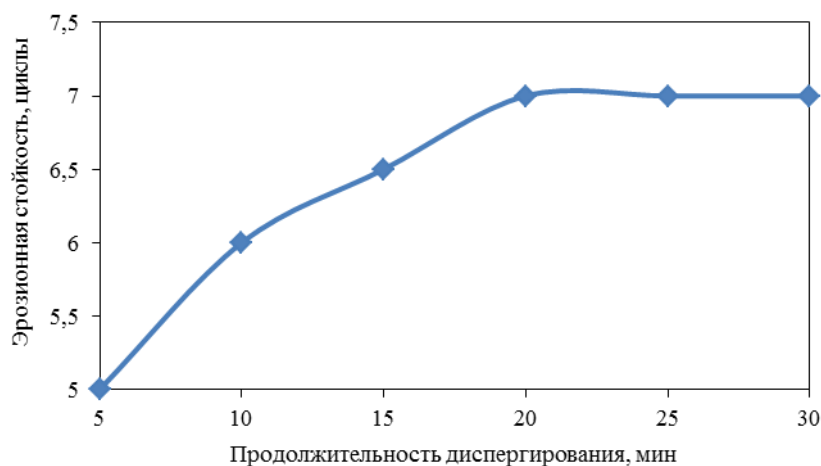


Рис. 4. Влияние продолжительности диспергирования на эрозионную стойкость покрытий на основе полимерных суспензий, содержащих волокнистый наполнитель

Аналогичные результаты получены при определении износостойкости при истирании покрытий, содержащих квазикристаллический наполнитель (рис. 5). Кривая зависимости износостойкости покрытий, полученных на основе пигментных суспензий, содержащих квазикристаллический наполнитель, монотонно снижается, что свидетельствует о повышении износостойкости, определяемой индексом Табера.

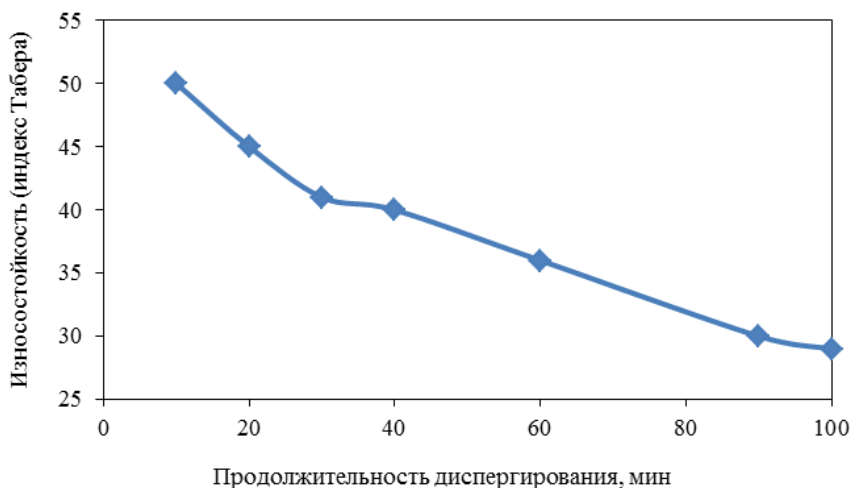


Рис. 5. Влияние продолжительности диспергирования на износостойкость покрытий на основе полимерных суспензий, содержащих квазикристаллический наполнитель

Исследована зависимость адгезии покрытий, полученных на основе пигментных суспензий, содержащих волокнистый и квазикристаллический наполнители, от продолжительности их диспергирования. В таблице приведена продолжительность

диспергирования пигментных суспензий, а также результаты определения адгезионных свойств покрытий, полученных на основе вышеуказанных пигментных суспензий.

Из полученных результатов следует, что продолжительность диспергирования пигментных суспензий влияет также и на адгезионные характеристики покрытий, полученных на основе пигментных суспензий.

### Адгезия покрытий на основе пигментных суспензий

Наполнитель пигментированной суспензии	Продолжительность диспергирования, мин	Толщина покрытия*, мкм	Адгезия, балл		
			в исходном состоянии	после увлажнения, сут	
				1	7
Волокнистый	10	96–100	1	2	3
	20	92–96	1	1	2
	30	90–95	1	1	1
	40	86–92	1	1	1
Квазикристаллический	20	94–102	2	2	4 (сыпь)
	40	96–100	2	2	3
	60	92–96	1	1	2
	80	90–95	1	1	1
	100	90–94	1	1	1

\* Средние значения.

Покрытия, полученные из недостаточно продиспергированных суспензий, обладают низкой адгезией после увлажнения, так как наличие в суспензии достаточно крупных твердых конгломератов частиц, плохо смоченных пленкообразующим, может адсорбировать на поверхности воду, способствуя набуханию такого покрытия и снижению адгезии. Диспергирование пигментных суспензий, содержащих волокнистый наполнитель, в течение 30–40 мин, а суспензий, содержащих квазикристаллический наполнитель, в течение 80–100 мин позволяет получить покрытия на их основе с высоким уровнем адгезионных свойств после увлажнения: 1 балл.

### Заключения

Проведенные исследования показали, что продолжительность диспергирования пигментных полимерных суспензий существенно влияет на эксплуатационные свойства покрытий, полученных на их основе. Показано, что оптимальный режим диспергирования пигментных суспензий, содержащих волокнистый или квазикристаллический наполнитель, обеспечивает максимально высокий уровень адгезионных и физико-механических свойств покрытий.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что равномерное распределение дисперсной фазы пигментов и наполнителей в дисперсионной фазе пленкообразующих при диспергировании способствует упрочнению полимерного пленкообразующего благодаря структурообразованию поверхностных или граничных слоев в наполненных полимерных композициях.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам ФГУП «ВИАМ» – инженеру 1 категории Г.Г. Шаповалову, технику 2 категории Н.А. Коврижкиной, лаборанту химического анализа 4 разряда А.В. Кобзевой – за помощь в изготовлении пигментных дисперсий, образцов для проведения испытаний покрытий, а также за участие в обсуждении результатов и объективную критику при написании данной статьи.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. УрО РАН, 2016. С. 25–26.

2. Каблов Е.Н., Лукин В.И., Оспенникова О.Г. Перспективные алюминиевые сплавы и технологии их соединения для изделий авиакосмической техники // Тез. докл. 2-й Междунар. конф. «Алюминий-21. Сварка и пайка». СПб., 2012. Ст. 8.
3. Шавнев А.А., Курбаткина Е.И., Косолапов Д.В. Методы соединения алюминиевых композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2017. №3 (48). С. 35–42. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-35-42.
4. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.
5. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
6. 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.
7. Павлюк Б.Ф. Основные направления в области разработки полимерных функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.
8. Ермилов П.И. Диспергирование пигментов. М.: Химия, 1971. 299 с.
9. Орлова О.В., Фомичева Т.Н., Окуничков А.З., Курский Г.В. Технология лаков и красок. М.: Химия, 1980. 392 с.
10. Герасимова Л.Г., Скороходова О.Н. Наполнители для лакокрасочной промышленности. М.: ЛКМ-пресс, 2010. 224 с.
11. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980. 260 с.
12. Соснина С.А., Кулешова И.Д. Регулирование взаимодействия компонентов в наполненных лакокрасочных композициях // Лакокрасочные материалы и их применение. 2011. №1. С. 60–62.
13. 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.
14. Генкин А.Э. Оборудование химических заводов. М.: Высшая школа, 1978. 361 с.
15. Плановский А.Н., Рамм В.М., Каган С.З. Процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1988. 844 с.
16. 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.
17. Векилов Ю.Х., Исаев Э.И. Структура и физические свойства квазикристаллов // Сб. докл. Первого Всерос. совещания по квазикристаллам. М., 2003. С. 5–12.
18. Рыбин В.В., Улин И.В., Фармаковский Б.Ф., Юрков М.А. Изучение возможности практического использования квазикристаллов в качестве функциональных покрытий // Сб. докл. Первого Всерос. совещания по квазикристаллам. М., 2003. С. 53–56.
19. Кузнецова В.А., Деев И.С., Железняк В.Г., Силаева А.А. Износостойкое лакокрасочное покрытие с квазикристаллическим наполнителем // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №3 (63). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. (дата обращения: 19.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-68-76.
20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. Фабуляк Ф.Г. Молекулярная подвижность полимеров в поверхностных слоях. Киев: Наукова думка, 1983. 144 с.