

УДК 629.7.023.222

А.А. Силаева¹, В.А. Кузнецова¹, В.Г. Железняк¹, Е.В. Куршев¹**ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ПОВЕРХНОСТИ ПКМ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-59-66

Исследованы адгезия и адгезионная прочность функциональных систем лакокрасочных покрытий на основе эпоксидных грунтовок и полиуретановых эмалей к поверхностям полимерных композиционных материалов с различными геометрическими и качественными характеристиками поверхности на основе эпоксидного связующего. Показано, что значительный вклад в прочность сцепления пленки лакокрасочного покрытия помимо механических сил вносит также химическая природа двух составляющих адгезионного взаимодействия (адгезива и субстрата).

Ключевые слова: адгезия, адгезионная прочность, лакокрасочные материалы, углепластик, теории адгезии.

А.А. Silaeva¹, V.A. Kuznetsova¹, V.G. Zheleznyak¹, E.V. Kurshev¹**RESEARCH OF ADHESION AND ADHESIVE DURABILITY OF FUNCTIONAL
PAINT COATINGS FOR PROTECTION OF POLIMER COMPOSITE SURFACE**

Adhesion and adhesive durability of functional systems of paint coatings on the basis of epoxy resin primer and polyurethane enamels to surfaces of polymeric composite materials with different geometrical and qualitative characteristics of surface on the basis of the epoxy binding are investigated. It is shown that the significant contribution to durability of coupling of film of paint coating in addition to mechanical forces is brought by also chemical nature of two components of adhesive interaction.

Keywords: adhesion, adhesive durability, paint and varnish materials, carbon fiber reinforced plastic, adhesion theories.

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

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) являются стратегически важным направлением развития науки и техники не только в Российской Федерации, но и во всем мире [1–3]. Для создания перспективной авиационной техники существует необходимость в разработке и применении новых отечественных материалов, которые позволят обеспечить работоспособность техники в заданных условиях эксплуатации [4].

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 массу конструкции без снижения эксплуатационных характеристик. Применение ПКМ позволяет снизить массу конструкции на 20 % в сравнении с металлическими аналогами. Однако длительное воздействие окружающей среды и перепада температур в процессе эксплуатации изделий из ПКМ приводит к снижению

прочностных характеристик, а следовательно, и к снижению ресурса работы конструкции [5], поэтому применение функциональных лакокрасочных материалов для защиты изделий из ПКМ крайне необходимо [6–9].

Создание и изучение не только новых ПКМ, но и защитных покрытий, которые наносят на их поверхность, позволяют достичь лучших технических показателей при эксплуатации изделий.

Основное внимание при разработке и конструировании новых ПКМ уделяется их прочностным характеристикам, внутренней структуре волокон и распределению в них связующего [10], в то время как исследованиям поверхности ПКМ с целью прогнозирования адгезионной прочности лакокрасочных покрытий (ЛКП) также следует уделять внимание.

Адгезионная стабильность функциональных эрозиянстойких атмосферостойких систем покрытий является определяющим фактором при эксплуатации систем ЛКП.

Большинство покрытий функционального назначения невозможно применять без их взаимодействия с контактирующими телами, т. е. субстратами. Такое взаимодействие, обусловленное адгезией, неизбежно сказывается на их свойствах и поведении в условиях эксплуатации [11, 12].

Известно, что адгезионная прочность ЛКП не остается постоянной при эксплуатации. Она обычно уменьшается со временем, однако первоначально может быть стабильной и даже возрасти [13, 14]. Увеличение адгезионной прочности происходит тогда, когда в процессе эксплуатации материал пленки, сохраняя эластические свойства, обогащается полярными функциональными группами и создаются условия для дополнительного химического или физического взаимодействия с субстратом.

Уменьшение адгезионной прочности обусловлено в основном следующими [15, 16] причинами:

- протеканием химических (деструктивных) процессов в пленке;
- образованием новой фазы на границе раздела «пленка–субстрат» в результате гидратации или окисления поверхности;
- воздействием напряжений как внутренних (касательных), так и вызванных внешними воздействиями на покрытие.

Особенно быстро происходит снижение адгезии покрытий в воде и в атмосфере высокой влажности, поэтому стабилизация адгезии в условиях воздействия влаги – актуальная проблема. Принципиально важным является достижение высокой степени адсорбции лакокрасочных материалов на поверхности субстрата, который представляет собой ПКМ. Увеличение площади контакта между адгезивом (покрытием) и субстратом (поверхностью ПКМ) приводит к повышению адгезии, поэтому необходимо уделять особое внимание подготовке поверхности ПКМ перед нанесением функциональных покрытий, а также определению влияния структуры поверхности ПКМ на адгезионные характеристики.

Данная работа посвящена исследованию адгезии и адгезионной прочности функциональных систем ЛКП на основе эпоксидных грунтовок и полиуретановых эмалей к поверхностям ПКМ с различными геометрическими и качественными характеристиками поверхности на основе эпоксидного связующего.

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») [17].

Материалы и методы

Для обеспечения высоких адгезионных характеристик в функциональных системах покрытий выбраны грунтовки на основе модифицированных эпоксидных олигомеров: эпоксидная бесхроматная грунтовка ВГ-41 со способностью выравнивать поверхность, отверждаемая сконденсированным γ -аминотриэтоксисиланом (продукт АСОТ-2); эпоксидная грунтовка ВГ-28 с пониженным содержанием хроматов, отверждаемая γ -аминопропилтриэтоксисиланом (продукт АГМ-9); бесхроматная грунтовка ВГ-37, отверждаемая сконденсированным γ -аминопропилтриэтоксисиланом – АСОТ-2 (50 %-ный раствор в циклогексаноне) и эпоксиполиуретановая грунтовка ЭП-0208.

В системах с эпоксидными грунтовками испытывали эрозионностойкие полиуретановые эмали ВЭ-62 и ВЭ-62М и атмосферостойкую фторполиуретановую эмаль ВЭ-69.

В качестве материалов подложек для исследования выбраны углепластики на основе эпоксидного связующего с различным типом наполнения и укладки:

- тип 1 – углепластик с продольно-поперечной схемой армирования;
- тип 2 – углепластик с гибридной системой армирования с перекрестно армированной параллельными волокнами укладкой;
- тип 3 – ортогонально армированный углепластик;
- тип 4 – углепластик с верхним слоем стеклоткани с продольно-поперечной укладкой;
- тип 5 – углепластик с поперечно-продольной схемой армирования.

Изготовленные лакокрасочные материалы наносили на образцы углепластиков методом пневматического распыления. Толщина систем покрытий составляла 85–95 мкм. Адгезию определяли методом решетчатых надрезов по ГОСТ 31149–2014, адгезионную прочность – по ГОСТ 32299–2013 с помощью адгезиметра Elcometer 506 с применением в качестве адгезива двухкомпонентного эпоксидного клея Araldite Standard. Для исследования влияния факторов эксплуатации и последующей оценки адгезии и адгезионной прочности образцы с ЛКП экспонировали в дистиллированной воде при температуре 20 °С в течение не менее 10 сут и термостате при температуре 80 °С в течение 100 ч. С помощью оптического микроскопа Olympus BX 51M исследовали поперечные срезы образцов в исходном состоянии и после термостарения.

Результаты и обсуждение

Характеристики поверхности ПКМ, в том числе и их профиль, непосредственно влияющие на адгезионную прочность ЛКП, обуславливаются их строением, типом наполнителя и его структурой. В табл. 1 приведены геометрические характеристики поверхности углепластиков, определенные с помощью оптического микроскопа.

Таблица 1

Геометрические характеристики углепластиков

Тип углепластика	Ширина продольной укладки волокна, мкм	Ширина поперечной укладки волокна, мкм	Среднее отклонение профиля поверхности R_a , мкм
1	134	127	3,55
2	152	–	2,54
3	24	77	3,16
4	182	114	>7
5	189	165	3,78

Видно, что геометрические характеристики поверхности для исследуемых углепластиков могут различаться на порядок. Можно также заключить, что поверхность ПКМ в достаточной мере развита, чтобы обеспечить сцепление с полимерной пленкой.

Выбор грунтовок обусловлен средством природы эпоксидного связующего в ПКМ и эпоксидным пленкообразователем грунтовок. Для защиты углепластиков от воздействия различных факторов старения широко применяют полиуретановые влагостойкие и атмосферостойкие эмали, чем и обусловлен выбор эмалей для исследования в системах с различными углепластиками. Эмали ВЭ-62, ВЭ-62М и ВЭ-69 при испытаниях на водо- и влагопоглощение показывают значения абсорбции воды – не более 1 %.

Факторы эксплуатации влияют на адгезионную прочность соединения лакокрасочной пленки и поверхности подложки, так как их воздействие обуславливает процессы структурных и химических изменений в полимерной пленке ЛКП, что также может отразиться на функциональных и защитных характеристиках покрытий.

В исходном состоянии, а также после воздействия воды и повышенной температуры адгезия образцов покрытий на всех подложках составила 0 баллов (табл. 2).

Таблица 2

Адгезия покрытий после воздействия факторов старения

Система лакокрасочного покрытия	Тип углепластика	Адгезия, балл		
		в исходном состоянии	после экспозиции в воде в течение 10 сут	после термостарения при температуре 80 °С в течение 100 ч
ВГ-41+ВЭ-62М	1	0	0	0
	2	0	0	0
	3	0	0	0
ВГ-28+ВЭ-62	4	0	0	0
ВГ-37+ЭП-0208+ВЭ-69	5	0	0	0

Из приведенных результатов видно, что в исходном состоянии и после воздействия факторов старения адгезия не ухудшается, подтверждается обоснованность проведения дальнейших исследований на данных системах, а выбор систем ЛКП для подложек из углепластика адекватен.

В табл. 3 приведены результаты определения адгезионной прочности методом нормального отрыва для систем покрытий, нанесенных на углепластики типов 1–3.

Таблица 3

Адгезионная прочность системы лакокрасочных покрытий на поверхности углепластиков типов 1–3

Система лакокрасочного покрытия	Тип углепластика	Адгезионная прочность, МПа		
		в исходном состоянии	после экспозиции в воде в течение 10 сут	после термостарения при температуре 80 °С в течение 100 ч
ВГ-41+ВЭ-62М	1	3,86	4,23	3,13
	2	2,19	1,85	1,81
	3	3,29	3,79	2,95

Как видно из представленных результатов, наибольшее влияние на адгезионную прочность системы ЛКП к различным поверхностям углепластика оказывает, как и предполагалось, термостарение, что обусловлено процессами частичной деструкции полимеров. Отметим также, что после воздействия воды в течение 10 сут адгезионная прочность данной системы не ухудшилась, а, наоборот, возросла, что может быть обусловлено присутствием в системе ЛКП в качестве отвердителя аминопропилтриэтоксисилана (АГМ-9), который, как известно, склонен к гидролизу во влажной среде, что, как видно из приведенных значений, положительно сказалось на адгезионной прочности.

При проведении испытаний отмечен также когезионный тип разрушения, что свидетельствует о стабильной адгезии данных систем. Адгезия, оцененная в баллах, для всех видов ПКМ не различается, адгезионная прочность для системы покрытий на углепластике типа 1 наибольшая, как в исходном состоянии, так и после воздействия факторов старения. Наибольшая шероховатость соответствует углепластику типа 1, но для подтверждения влияния именно геометрического фактора в соответствии с механической теорией адгезии провели более детальные исследования поперечных срезов систем в исходном состоянии и после термостарения (рис. 1 и 2).

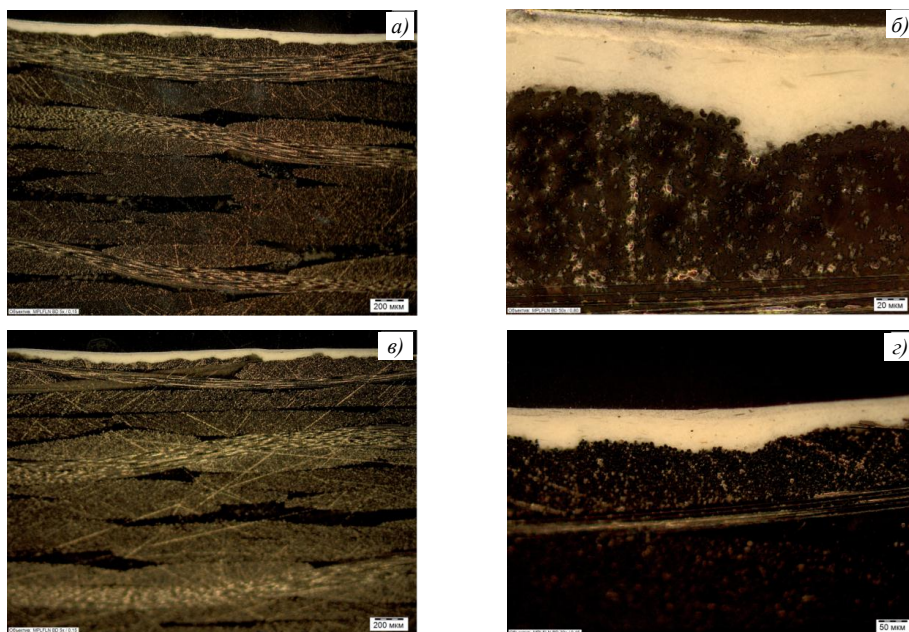


Рис. 1. Микроструктуры (*a, в* – $\times 50$; *б* – $\times 500$; *г* – $\times 200$) поперечного среза образца системы лакокрасочного покрытия на углепластике типа 1 в исходном состоянии (*a, б*) и после термостарения (*в, г*)

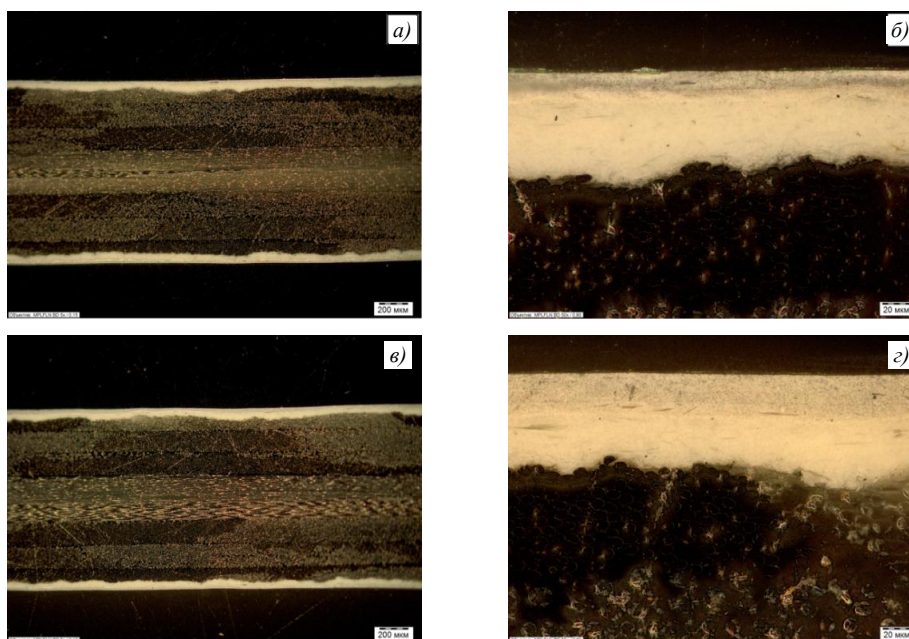


Рис. 2. Микроструктуры (*a, в* – $\times 50$; *б, г* – $\times 500$) поперечного среза образца системы лакокрасочного покрытия на углепластике типа 2 в исходном состоянии (*a, б*) и после термостарения (*в, г*)

На приведенных микрофотографиях видно, что грунтовка распределена равномерно на поверхности углепластиков – ни в исходном состоянии, ни после термостарения не наблюдается ни растрескиваний в пленке, ни отслаиваний вблизи поверхности углепластиков.

Характер рельефа углепластиков типов 1 и 2 соответствует ранее приведенным значениям шероховатости (табл. 1), поры отсутствуют, смачивание поверхности в обоих случаях равномерное. Можно предположить, что в данных системах различия в значениях адгезионной прочности связаны с адсорбционным взаимодействием поверхности ПКМ и ЛКП.

В табл. 4 приведены значения адгезионной прочности систем ЛКП на поверхности углепластиков типов 4 и 5.

Таблица 4

Адгезионная прочность систем лакокрасочных покрытий на поверхности углепластиков типов 4 и 5

Система лакокрасочного покрытия	Тип углепластика	Адгезионная прочность, МПа		
		в исходном состоянии	после экспозиции в воде в течение 10 сут	после термостарения при температуре 80 °С в течение 100 ч
ВГ-28+ВЭ-62	4	2,44	2,58	2,48
ВГ-37+ЭП-0208+ВЭ-69	5	2,20	1,84	1,95

Для системы ЛКП, в которой присутствует отвердитель АГМ-9, на углепластике типа 4, как и для рассмотренных ранее систем – углепластиков типов 1 и 3, наблюдается закономерное увеличение адгезионной прочности после экспозиции в воде. После воздействия температуры не наблюдается значительных изменений в значениях адгезионной прочности данной системы ЛКП. Грунтовки ВГ-28 и ВГ-41 систем ЛКП на углепластике типов 1 – 4 похожи по типу пленкообразующего и принципу его термоотверждения. Логично предположить, что отсутствие изменений в значениях адгезионной прочности после термостарения может быть обусловлено наличием стеклоткани на поверхности углепластика типа 4. Помимо протекания деструктивных процессов при воздействии повышенных температур в объеме ПКМ, возможно выделение остаточной влаги, что также может вызвать снижение значений адгезионной прочности в образцах углепластика без стеклоткани. Значения адгезионной прочности системы ЛКП не превышают значений для систем ЛКП на углепластике типов 1 и 3, несмотря на высокие значения шероховатости данной системы.

Для системы ЛКП на углепластике типа 5 отсутствует увеличение адгезионной прочности после воздействия воды, что может быть объяснено торможением процесса гидролиза, который обусловлен повышенной влагостойкостью системы покрытий. Несмотря на близкие значения шероховатости, прочность сцепления ЛКП с поверхностью углепластика в данной системе значительно меньше, чем в системе ЛКП на углепластике типа 1.

Природа разрушений в данных системах также имеет когезионный характер, адгезия систем является стабильной.

Заключения

В ходе проведенных исследований определены значения адгезионной прочности систем функциональных ЛКП на основе эпоксидных грунтовок ВГ-41, ВГ-28 и ВГ-37 с пониженным содержанием хроматных пигментов, предназначенных для защиты

изделий из ПКМ, и полиуретановых эмалей ВЭ-62, ВЭ-62М и ВЭ-69 на поверхности углепластиков на основе эпоксидного связующего с различными геометрическими и качественными характеристиками поверхности. Показана адекватность выбора данных систем ЛКП для исследуемых ПКМ, значения адгезии в исходном состоянии и после воздействия воды и повышенной температуры сохранились на неизменном уровне и составили 0 баллов.

Анализируя полученные в ходе проведенной работы результаты, можно заключить, что на адгезионную прочность после воздействия таких факторов, как вода и тепловое старение, влияют в большей степени не геометрические параметры поверхности ПКМ, а химические процессы, протекающие при отверждении, и качественный состав ПКМ – в частности, возможный гидролиз аминопропилтриэтоксисилана. Для образцов с одинаковой системой функциональных ЛКП, но с различным типом укладки волокон углепластика, при исследовании поперечных шлифов образцов на оптическом микроскопе не выявлен значительный вклад механических сил при формировании адгезионного соединения между лакокрасочной пленкой и поверхностью ПКМ.

Следует отметить, что все исследуемые в данной работе поверхности углепластиков обладают развитым микрорельефом, а для систем с менее развитой на микроуровне поверхностью при исследовании адгезионной прочности будут получены значительно более низкие значения. В данной работе рассмотрены системы с полиуретановыми эмалями, которые обладают высокой влагостойкостью, поэтому воздействие воды в менее влагостойких системах может быть более значительным. Рассмотренные углепластики изготовлены на основе эпоксидного связующего, а исследования адгезионной прочности на ПКМ на основе связующих другой природы могут дать иные результаты.

Таким образом, в данной работе показано, что прогнозирование прочности адгезионного взаимодействия ЛКП требует более глубоких исследований, что становится актуальным при разработке технологий по созданию перспективных ПКМ.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам ФГУП «ВИАМ» С.Л. Лонскому, С.А. Марченко и А.А. Ипатовой за помощь в проведении экспериментальных работ, а также в обсуждении результатов исследований.

Библиографический список

1. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
2. Каблов Е.Н. *Авиационное материаловедение: итоги и перспективы* // *Вестник Российской академии наук*. 2002. Т. 72. № 1. С. 3–12.
3. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // *Тезисы докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии*. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. С. 25–26.
4. Житомирский Г.И. *Конструкция самолетов*. М.: Машиностроение, 1991. 400 с.
5. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Колпачков Е.Д. Термодинамические характеристики старения полимерных композиционных материалов в условиях реальной эксплуатации // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 3 (52). С. 80–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-80-88.
6. Железняк В.Г. Современные лакокрасочные материалы для применения в изделиях авиационной техники // *Труды ВИАМ*. 2019. № 5 (77). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.05.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-62-67.

7. Кузнецова В.А., Деев И.С., Железняк В.Г., Силаева А.А. Износостойкое лакокрасочное покрытие с квазикристаллическим наполнителем // Труды ВИАМ. 2018. № 3 (63). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-68-76.
8. 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. 2013. № 8. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.06.2021).
9. 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.
10. Акау М. An introduction to polymer-matrix composites. Bookboon, 2015. 296 с.
11. Барановская Л.П., Берненко Н.О. Зависимость адгезии покрытия от шероховатости // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. 2017. № 13. С. 760–762.
12. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1974. 391 с.
13. Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. М.: Химия, 1977. 352 с.
14. Яковлев А.Д., Яковлев С.А. Лакокрасочные покрытия функционального назначения. СПб.: Химиздат, 2016. 272 с.
15. Кондрашов Э.К., Хасков М.А., Дерьков Д.С., Ракова Т.М. Исследование термостойкости фторполиуретановых покрытий // ЛКМ и их применение. 2020. № 3. С. 8–12.
16. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // Сб. тезисов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т. СПб., 2019. С. 24.
17. 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.