

Э.К. Кондрашов¹, А.А. Козлова¹, Н.Е. Малова¹

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ФТОРПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭМАЛЕЙ АЛИФАТИЧЕСКИМИ ПОЛИИЗОЦИАНАТАМИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

Изучено влияние соотношения гидроксилсодержащего сополимера трифторхлорэтилена и полиизоцианатов на содержание гель-фракции и твердость покрытий. Установлена зависимость свойств покрытий от вида полиизоцианата.

Ключевые слова: лакокрасочные материалы, антикоррозионная защита, фторсодержащие полиизоцианаты.

E.K. Kondrashov, A.A. Kozlova, N.E. Malova

STUDY OF THE CURING KINETICS OF FLUOROPOLYURETHANE ENAMELS BY THE USE OF ALIPHATIC POLYISOCYANATES OF VARIOUS TYPES

The effect of hydroxyl-containing copolymer, trifluorochlorethylene and polyisocyanates on the gel-fraction content and coating hardness was studied. The coating properties were determined depending on the polyisocyanate type.

Keywords: painting materials, anticorrosion protection, fluoro-containing polyisocyanates.

¹ 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

В настоящее время наиболее атмосферостойкими лакокрасочными материалами (ЛКМ), применяемыми для защиты изделий из различных материалов, в том числе алюминия и его сплавов, являются полиуретановые покрытия. Тем не менее проблема дальнейшего улучшения их атмосферостойкости и, как следствие, достижение более долговременной и более надежной антикоррозионной защиты изделий с помощью этих материалов остается актуальной.

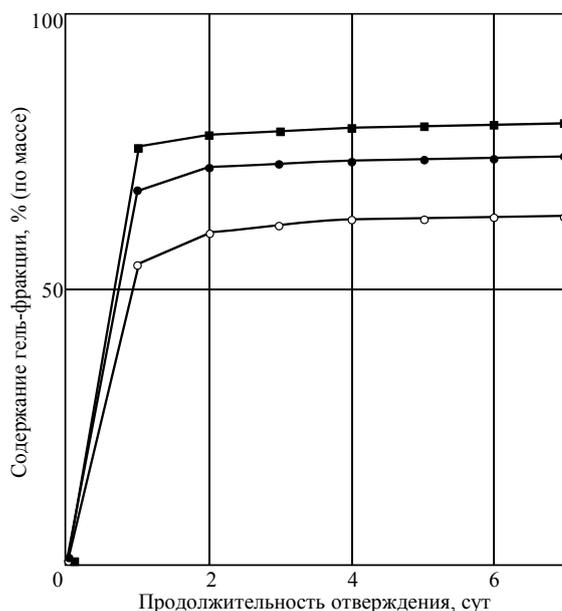
Наиболее атмосферостойкими являются полиуретановые покрытия, полученные с использованием алифатических полиизоцианатов [1]. Повышения атмосферостойкости полиуретановых материалов можно достичь, используя фторсодержащие пленкообразующие для их получения. В ВИАМ разработаны фторполиуретановые эмали, которые превосходят по атмосферостойкости и стойкости к воздействию агрессивных сред отечественные серийно применяемые и импортные эмали [2, 3].

Положительное влияние атомов фтора объясняется следующим образом. Галогены, как известно, характеризуются большой величиной электроотрицательности и высокой энергией связи с углеродом, причем из всех галогенов фтор образует наиболее прочные связи, энергия которых выше энергии связи углерода с водородом. 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 F—C и ее крайне низкую полярность. Все это положительно сказывается на фотохимической стабильности фторсодержащих связующих в атмосферных условиях. Поэтому естественно было предположить, что замена атомов водорода в гексаметилендиизоцианате на атомы фтора также повысит атмосферостойкость полиуретановых покрытий и окажет влияние на их технологические свойства.

В качестве отвердителей для фторполиуретановых эмалей в работе исследованы фторсодержащие алифатические полиизоцианаты, представляющие собой смеси в различном соотношении фторированного гексаметилендиизоцианата (ГФДИ) и биурет-полиизоцианата (БПИ) с различным содержанием фтора.

Проведено исследование влияния типа фторсодержащего пленкообразующего и полиизоцианата, а также их соотношения на скорость отверждения композиций.

Отверждение исследуемых композиций проводили в естественных условиях при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$. Контроль процесса отверждения вели по содержанию гель-фракции и относительной твердости покрытий [4]. Наиболее реакционноспособным оказался отвердитель с наибольшим содержанием фтора. Так, у композиций на основе фторсодержащих олигомеров при использовании данного отвердителя через 1 сут максимальное содержание гель-фракции составляет 77–82%. Минимальное содержание гель-фракции у образцов с отвердителем БПИ: 45–55% (см. рисунок).

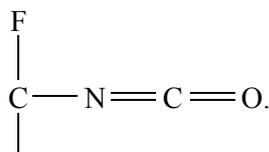


Влияние типа полиизоцианатного отвердителя с максимальным (■) и минимальным (●) содержанием фтора, а также биурет-полиизоцианата (○) в полиуретановых композициях на основе фторполиуретанового лака на содержание гель-фракции в покрытиях

Аналогичная зависимость наблюдается через 7 сут. При этом содержание гель-фракции у композиций с отвердителем БПИ+ГФДИ в оптимальном соотношении увеличивается до 90–92%, а на основе БПИ – до 79–82%.

Относительная твердость лакокрасочных покрытий на основе данной композиции увеличилась в 2,5 раза.

Очевидно, что повышенная реакционная способность фторсодержащих полиизоцианатов объясняется электроакцепторным характером атомов фтора, введенных в их молекулу, которая должна проявляться в наибольшей степени, если фтор находится у соседнего с изоцианатной группой атома углерода:



Таким образом, установлено, что реакционная способность полиизоцианатов возрастает с увеличением содержания фтора в отвердителе.

При изучении влияния соотношения пленкообразующего и полиизоцианата в композициях было установлено оптимальное соотношение ОН/НСО. Увеличение содержания отвердителя в композиции сверх установленной величины нецелесообразно, так как при этом не происходит существенного увеличения гель-фракции.

С учетом результатов изучения процессов отверждения лаковых композиций, исследовались эмалевые композиции на основе этих лаков с отвердителем, при оптимальном соотношении изоцианатных и гидроксильных групп компонентов. Установлено, что при использовании фторсодержащих алифатических полиизоцианатов с наибольшим содержанием фтора при получении фторполиуретановых покрытий продолжительность высыхания до степени 3 сокращается в 4 раза (до 30 мин).

Проведена также оценка влияния фторсодержащих алифатических полиизоцианатов с наибольшим содержанием фтора на физико-механические свойства покрытий. Полученные фторполиуретановые покрытия характеризуются высокой прочностью при ударе: 50 см (по ГОСТ 4765–73) и высокой адгезией: 1 балл (по ГОСТ 15140–78).

Следует отметить, что этот принцип улучшения атмосферостойкости не является специфическим для полиуретанов. Он может дать хорошие результаты для широкого круга различных пленкообразующих веществ [5, 6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Мюллер Б., Пот У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур. М.: Пейнт Медиа. 2007. 237 с.
2. 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.
3. 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.
4. Карякина М.И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия. 1989. С. 110–115.
5. 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.
6. 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.

REFERENS LIST

1. Mjuller B., Pot U. Lakokrasochnye materialy i pokrytija. Principy sostavlenija receptur [Paintwork materials and coverings. Principles of drawing up compoundings]. M.: Pejnt Media. 2007. 237 s.
2. Kondrashov Je.K., Kuznecova V.A., Semenova L.V., Lebedeva T.A. Osnovnye napravlenija povyshenija jekspluatacionnyh, tehnologicheskikh i jekologicheskikh harakteristik lakokrasochnyh pokrytij dlja aviacionnoj tehniky [The main directions of increase of operational, technical and ecological characteristics on paint and varnish coverings for the aircraft equipment] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2010. T. LIV. №1. S. 96–102.
3. Kondrashov Je.K., Kuznecova V.A., Semenova L.V., Lebedeva T.A., Malova N.E. Razvitie aviacionnyh lakokrasochnyh materialov [Development of aviation paintwork materials] //Vse materialy. Jenciklopedicheskij spravochnik. 2012. №5. S. 49–54.
4. Karjakina M.I. Laboratornyj praktikum po ispytaniju lakokrasochnyh materialov i pokrytij [Laboratory workshop on test of paintwork materials and coverings]. M.: Himija. 1989. S. 110–115.

5. Semenova L.V., Kondrashov Je.K. Modificirovannyj bromjepoksidnyj lak VL-18 dlja zashhity polimernyh kompozicionnyh materialov [The modified bromo-epoxy varnish of VL-18 for protection of polymeric composite materials] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2010. №1. S. 29–32.
6. Semenova L.V., Malova N.E., Kuznecova V.A., Pozhoga A.A. Lakokrasochnye materialy i pokrytija [Paintwork materials and coverings] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 315–327.