

УДК 667.6

DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-39-44

Э.К. Кондрашов<sup>1</sup>, Н.Е. Малова<sup>1</sup>**ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕНА**

*Исследованы диффузионная проницаемость, скорость термоокислительной деструкции, теплостойкость и термостойкость растворимых сополимеров трифторхлорэтилена.*

*Определены влияние ультрафиолетового излучения на физико-механические свойства и диффузионную проницаемость сополимера трифторхлорэтилена с винилиденфторидом и тип фотохимической деструкции.*

*Исследованы влияние дисперсных наполнителей на скорость термоокислительной деструкции сополимеров трифторхлорэтилена и тетрафторэтилена с винилиденфторидом, а также свойства покрытий на основе сополимеров трифторхлорэтилена с винилиденфторидом при температурах до 250°C.*

**Ключевые слова:** фторсополимеры, диффузионная проницаемость, теплостойкость, термостойкость, фотохимическая деструкция.

*The diffusion permeability, speed of thermal oxidizing destruction, heat resistance and thermal stability of soluble trifluorochloroethylene copolymers are hereby investigated.*

*Ultra-violet radiation influence on physical and mechanical properties and diffusion permeability of trifluorochloroethylene copolymer with vinylidene fluoride and the photochemical destruction type are defined.*

*Influence of disperse fillers on speed of thermal oxidizing destruction of trifluorochloroethylene copolymer and tetrafluoroethylene with vinylidene fluoride as well as properties of coatings on the basis of trifluorochloroethylene copolymer with vinylidene fluoride copolymers under temperatures up to 250°C are investigated.*

**Keywords:** fluoride polymer, diffusion permeability, heat resistance, thermal stability, photochemical destruction.

<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**

Для защиты радиопрозрачных элементов конструкций авиационного назначения, работающих при температурах до 250°C, требовались радиопрозрачные атмосферостойкие покрытия [1]. Существующие эпоксидные эмали типа ЭП-255 не обладают требуемой термостойкостью, а кремнийорганические эмали типа КО-811 не обеспечивали требуемой защиты от увлажнения. Известно [2, 3], что наименьшей диффузионной проницаемостью для паров воды обладают фторсополимеры, однако покрытия на их основе с термостойкостью до 250°C не были разработаны.

В данной работе представлены результаты исследований по разработке влагозащитных, атмосферостойких, радиопрозрачных покрытий с термо-, теплостойкостью до 250°C на основе растворимых сополимеров трифторхлорэтилена.

**Материалы и методы**

Для получения сравнительных данных по диффузионной проницаемости исследовали следующие полимеры:

- сополимер трифторхлорэтилена с винилиденфторидом (Ф-32Л);
- сополимер тетрафторэтилена с винилиденфторидом (Ф-42Л);

- эпоксидные (ЭП-571 и ЭП-730);
- перхлорвиниловый (ПСХ-ЛС);
- сополимер винилиденфторида с трифторхлорэтиленом (СКФ-32);
- стереорегулярный полихлорфенилсилесквикооксид (ПФСО);
- сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом (СКФ-26);
- фенольный (СФЖ-309);
- полиимидный (ПМ-1);
- мочевиноформальдегидный (МЧ-025);
- хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ);
- кремнийорганический блоксополимер К-23-Э(3Н);
- кремнийорганический, модифицированный эпоксидной смолой (КО-945);
- акриловый сополимер (АС-16).

При определении диффузионной проницаемости и скорости термоокислительной деструкции использовали гравиметрические методы.

**Результаты**

Как следует из результатов определения диффузионной проницаемости полимерных пленок, представленных в табл. 1, наименьшей диффузионной проницаемостью для паров воды обладает сополимер трифторхлорэтилена с винилиденфторидом (ТФХЭ+ВДФ).

Таблица 1

Диффузионная проницаемость полимерных мембран (пары H<sub>2</sub>O; T=30°C)

Полимер	Диффузионный поток $j$ , мг/(см <sup>2</sup> ·ч), при градиенте давлений, ат				Кoeffициент диффузионной проницаемости $P \cdot 10^{10}$ , см <sup>3</sup> ·см/(см <sup>2</sup> ·с·ат), при градиенте давлений, ат				
	0,03	0,028	0,024	0,016	0,01	0,03	0,028	0,024	0,016
ТФХЭ+ВДФ	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0011	0,69	0,74	0,87	1,3
ТФЭ+ВДФ	0,0079	0,0079	0,0079	0,0057	0,0049	3,66	3,91	4,40	4,94
ЭП-571	0,0335	—	—	—	—	15,5	—	—	—
ПСХ-ЛС	0,0497	—	—	—	—	23	—	—	—
ЭП-730	0,0715	0,0611	0,0546	—	—	23,17	21,2	22,1	—
СКФ-32	0,0945	0,0798	0,0694	—	—	43,75	39,58	40,16	—
ПФСО	0,1017	—	—	—	—	47,08	—	—	—
СКФ-26	0,1204	0,1006	0,0873	—	—	55,74	49,9	50,52	—
СФЖ-309	0,1522	—	—	—	—	70,46	—	—	—
ПМ-1	0,2352	—	—	—	—	108,9	—	—	—
МЧ-025	0,2522	—	—	—	—	116,7	—	—	—
ХСПЭ	0,2675	0,2357	0,1820	—	—	123,84	116,91	105,3	—
К-23-Э(3Н)	0,3070	0,2272	0,2238	—	—	142,12	112,7	129,5	—
КО-945	0,3998	—	—	—	—	185,1	—	—	—
АС-16	0,4195	—	—	—	—	194,2	—	—	—

Эти результаты объясняются не потоковой теорией диффузии, а электродинамической теорией [4].

Для атмосферостойких влагозащитных покрытий важна не столько исходная низкая диффузионная проницаемость для паров воды, но и ее стабильность при воздействии солнечной радиации.

Инициированные светом фотохимические реакции могут оцениваться по скорости фотопревращений в полимере с использованием известного уравнения [5] по квантовому выходу. Применительно к полимерным покрытиям квантовый выход косвенно может оцениваться по изменению молекулярной массы или блеска покрытия в процессе фотохимической деструкции. В основу критерия оценки светостойкости пленок из термопластичного сополимера ТФХЭ+ВДФ положено изменение его молекулярной массы в процессе облучения под кварцевой лампой в течение 100 ч. После такого облучения относительная вязкость 1%-ного раствора сополимера в метилэтилкетоне снизилась с 1,65 до 1,05 при одновременном резком снижении прочности и относительного удлинения пленок толщиной 50 мкм. Однако их проницаемость для паров воды сохранилась без изменения, что свидетельствует о деструкции основной цепи сополимера.

Для разработки термостойких эмалей на основе сополимера ТФХЭ+ВДФ исследовано влияние дисперсных наполнителей на скорость термоокислительной деструкции сополимера.

Исследование термостойкости гетерогенных систем «полимерный пленкообразователь–дисперсный наполнитель (пигмент)», когда в качестве дисперсной фазы использовались оксиды и алюмосиликаты, не выявило признаков какого-либо химического взаимодействия между поверхностью наполнителя и полимерным пленкообразователем, что было подтверждено результатами хроматографического анализа и с помощью ИК и ЯГР спектров (ЯГР – ядерный  $\gamma$ -резонанс).

Вместе с тем результаты хроматографического анализа свидетельствовали об изменении скоростей деструкции пленкообразователей в гетерогенных системах. Поскольку влияние дисперсного наполнителя на скорость термоокислительной деструкции в основном сказывается в зоне поверхности раздела «полимер–наполнитель», были определены величины удельных поверхностей наиболее часто используемых пигментов и наполнителей (табл. 2), а также потеря массы полимерных пленкообразователей, которая (потеря) зависит не только от природы дисперсного наполнителя, но и от температуры, продолжительности нагрева и объема наполнения (табл. 3).

Полученные результаты позволили разработать рецептуры эмалей на основе сополимера ТФХЭ+ВДФ с термостойкостью 250°C, что достигнуто впервые в мировой практике. Но при этом возник вопрос о теплостойкости. Под теплостойкостью полимеров обычно понимается та

предельная температура, при которой полимер теряет свою механическую прочность при воздействии той или иной нагрузкой.

Поскольку лакокрасочные покрытия, как правило, не испытывают воздействия нагрузок, понятия «термостойкость» и «теплостойкость» обычно воспринимаются как идентичные.

Применительно же к летательным аппаратам понятие «теплостойкость» лакокрасочного покрытия имеет вполне реальный смысл, так как лакокрасочные покрытия для летательных аппаратов часто испытывают воздействие аэродинамического потока и вследствие этого – воздействие напряжений трения. Это подтверждается данными о зависимости напряжений трения, возникающих на поверхности летательного аппарата, от скорости и высоты его полета (табл. 4).

Теплостойкость покрытия может быть оценена по температурному диапазону  $T_p$ – $T_t$  на термомеханической кривой. Для определения температур размягчения  $T_p$  и текучести  $T_t$  был разработан прибор [6], с помощью которого можно построить термомеханическую кривую полимера или покрытия с толщиной 50–100 мкм и определить их температуры  $T_p$  и  $T_t$  при различных напряжениях трения (см. табл. 4).

### Обсуждение

Результаты исследования влияния дисперсных наполнителей на скорость термоокислительной деструкции фторсополимеров (см. табл. 3) выявили диаметрально противоположное влияние оксидов цинка и титана на сополимеры ТФХЭ и ТФЭ с ВДФ, что объясняется теорией гетерогенного катализа, согласно которой [6] дисперсные системы, изменяющие реакционную способность адсорбированных молекул и не проявляющие при этом признаков химического взаимодействия, относятся к катализаторам (положительный катализ) или антикатализаторам (отрицательный катализ).

Как показало изучение электропроводности, значительная часть дисперсных наполнителей и пигментов – например, оксиды железа, ванадия, меди, марганца, свинца, цинка, магния, алюминия; сульфиды вольфрама, молибдена и цинка, алюмосиликаты, а также ряд других соединений – в настоящее время классифицируется как полупроводники, что объясняется наличием примесей и отклонениями от стехиометрического состава.

В работе [7] установлено, что если ширина запрещенной зоны достигает нескольких электронвольт, то концентрация электронов в полосе проводимости ничтожно мала и образуется диэлектрик, в котором практически отсутствуют электронная проводимость и окраска в видимой части спектра, и наоборот – при ширине запрещенной зоны, равной 1,2–1,4 эВ, достигается электронная проводимость, характерная для полупроводников, и увеличивается интенсивность окраски в видимой части спектра.

Таблица 2

Величина удельных поверхностей дисперсных термостойких пигментов и наполнителей

Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г (м <sup>2</sup> /см <sup>3</sup> ), наполнителя или пигмента											
Слюда	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	PbO	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Тальк	Красный оксид железа	SiO <sub>2</sub>	MgO	Микроасбест	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4,7 (13,4)	1,45 (7,8)	7,15 (40)	1 (9,5)	3,6 (19)	3,5 (17)	6,7 (20)	13,6 (65)	31,4 (90)	30,8 (98)	23,3 (60)	19,2 (66)

Таблица 3

Потеря массы фторсополимеров в композициях, содержащих дисперсные пигменты или наполнители (из расчета 10 м<sup>2</sup> поверхности наполнителя на 1 см<sup>3</sup> смолы)

Сополимер	Температура нагрева, °С	Продолжительность нагрева, ч	Потеря массы, %, сополимера с термостойкими дисперсными наполнителями или пигментами					
			Без наполнителя (сополимер)	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Красный оксид железа
ТФХЭ+ВДФ	200	1000	22,5	16	8	3	—	2,5
	250	250	8,5	16	8,5	2,8	—	22,3
	275	25	2,5	8	4,8	2,1	—	3,2
	250	250	95	100	30	8,5	—	—
ТФЭ+ВДФ	250	500	1,75	—	5	18	4,8	—
	300	200	11	—	10	41	10	—
	350	25	2,8	—	50	35	18	—

Таблица 4

Напряжение трения на поверхности летательного аппарата

Скорость полета, км/ч	Напряжение трения, кПа, при различной высоте полета, км				Скорость полета, км/ч	Напряжение трения, кПа, при различной высоте полета, км			
	0,5	1	5	10		0,5	1	5	10
1500	1,4	1,3	0,8	0,4	3600	8,6	8	5	2
2500	3,8	3,6	2,2	1,1	4200	12	10	7	3

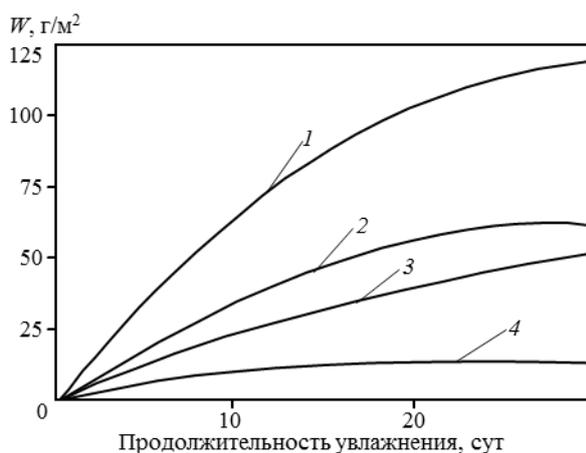


Рис. 1. Кинетика влагонабухания (W) стеклопластика на основе фенолформурфурольного связующего: 1 – неокрашенный; 2–4 – окрашенный соответственно перхлорвиниловой, эпоксидной и фторопластовой эмалями

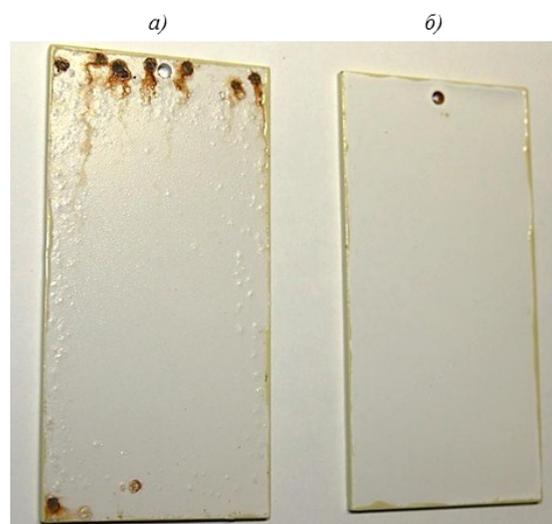


Рис. 2. Внешний вид образцов из Ст. 20 после испытания в камере солевого тумана систем лакокрасочных покрытий на основе эмалей ЭП-140 (а) и фторполиуретановой (б)

Когда на поверхности полупроводника адсорбируется какое-либо органическое соединение, происходит переход электронов и дырок непосредственно на орбитали адсорбированной молекулы, хотя этот переход не реализуется для огромного количества валентно-насыщенных молекул, которые характерны для процесса адсорбции и катализа.

Следует отметить, что в работах по гетерогенному катализу не рассматриваются системы «полимер–дисперсный наполнитель», хотя они широко применяются на практике.

Вместе с тем не только определение потери массы полимерных пленкообразователей в процессе нагревания и ИК и ЯГР спектров, но и результаты хроматографического анализа позволяют отнести дисперсные наполнители к катализаторам или антикатализаторам процесса термоокислительной деструкции.

Выявлены и внешние признаки, подтверждающие участие электронов запрещенной зоны в процессе термоокислительной деструкции и группировании активных центров на определенных участках поверхности наполнителя.

Сравнение интенсивности окраски термостойких покрытий, в которые для придания требуемого цвета вводились термостойкие цветные пигменты с шириной запрещенной зоны 1,2–1,4 эВ, до и после нагрева показывает, что после нагрева интенсивность окраски покрытий во всех случаях снижается в большей или меньшей степени, в то время как нагрев того же пигмента в тех же условиях, но вне полимерной матрицы не приводит к заметному изменению интенсивности окраски.

Очень часто в процессе нагрева цветных термостойких покрытий на их поверхности появляются пятна диаметром 2–5 мм, интенсивность окраски которых значительно ниже, чем у осталь-

ной поверхности, что, согласно теории «активных ансамблей», свидетельствует о группировании активных центров на определенных участках поверхности наполнителей и пигментов.

Покрытия на основе сополимеров ВДФ обладают высокими физико-механическими и влагозащитными свойствами, термо-, теплостойкостью и применяются в том случае, когда требуется защита стеклопластиков от увлажнения (рис. 1).

Покрытия на основе сополимеров ТФХЭ+ВДФ могут эксплуатироваться при температурах до 250°C, а на основе сополимеров ТФЭ+ВДФ – до 300°C.

Для защиты вышеуказанных систем покрытий от газозерозионного и газокпельного изнашивания на их поверхность могут наноситься фторкаучуковые покрытия.

На основе проведенных исследований по оценке термостойкости, теплостойкости, диффузионной проницаемости и эрозионной стойкости фторсополимеров разработаны эмали ФП-5105 (ТУ6-10-954–75), ФП-5190 (ТУ6-10-1930–84) и КЧ-5185 (ТУ6-10-1932–84) (табл. 5), которые с 1965 года применяются для защиты элементов конструкций из полимерных композиционных материалов сверхзвуковых летательных аппаратов [8–11].

Однако для достижения оптимальных свойств фторопластовые эмали требуют сушки при повышенных температурах (не ниже 80°C), что ограничивает их применение. Фторопластовые эмали естественной сушки были получены при модификации сополимера ТФХЭ+ВДФ эпоксидным олигомером [8], что приводит к некоторому снижению атмосферостойкости фторопластовых покрытий. И наоборот, замена ВДФ в сополимере ТФХЭ на гидроксилсодержащий виниловый эфир [5] и отверждение покрытия алифатическим полиизоцианатом приводят к повышению атмосферостойкости и технологических свойств покрытий.

Таблица 5

Характеристики фторсодержащих эмалей, применяемых в промышленности

Показатели	Значения показателей эмалей		
	ФП-5105 (ТУ 6-10-954–75)	ФП-5190 (ТУ 6-10-1930–84)	КЧ-5185 (ТУ 6-10-1932–84)
Теплостойкость, °С	250	300	250
Твердость покрытия по маятниковому прибору типа М-3, ТМЛ, маятник А, усл. ед. (не менее)	0,4	0,5	0,12
Эластичность пленки при изгибе, мм (не более)	1	1	1
Прочность пленки эмали при ударе по прибору типа У-1А, см (не менее)	–	50	50
Стойкость покрытия к действию воды при температуре 20±2°C, сут (не менее)	5	5	3
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10 <sup>6</sup> Гц (не более)	0,03	0,005	0,2
Диэлектрическая проницаемость покрытия при частоте 10 <sup>6</sup> Гц (не более)	3–5	3,5–4,5	10
Термостойкость покрытия, ч (не менее), при температуре, °С:			
300±2	4	–	4
350±2	–	5	–

В последние годы разработана рецептура фторполиуретановой эмали ВЭ-69 [5] и системы лакокрасочных покрытий на основе грунтовок ЭП-0215, ЭП-0215М, ВГ-28 и фторполиуретановой эмали, исследованы их свойства в сравнении с применяющимися покрытиями на основе эпоксидных, полиуретановых, акрилуретановых материалов в исходном состоянии и после воздействия факторов эксплуатации. Показано, что системы покрытий на основе фторполиуретановой эмали в 1,2 раза превосходят аналоги – серийно применяемые для окраски авиатехники полиуретановые эмали УР-1161 и Aerodur C21/100UVR (Голландия) – по стойкости к царапанию после воздействия агрессивных факторов (1400 вместо 1200 г) и атмосферостойкости (потеря блеска на 5% вместо 12–25), являются более грибостойкими (1–2 вместо 3 балл), обеспечивают защиту от коррозии алюминиевых, магниевых сплавов и сталей (в течение 3600 ч в камере солевого тумана КСТ-35) и превосходят по защитным свойствам

серийную систему покрытий на основе эпоксидной эмали ЭП-140 (рис. 2).

#### Заключение

Разработанные на основе растворимых сополимеров ТФХЭ лакокрасочные покрытия не имеют аналогов по сочетанию влагозащитных свойств и термостойкости (эмаль ФП-5105), эрозионной стойкости и термостойкости (эмаль КЧ-5185), атмосферостойкости и стойкости к агрессивным средам (эмаль ВЭ-69). Эти эмали могут быть использованы для защиты металлических поверхностей и элементов конструкций из полимерных композиционных материалов, что соответствует основным направлениям развития авиационных материалов и технологий [12–14].

Проведенные исследования в области покрытий на основе сополимеров ТФХЭ инициировали не только изучение кинетики отверждения фторполиуретановых эмалей [15], но и разработку других галоидсодержащих лакокрасочных материалов [16, 17].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Wall L.A. Фторполимер: Пер. с англ. М.: Мир. 1975. С. 448.
3. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия. 1974. 270 с.
4. Кондрашов Э.К. Сверхтонкие взаимодействия и диффузия в полимерах. М.: Спутник. 2004. 76 с.
5. 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.
6. Кондрашов Э.К., Владимирский В.Н., Бейдер Э.Я. Эрозионностойкие лакокрасочные покрытия. М.: Химия. 1989. 136 с.
7. Рогинский С.З. Электронные явления в гетерогенном катализе. М.: Наука. 1975. 320 с.
8. Бейдер Э.Я., Донской А.А., Железина Г.Ф. и др. Опыт применения фторполимерных материалов в авиационной технике //Российский химический журнал. 2008. Т. LII. №3. С. 30–44.
9. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада //Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 3–9.
10. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Лебедева Т.А., Малова Н.Е. Антикоррозионные, терморегулирующие, термостойкие и влагозащитные лакокрасочные покрытия МКС «Буран» //Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 137–141.
11. 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.
12. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
13. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России //Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.
14. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники //Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
15. 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.
16. Кондрашов Э.К., Семенова Л.В. Модифицированные бромэпоксидные лакокрасочные покрытия с высокими влагозащитными свойствами //Материаловедение. 2010. №5. С. 37–40.
17. 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.