

УДК 667.64

Н.И. Нефедов¹, Л.В. Семенова¹, В.А. Кузнецова¹, Н.П. Веренинова¹

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТ СТАРЕНИЯ, КОРРОЗИИ И БИОПОВРЕЖДЕНИЯ

DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-393-404

Представлены сведения о новых лакокрасочных материалах, их свойствах и технологии применения в качестве антикоррозионных, защитно-декоративных и функциональных покрытий традиционных материалов, а также новых металлических и неметаллических, в том числе полимерных, композиционных материалов, используемых в конструкциях летательных аппаратов, двигателей и приборов.

В настоящее время во ФГУП «ВИАМ» для защиты изделий авиационной техники разработаны лакокрасочные покрытия, снижающие оптическую контрастность в видимом и ИК диапазонах длин волн, стойкие к УФ излучению, с термостойкостью до 600°C, низкой влагонепроницаемостью и высокими диэлектрическими характеристиками.

Ключевые слова: лакокрасочные покрытия, антикоррозионные грунтовки, термостойкость, атмосферостойкие материалы, полимерные композиционные материалы.

N.I. Nefyodov, L.V. Semyonova, V.A. Kuznetsova, N.P. Vereninova

Paint coatings for protection of metallic and polymer composite materials against aging, corrosion and biodeterioration

Information about new paint materials, their properties and application technology as anticorrosion, protective-decorative and functional coatings of traditional materials, and new metallic and non-metallic, including polymer composite materials used in aircraft structures, engines and devices is shown in the article .

FSUE «VIAM» has currently developed coatings, reducing the optical contrast in the visible and IR wavelength ranges, resistant to UV radiation, with thermal resistance up to 600°C, low moisture permeability and high dielectric properties.

Keywords: paint coatings, anticorrosion primers, thermal resistance, atmosphere resistant materials, polymer composite materials.

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

Введение

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].

Лакокрасочные покрытия (ЛКП) для авиационной техники (АТ) обладают кроме основных свойств, таких как адгезия, физико-механические (эластичность, твердость, стойкость при ударе и т. п.), защитные, декоративные свойства, также функциональными свойствами, такими как влагозащитные, атмосферостойкие, термостойкие, эрозионностойкие, радиопрозрачные, антистатические и др. [2].

Разработка лакокрасочных материалов, способных обеспечивать сочетание нескольких функциональных свойств, позволяет значительно расширить область их применения, унифицировать процесс окраски с достижением максимального эффекта по свойствам. Для эффективного решения нескольких задач необходимо знать механизм защитного действия пленки ЛКП. Наиболее распространенная теория защитного действия ЛКП свидетельствует, что проницаемость пленки для агрессивных сред и кислорода имеет решающее значение для сохранения свойств защищаемой поверхности изделия [3].

Старение ЛКП приводит к возникновению дефектов пленки и соответственно увеличивает проницаемость агрессивной среды к защищаемой подложке. Поэтому актуальной задачей является разработка модифицированных ЛКП, обеспечивающих повышение функциональных свойств без снижения их основных характеристик.

Функциональные лакокрасочные покрытия используют для защиты изделий от воздействия атмосферных влияний, химических реагентов, растворителей, моющих веществ, горючих и смазочных материалов, биологических факторов, для придания поверхности антистатических свойств, препятствующих накапливанию на ней электрических зарядов; создания на поверхности изделия электропроводящего слоя перед металлизацией гальваническим способом; повышения твердости и износостойкости поверхности полимерных изделий; стабилизации прочностных свойств пластиков; временной защиты поверхности изделий при транспортировке и хранении [4].

Покрытия используют также для стабилизации исходных свойств полимерных материалов или для получения изделий с требуемыми декоративными свойствами.

Декоративные покрытия предназначены для выравнивания поверхности и заделки на ней изъянов, пор, текстуры наполнителя и повреждений, придания поверхности блеска и цвета, создания однотонного покрытия

у изделий, собранных из различных деталей, избирательной окраски в определенные цвета отдельных участков поверхности, имитации поверхности изделия.

Лакокрасочные материалы для окраски изделий из пластика весьма разнообразны. Многие из них специально разрабатывают для этой цели, при этом они должны обеспечивать прочную связь покрытия с поверхностью пластика, возможность сушки покрытий при температуре, не вызывающей структурных изменений и деструкции пластика, стойкость покрытия к условиям эксплуатации.

Для обеспечения прочной адгезии покрытия к пластику поверхность последнего подготавливают перед окраской, в частности удаляют слой разделительной смазки. На адгезию покрытия к полимеру большое влияние оказывает растворитель, входящий в состав лакокрасочного материала, так как он способен проникать в пластик и вызывать не только его набухание, но и растворение. Поэтому при выборе лакокрасочных материалов учитывают стойкость полимерной подложки к действию растворителя. Прочность связи ЛКП с полимером в основном обеспечивается за счет сил межмолекулярного взаимодействия. Способность пластиков набухать и растворяться под действием растворителей зависит от гибкости цепей макромолекул полимера. Так, термопласты и отвержденные реактопласты не набухают в растворителях. Поэтому для обеспечения адгезии поверхность пластиков подвергают химической или механической обработке с целью повышения ее шероховатости. Набухание пластиков в углублениях происходит в большей степени, чем на поверхности [5, 6].

Для достижения лучшей адгезии покрытия к пластику, казалось бы, следует применять лакокрасочные материалы с пленкообразующим веществом, сходным по строению с пластиком. Однако это не всегда целесообразно, если требуется радикальное изменение свойств его поверхности. В этом случае приходится разрабатывать лакокрасочные материалы специальных составов. При наличии на поверхности следов влаги значительно ухудшается адгезия покрытий. Влагу до нанесения лакокрасочного материала можно удалить, промыв поверхность растворителем, как правило, спиртом. Для улучшения адгезии покрытия к пластику его предварительно обрабатывают растворителем или лаком, но при условии, что пластик не будет растрескиваться под напряжением в процессе его эксплуатации, особенно при одновременном действии растворителя, напряжения и температуры. Кроме того, растворитель может способствовать возникновению значительных деформаций в деталях, а на участках с меньшей плотностью – неравномерному распределению свойств. Часто недостатки выявляются лишь спустя некоторое время при нанесении более толстого слоя покрытия, при дальнейшей обработке или в процессе

эксплуатации. Трещины на пластике (особенно у термопластов) могут возникать при слишком высокой влажности воздуха, загрязнении пластика смазкой или смачивающим веществом, при окраске деталей сложной формы, в процессе изготовления при низкой температуре или перепадах температуры, неравномерном окрашивании, введении добавок в полимеры для улучшения их переработки [5–7].

Дефекты в покрытии могут появиться вследствие миграции пластификатора из пластика в покрытие или из покрытия в пластик. В первом случае покрытие становится липким и адгезия его к поверхности детали сильно уменьшается или совсем исчезает. Причиной повышения липкости покрытий могут являться выделяющиеся из пластика мономеры, стабилизаторы и добавки для улучшения переработки пластмасс. При миграции пластификатора из пластика в покрытие его ударная вязкость уменьшается. Такую миграцию можно устранить с помощью нанесения лака.

Во втором случае покрытие становится хрупким. Адгезия покрытия с течением времени может ослабевать вследствие улетучивания из покрытия оставшегося растворителя. Покрытие при этом становится хрупким. Иногда, наоборот, исходная адгезия покрытия может быть не очень высокой, а впоследствии улучшается.

Основные направления разработки ЛКП

Разработки в области лакокрасочных материалов и покрытий для авиационной техники проводятся по трем стратегическим направлениям: «Интеллектуальные адаптивные материалы и покрытия», «Наноструктурированные, аморфные материалы и покрытия» и «Комплексная антикоррозионная защита, упрочняющие, износостойкие защитные и теплозащитные покрытия» [1].

В рамках выполнения стратегического направления «Интеллектуальные адаптивные материалы и покрытия» предусматриваются работы по созданию самодиагностирующихся и самозалечивающихся ЛКП, в том числе лаков с функциями самовосстановления и лаковых материалов [1].

Развитие указанных материалов очень актуально, так как важным свойством ЛКП является стойкость к царапанью. Мелкие царапины не только значительно ухудшают внешний вид изделия, но из-за них повышается грязеудержание на поверхности и в результате снижаются защитные свойства покрытия, поэтому долговечность ЛКП связана с их стойкостью к царапанью.

Следует отметить, что ЛКП, состоящие из рыхлых, умеренно жестких полимерных структур, довольно легко подвергаются царапанью и показывают низкий результат при различных испытаниях. Для улучшения стойкости покрытий к царапанью можно повысить плотность полимерной

структуры. Однако этот подход оправдан лишь до определенного момента: несмотря на то, что первые царапины появятся при более высоких нагрузках, покрытие станет более хрупким, и необратимые микроскопические растрескивания будут появляться раньше. Свойства покрытия улучшаются при использовании определенных добавок (воски; добавки, облегчающие скольжение; наночастицы и др.), также эту проблему можно решить путем внедрения эластичных сегментов между узлами плотно сшитой полимерной структуры – аналогично соединению пружин в матрасе.

Повышение плотности сшивки наряду с внедрением эластичных сегментов обеспечит получение покрытий с отличной способностью к самозалечиванию. Ключом к успеху является внедрение так называемых самозалечивающихся узлов, обеспечивающих регенерацию поверхности покрытия после царапания. По направлению «Наноструктурированные, аморфные материалы и покрытия» разрабатываются ЛКП, обеспечивающие снижение заметности покрытий в широком диапазоне длин волн. Разработаны атмосферостойкие камуфлирующие покрытия на основе эмалей марок ВЭ-69К и ВЭ-76К, обладающие уникальной термостойкостью – до 200°C [8, 9].

Системы ЛКП на основе камуфлирующей эмали ВЭ-69К (семи цветов) применяются для окраски объектов и изделий АТ с целью снижения оптической контрастности. Покрытие на основе эмали ВЭ-69К обеспечивает требуемые специальные спектральные характеристики в широком диапазоне длин волн, высокую атмосферостойкость – до 20 лет, стойкость к маслам, топливам, агрессивным жидкостям, грибостойкость. Покрытие может эксплуатироваться в интервале температур от -60 до +135°C [8–11].

Эмали ВЭ-69К и ВЭ-76К превосходят отечественный аналог – эмаль АК-5178М и зарубежный – эмаль Aerodur HFA-132 (Нидерланды) по следующим показателям (см. таблицу):

- стойкости к царапанью после воздействия агрессивных факторов – на 15–20%;
- атмосферостойкости – в 3 раза;
- стабильности специальных спектральных характеристик.

Атмосферостойкая термостойкая эмаль ВЭ-76К разработана для применения в системах ЛКП для антикоррозионной защиты алюминиевых сплавов и защиты ПКМ от атмосферного воздействия. Применение ЛКП на основе данной эмали позволит повысить срок эксплуатации объектов при температуре от -60 до +200°C во всеклиматических условиях [12].

Основные характеристики эмали ВЭ-76К в сравнении с аналогами

Свойства	Значения свойств покрытий на основе эмалей		
	термостойкой фторполиуретановой ВЭ-76К	серийной АК-5178М	Aerodur HFA-132
Атмосферостойкость, годы	Не менее 20	3–5	7–9
Температура эксплуатации, °С	200	100	120
Стойкость к действию агрессивных сред (топлив, масел, рабочих жидкостей) – твердость по ИСО 1518, г	1300	Не стойка	1200
Твердость по М-3, усл. ед.	0,52–0,58	0,35	–
Грибостойкость, баллы	0–2	3–4	3
Блеск по блескомеру БФ5-45/0/45, ед. блеска	0,8–1,3	10	3

Разработанная эмаль соответствует заявленному научно-техническому уровню на период до 2030 г. и в соответствии со стратегическими направлениями развития материалов ее атмосферостойкость доведена до 20 лет.

Наиболее востребованное направление развития ЛКП – «Комплексная антикоррозионная защита, упрочняющие, износостойкие защитные и теплозащитные покрытия», которое включает решение задачи по разработке составов и технологий изготовления полимерных ЛКП для защиты металлических материалов и ПКМ от коррозии и воздействия окружающей среды, в том числе соединений «металл–углепластик» [5].

Для окраски внешней поверхности самолетов требуется применение атмосферостойких лакокрасочных материалов. Изменение декоративных свойств ЛКП на внешней поверхности АТ в основном связано с процессами фотоокислительной деструкции из-за того, что на высоте полета ~10 км на ЛКП действует излучение с длиной волны 0,2–0,3 мкм, которое отсутствует у поверхности земли. При таких условиях эксплуатации выявлена недостаточная атмосферостойкость акриловых эмалей типа АС-1115 [13].

Инициированные светом реакции полимеров можно разделить на два типа в зависимости от того, участвует ли в первичной фотохимической реакции полимер в возбужденном или невозбужденном состоянии. В последнем случае с полимером в основном взаимодействуют газообразные компоненты окружающей среды (атмосферы), находящиеся в возбужденном состоянии, или продукты их фотореакции. Лишь некоторые полимеры имеют в составе макромолекул хромофоры, способные поглощать хотя бы часть УФ составляющей солнечного света. Однако под воздействием солнечной радиации происходит в той или иной степени разрушение полимеров [14].

Во ФГУП «ВИАМ» постоянно проводятся работы по созданию атмосферостойких покрытий с высокими влагозащитными свойствами. В основу критерия оценки светостойкости полимера положено изменение молекулярной массы в процессе облучения. В работах под руководством

профессора Э.К. Кондрашова установлено, что процесс фотоокислительной деструкции сополимера трифторхлорэтилена (ТФХЭ) с винилиденфторидом (ВФ) сопровождается деструкцией основной цепи, так как после облучения кварцевой лампой предел прочности и относительное удлинение пленок полимера имели практически нулевое значение. Однако их проницаемость для паров воды сохранилась без изменения. Покрытия на основе сополимера ТФХЭ и ВФ успешно применяются для окраски радиопрозрачных антенных обтекателей из стеклопластиков [15].

В связи с тем, что для достижения оптимальных свойств у фторопластовых эмалей требуется применение искусственной сушки (при $\geq 80^\circ\text{C}$), что допустимо для съемных обтекателей и недопустимо для собранного летательного аппарата, их применение ограничивается. Модификация этого сополимера эпоксидными олигомерами дала возможность получить эпоксифторлоновую эмаль марки ВЭ-46 естественной сушки, которая применяется для окраски вертолетной техники [15].

Отверждение сополимера полиизоцианатбиуретом и введение светостабилизаторов позволили получить покрытие, обладающее более высокой светостойкостью, чем полиуретановые покрытия, и с более высокой твердостью, чем обычные покрытия на основе фторхлорсодержащих сополимеров. Это направление реализовано при разработке фторполиуретановых эмалей ВЭ-69 различных цветов. Системы покрытий применяются для окраски самолетов типа Ил-76 – в 2013 г. организован выпуск матовой фторполиуретановой эмали ВЭ-69 (семи цветов) для окраски внешней поверхности изделия и эрозионностойкой радиопрозрачной эмали ВЭ-71 для окраски антенных обтекателей (рис. 1) [6, 12, 14].



Рис. 1. Внешняя окраска самолета эмалями ВЭ-69 и ВЭ-71

Для защитно-декоративной окраски планера и антенного обтекателя изделия МС-21 разработаны технологии изготовления глянцевых эмалей ВЭ-69/1 и ВЭ-71/1 различных цветов, что позволит провести импортозамещение иностранных лакокрасочных материалов и обеспечит возможность эксплуатации российской АТ в различных климатических условиях [14].

Разработаны бесхроматные грунтовки марок ВГ-36 и ВГ-37. Универсальная влагостойкая грунтовка ВГ-37 обеспечивает защиту от коррозии металлических материалов и от влаги – стекло-, угле- и органопластиков конструкционного назначения. Покрытия на основе бесхроматных грунтовок предназначены для защиты внутренней поверхности кессон-баков (грунтовка ВГ-36) и внешней обшивки элементов конструкций из ПКМ ближнесреднемагистрального самолета МС-21. Грунтовочные покрытия на основе ВГ-36 и ВГ-37 способствуют защите изделий от коррозии, старения и УФ излучения при эксплуатации в интервале температур от -60°C до $+100^{\circ}\text{C}$ [15, 16].

Применение бесхроматной грунтовки ВГ-37 в системах ЛКП для защиты внешней поверхности изделий АТ обеспечит исключение применения токсичных хроматных пигментов и повысит экологическую безопасность процесса окраски изделий АТ [17].

В связи с актуальной проблемой отсутствия исходного сырья, в Российской Федерации ведутся работы по устранению дефицита в области электроизоляционных влагозащитных покрытий. Для влагозащиты и электроизоляции плат печатного монтажа и элементов радиэлектронной аппаратуры (РЭА) во ФГУП «ВИАМ» разработан лак марки ВЛ-21 (силоксанфторуретановой природы), образующий конформное, т. е. защитное покрытие, являющееся непроводящим защитным слоем диэлектрика (рис. 2) [18].

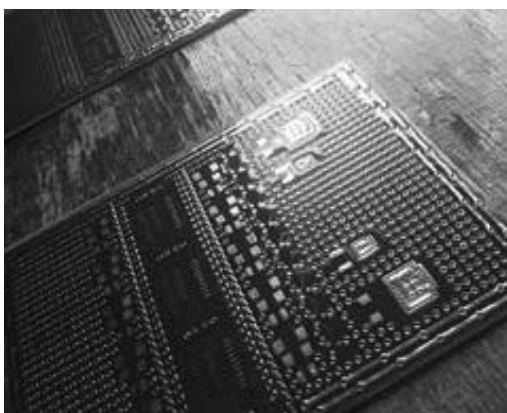


Рис. 2. Влагозащитное покрытие на основе лака ВЛ-21 на макетной печатной плате из стеклотекстолита

Шпатлевка ВШ-22 предназначена для устранения поверхностных дефектов и защиты конструкций из ПКМ радиотехнического назначения от эрозийного воздействия, влаги и факторов внешней среды. Покрытие может эксплуатироваться в интервале температур от -60 до $+100^{\circ}\text{C}$. Системы ЛКП на основе шпатлевки предназначены для нанесения на радиопрозрачные обтекатели и другие конструкции из ПКМ перспективных изделий АТ.

Для защитно-декоративной окраски изделий АТ во ФГУП «ВИАМ» разработана черная матовая полиуретановая эмаль марки ВЭ-75. Покрытие рекомендуется в системах с грунтовками ЭП-0104, ЭП-0215 и ЭП-076 для защиты элементов конструкций из ПКМ (угле-, стекло- и органоластиков), алюминиевых сплавов и сталей от атмосферного воздействия и агрессивного действия синтетических и минеральных масел. Покрытие может эксплуатироваться в интервале температур от -60 до $+170^{\circ}\text{C}$, в том числе при температуре 170°C в течение 500 ч. Покрытие наносится методом пневматического распыления. Сушку эмали производят при температуре 12 – 35°C в течение 24 ч, толщина пленки составляет 60 – 90 мкм (3 слоя) [19, 20].

Заключение

Все разработанные лакокрасочные материалы прошли сертификационные испытания в ИЦ ВИАМ, а также паспортизованы. Для успешного применения разработанных материалов оформлена вся необходимая нормативная документация (ПИ, ТИ, ТУ, ТР), по которой осуществляется выпуск лакокрасочных материалов и нанесение систем ЛКП для антикоррозионной защиты авиационных конструкций и некоторых изделий АТ. Высокий уровень разработок подтвержден получением патентов на изобретения.

Во ФГУП «ВИАМ» создано малотоннажное производство лакокрасочных материалов с различными свойствами и разного назначения, разработанных в лаборатории, которые поставляются предприятиям авиационной и других отраслей промышленности.

Благодарности

Авторы выражают благодарность М.В. Беловой за проведение исследований свойств лакокрасочных покрытий и активное участие в написании данной статьи.

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. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

2. Кондрашов Э.К., Семенова Л.В., Кузнецова В.А., Малова Н.Е., Лебедева Т.А. Развитие авиационных лакокрасочных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №5. С. 49–54.
3. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Лебедева Т.А., Малова Н.Е. Антикоррозионные, терморегулирующие, термостойкие и влагозащитные покрытия МКС «Буран» // Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 137–141.
4. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.
5. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
6. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия–Буран» / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука и жизнь, 2013. 128 с.
7. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Лебедева Т.А., Семенова Л.В. Основные направления повышения эксплуатационных свойств, технологических и экологических характеристик лакокрасочных покрытий для авиационной техники // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 96–102.
8. Гуревич М.М., Ицко Э.Ф., Середенко М.М. Оптические свойства лакокрасочных покрытий. 2-е изд., перераб. СПб.: Профессия, 2010. С. 68–95; 150–152.
9. Краска с низким излучением: пат. 8187503 США; опубл. 29.05.12.
10. Камуфляжное покрытие: пат. 20140004279 США; опубл. 2.01.14.
11. Камуфляж в ближнем ультрафиолетовом спектре: WO 2011094381 США; опубл. 4.08.11.
12. Пустынный камуфляж: WO 2009052609 Канада; опубл. 30.04.09.
13. 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.
14. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. 3-е изд., перераб. СПб.: Химиздат, 2008. С. 448.
15. Бейдер Э.Я., Донской А.А., Железина Г.Ф., Кондрашов Э.К., Сытый Ю.В., Сурнин Е.Г. Опыт применения фторполимерных материалов в авиационной технике // Российский химический журнал. 2008. Т. LII. №3. С. 30–44.
16. 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.
17. Семенова Л.В., Нефедов Н.И. Применение эпоксидных модифицированных грунтовок в системах ЛКП // Авиационные

- материалы и технологии. 2014. №3. С. 38–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-3-38-44.
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.
 19. Семенова Л.В., Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Нефедов Н.И. Электроизоляционные свойства полимерных покрытий // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №8. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.10.2016). DOI 10.18577/2307-6046-2014-0-8-7-7.
 20. Панин С.В., Курс М.Г. Применение лакокрасочных покрытий для ремонта строительных конструкций, эксплуатирующихся в жестких климатических условиях // Авиационные материалы и технологии. 2014. №2. С. 68–71. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-68-71.