

УДК 667.621:669.715

В.А. Кузнецова¹, И.С. Деев¹, Л.В. Семенова¹**ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ФАЗОВУЮ МИКРОСТРУКТУРУ И АДГЕЗИЮ К АЛЮМИНИЕВОМУ СПЛАВУ**

DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-1-72-78

Исследовано влияние модификатора эпоксидных грунтовочных покрытий, отверждаемых аминалкоксисилом, на их фазовую структуру и адгезионную прочность при нормальном отрыве. Установлено, что адгезионная прочность при отрыве зависит от содержания модификатора – акрилового сополимера в полимерном связующем. С целью определения зависимости адгезионной прочности покрытий при отрыве от их фазовой структуры исследовано влияние содержания модификатора (акрилового сополимера) в эпоксидном связующем на фазовую структуру грунтовочных покрытий, отвержденных аминалкоксисилом АГМ-9. При этом особое внимание уделялось изменению фазовой структуры исследуемых грунтовочных покрытий в зависимости от продолжительности отверждения в естественных условиях.

Ключевые слова: грунтовочные покрытия, фазовая структура, адгезионная прочность при отрыве, продолжительность отверждения.

Influence of the modifier of epoxy priming coatings, cured by aminoalkoxysilane on their phase structure and adhesive strength at normal separation is investigated. It is established that adhesive strength at separation depends on the content of the modifier – acrylic copolymer in polymeric binding. In order to determine the dependence of adhesive strength of coatings at separation on their phase structure influence of the content of the modifier (acrylic copolymer) in epoxy binding on phase structure of priming coatings, cured by aminoalkoxysilane AGM-9 has been investigated. For that the special attention was given to a change of the phase structure of studied priming coatings depending on curing duration under natural conditions.

Keywords: priming coatings, phase structure, adhesive strength at separation, curing duration.

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

Разработка современной авиационной техники диктует необходимость создания и применения новых отечественных материалов, обеспечивающих работоспособность изделий из алюминиевых сплавов в сложных условиях эксплуатации. Одним из наиболее важных требований, предъявляемых к современным покрытиям, является их способность сохранять защитные свойства на весь период эксплуатации изделия [1–13].

Многолетний опыт эксплуатации различных металлических конструкций показал, что при правильном выборе пассивирующего грунтовочного покрытия и правильном построении системы покрытий обеспечивается надежная защита алюминиевых сплавов. Следует отметить, что для обеспечения надежной защиты полимерных покрытий необходимо наличие прочного адгезионного взаимодействия их с поверхностью металла. Именно благодаря высокой адгезии удастся существенно снизить активность протекания коррозионных процессов [14–16].

Полимерные композиции на основе эпоксид-

ных олигомеров, отверждаемых аминалкоксисиланами, находят применение в качестве покрытий, обладающих высокой водостойкостью и адгезионной прочностью. Однако для достижения вышеуказанных свойств необходимо применение искусственной сушки покрытия при температуре от 70 до 100°C [9, 17–19].

Для улучшения эксплуатационных и технологических свойств эпоксидных покрытий применяют различные модификаторы полимерной матрицы [20–23]. В качестве модификаторов эпоксидных олигомеров часто используют низкомолекулярные жидкие каучуки, различные пластификаторы и другие соединения, позволяющие повысить те или иные свойства полимерного покрытия [24–27].

Однако при окраске крупногабаритных изделий, в частности внешней поверхности ЛА, необходимо применение грунтовок, обладающих высокой адгезией к алюминиевому сплаву Д16-АТ Ан.Окс.нхр после формирования покрытия в условиях холодной сушки.

Материалы и методы

В данной работе исследованы полимерные системы на основе эпоксидного дианового олигомера Э-41, отверждаемого кремнийорганическим амином АГМ-9. В качестве модификатора применен акриловый сополимер БМК-5. Модификатор – акриловый сополимер – вводили в эпоксидную композицию в количестве от 5 до 20%. На основе модифицированных эпоксидных композиций изготовлены образцы грунтовок, а также сформированы покрытия толщиной от 20 до 30 мкм.

Основным критерием оценки адгезии к защищаемой поверхности является адгезионная прочность при отрыве, которую определяли с помощью адгезиметра Elkometer 106 в соответствии с ISO 4624.

Исследовано влияние содержания акрилового сополимера БМК-5 на фазовую структуру покрытий на основе эпоксидной полимерной системы, отверждаемой аминоалкоксисилоном АГМ-9, и на их адгезионные характеристики, а также определена оптимальная продолжительность отверждения грунтовочного покрытия в естественных условиях. Отверждение покрытий проводили при температуре 20°C в течение – от 5 ч до 7 сут.

Структуру поверхности образцов пленкообразующих эпоксидных композиций исследовали методом сканирующей электронной микроскопии по методике, приведенной в работе [28]. Для выявления с высоким разрешением тонкой структуры исследованной поверхности применяли ионно-плазменное травление по выбранному режиму на установке Ion Sputter JFC-1100 фирмы Jeol (Япония). Для снятия эффектов электрической зарядки образцов (диэлектриков) при исследовании с помощью высоковольтного сканирующего электронного микроскопа, на исследуемые поверхности напыляли тонкий слой (~100 нм) электропроводящего покрытия. В работе для этих целей применяли ионно-плазменное напыление тонкого слоя (толщиной 5–10 нм) золота в вакуумной установке FINE COAT JFC-1100 фирмы Jeol (Япония) по экспериментально подобранному режиму. Для проведения исследований применялся сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения JSM-840 фирмы Jeol (Japan). Исследования проводили во вторичных электронах при ускоряющем напряжении 10 кВ и рабочем расстоянии 15 мм при увеличении до $\times 10000$.

Результаты и обсуждение

В работе исследовано влияние содержания акрилового сополимера на адгезионные свойства грунтовок на основе модифицированных эпоксидных композиций, отверждение которых проводили при температуре 20°C в течение 7 сут.

На рис. 1 приведены результаты определения адгезионной прочности при отрыве покрытий на основе эпоксидного олигомера, модифицированного акриловым сополимером и отвержденного

кремнийорганическим амином, к анодированному алюминиевому сплаву Д16-АТ. На рис. 2–4 приведены электронные фотографии фазовой структуры отвержденных грунтовочных покрытий.



Рис. 1. Влияние содержания акрилового сополимера БМК-5 в эпоксидной матрице на адгезионную прочность при отрыве

Из полученных результатов следует, что адгезионная прочность покрытий на основе модифицированных эпоксидных олигомеров к поверхности анодированного алюминиевого сплава зависит от содержания акрилового сополимера марки БМК-5 в полимерной матрице. Кривая зависимости адгезионной прочности не монотонна. С увеличением содержания акрилового сополимера до 10% происходит повышение адгезионной прочности при отрыве, а при дальнейшем увеличении его содержания адгезионная прочность снижается. При этом максимальное значение адгезионной прочности при отрыве грунтовочных покрытий от поверхности алюминиевого сплава достигается при содержании модификатора в эпоксидном пленкообразующем 10%.

Для определения зависимости адгезионной прочности покрытий при отрыве от их фазовой структуры исследовано влияние содержания модификатора (акрилового сополимера) в эпоксидном связующем на фазовую структуру грунтовочных покрытий, отвержденных аминоалкоксисилоном АГМ-9. При этом особое внимание уделяли изменению фазовой структуры исследуемых грунтовочных покрытий в зависимости от продолжительности отверждения.

На рис. 2, а представлена фазовая микроструктура исходной эпоксидной композиции Э-41+АГМ-9 после отверждения покрытия в течение 24 ч. Из полученных результатов следует, что грунтовочное покрытие на основе этой композиции обладает однородной микродисперсной фазовой структурой (МДФ) с размером агрегатов частиц микродисперсной фазы ~100 нм. Структура грунтовочного покрытия на основе эпоксидной композиции (рис. 2, б), содержащей 5% акрилового сополимера, после отверждения покрытия в течение 24 и 48 ч идентична структуре покрытия на основе композиции Э-41+АГМ-9 и представляет собой однофазную систему, в которой

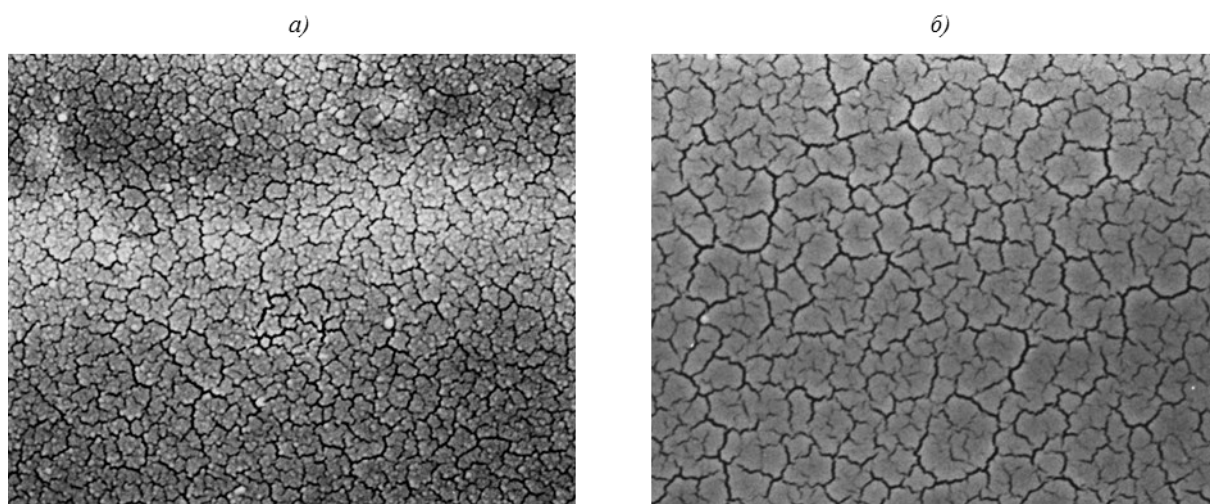


Рис. 2. Фазовая микроструктура ($\times 10000$) исходной эпоксидной композиции (а) и модифицированной 5% акрилата БМК-5 (б), отвержденных в течение 24 ч

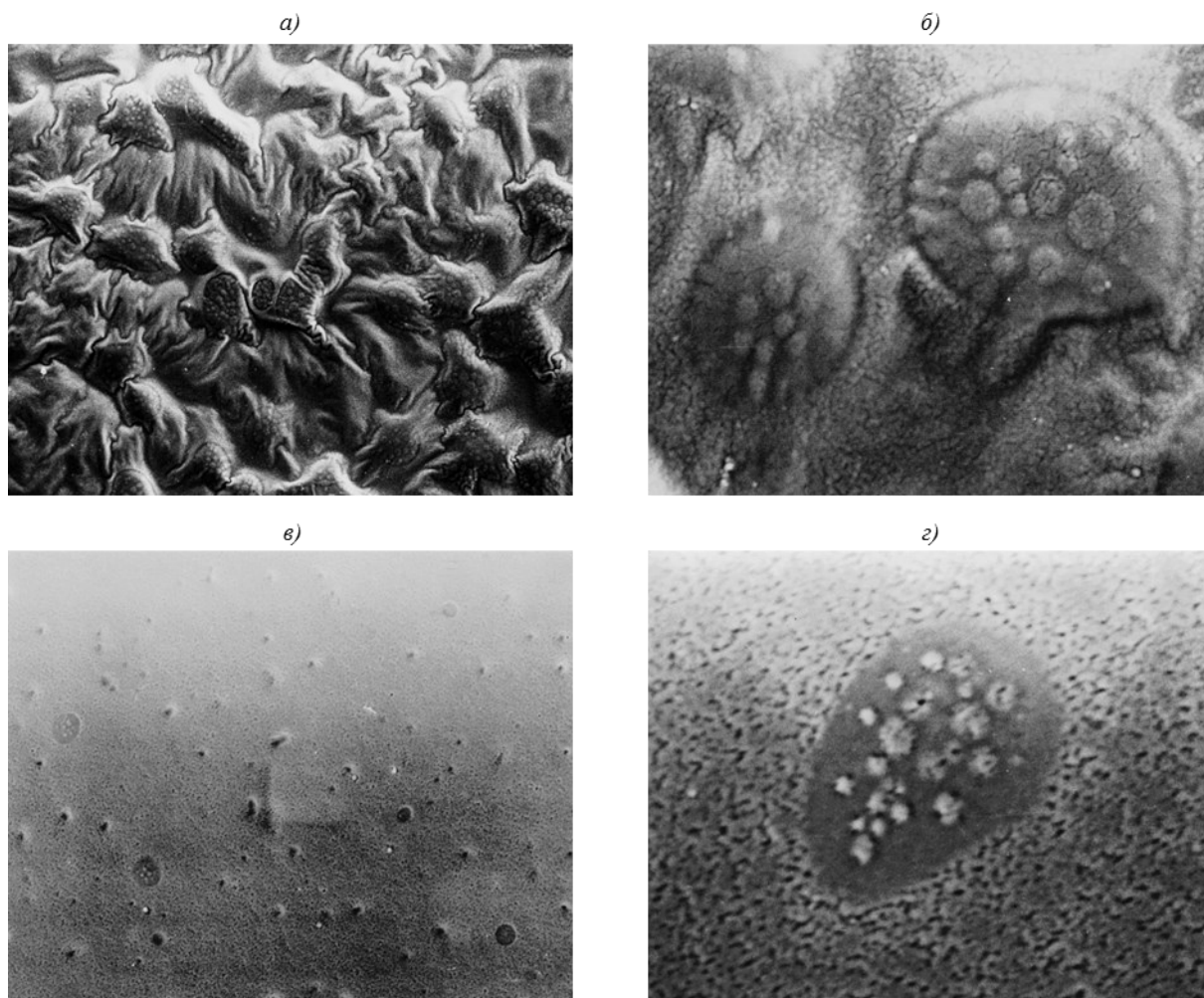


Рис. 3. Фазовая микроструктура (а, в – $\times 2000$; б, г – $\times 10000$) эпоксидной композиции, модифицированной 10% акрилата БМК-5, отвержденной в течение 1 (а, б) и 7 сут (в, г)

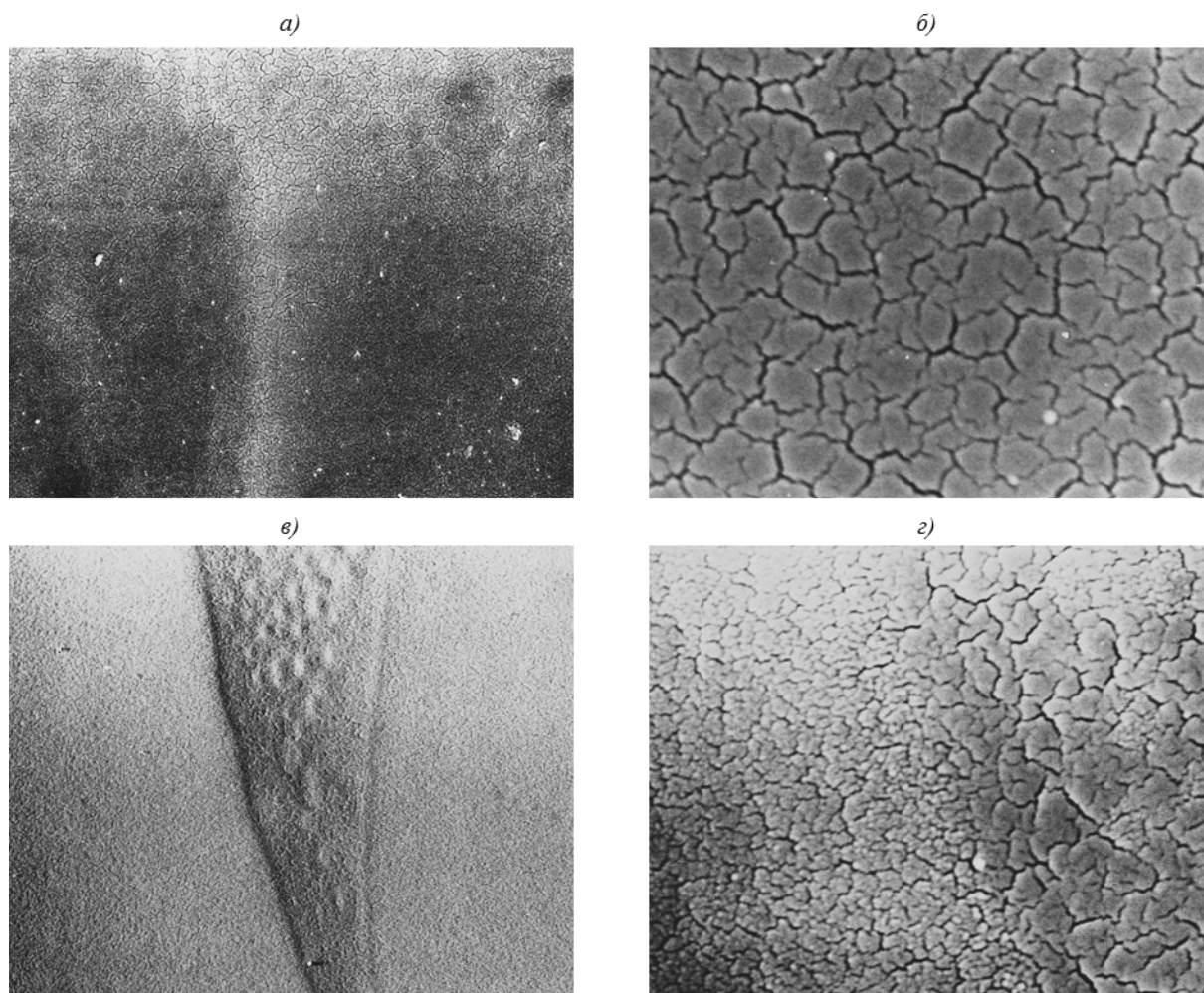


Рис. 4. Фазовая микроструктура (а, в – $\times 2000$; б, г – $\times 10000$) эпоксидной композиции, модифицированной 20% акрилата БМК-5, отвержденной в течение 5 (а, б) и 24 ч (в, г)

размеры агрегатов частиц МДФ увеличились до 200–300 нм.

На рис. 3 приведена структура грунтовочного покрытия на основе эпоксидной композиции, содержащей 10% акрилового сополимера, после 1 и 7 сут отверждения. Структура этого покрытия существенно отличается от структуры предыдущих покрытий и зависит от продолжительности их отверждения (рис. 3, а, б). Так, после 24 ч отверждения структура покрытия претерпевает существенные изменения, которые характеризуются расслоением полимерной системы. Структура покрытия представляет собой двухфазную систему, состоящую из непрерывной среды, в которой распределены «округлые области» другой фазы с размерами от 5 до 7 мкм (рис. 3, б). С увеличением продолжительности отверждения грунтовочного покрытия до 7 сут наблюдается частичное слияние фаз за счет их химического и физического взаимодействия, вследствие протекания вышеуказанных процессов двухфазность структуры

становится слабовыраженной (рис. 3, в, г).

На рис. 4 показана фазовая структура грунтовочного покрытия на основе эпоксидной композиции, содержащей 20% акрилового сополимера, после 5 и 24 ч отверждения. Видно, что после 5 ч отверждения структура покрытия однофазная со слабовыраженным выделением агрегатов частиц МДФ (рис. 4, а, б). С увеличением продолжительности отверждения до 24 ч в грунтовочном покрытии образуется двухфазная структура (рис. 4, в, г), отличающаяся тем, что в этом случае размеры фазовых областей намного больше (от 50 до 100 мкм), а четкая граница раздела между ними отсутствует.

Анализ результатов, полученных при определении адгезионной прочности при отрыве и исследовании фазовой микроструктуры грунтовочных покрытий, позволяет предположить, что адгезионная прочность при отрыве зависит от содержания акрилового сополимера в эпоксидном пленкообразующем. Для обеспечения максимальной адгезионной прочности грунтовочных покрытий на

**Адгезия систем покрытий на основе эпоксидной грунтовки,
модифицированной акриловым сополимером**

Содержание модификатора в полимерной матрице грунтовки, %	Эмаль	Продолжительность отверждения грунтовки, ч	Адгезия покрытий после 7 сут увлажнения (ГОСТ 15140)	
			балл	внешний вид после испытаний
Без модификатора	АС-1115	5–72	2–3	Образование сыпи, отслоение эмали от грунтовки
	УР-1161	5–72	3–4	То же
5	АС-1115	5–72	2	–«–
	УР-1161	5–72	2–4	Образование сыпи, отслоение эмали от грунтовки и грунтовки от подложки
10	АС-1115	5	1	Без изменений
		24	1	То же
		48	1–2	Отслоение эмали от грунтовки
		72	1–2	То же
	УР-1161	5	2	Отслоение эмали от грунтовки
		24	1–2	То же
		48	2–3	–«–
		72	3–4	–«–
20	АС-1115	5–72	3–4	Отслоение грунтовки от металлической поверхности
	УР-1161	5–72	3–4	Появление сыпи, отслоение эмали от грунтовки и грунтовки от подложки

основе эпоксидных пленкообразующих оптимальным содержанием является 10% модификатора (сополимера БМК-5). При таком содержании модификатора образуется двухфазная полимерная система, в которой дисперсная фаза с размерами от 5 до 7 мкм, содержащая активные функциональные группы, способствует повышению адгезионной прочности. Следует также отметить, что образующаяся двухфазная полимерная система неустойчива и с увеличением продолжительности отверждения изменяет свою структуру – наблюдается частичное слияние фаз. Это обстоятельство необходимо учитывать при нанесении различных эмалей в системах покрытий и определении продолжительности отверждения грунтовочного покрытия перед нанесением акриловых и полиуретановых покрытий. В таблице приведены сравнительные результаты определения адгезии систем покрытий на основе эпоксидного пленкообразующего, модифицированного акриловым сополимером, при различной продолжительности отверждения – от 5 до 72 ч. На поверхность грунтовки наносили акриловую (АС-1115) и полиуретановую (УР-1161) эмали в соответствии с нормативно-технической документацией.

Из результатов, приведенных в таблице, а также сопоставления морфологии исследованных грунтовочных покрытий следует, что наибольшей

адгезией в системах покрытий с акриловой и полиуретановой эмалями обладает грунтовочное покрытие, содержащее 10% акрилового сополимера БМК-5, при продолжительности его отверждения от 5 до 24 ч до нанесения эмалей. Однако при увеличении продолжительности отверждения вышеуказанного грунтовочного покрытия до нанесения эмалей в интервале от 48 до 72 ч наблюдается ухудшение адгезии, что связано с изменением фазовой структуры грунтовки вследствие слияния фаз.

Для грунтовочных покрытий без модификатора, а также для грунтовочных покрытий с содержанием модификатора 5%, характеризующихся однофазной структурой во всем временном интервале отверждения покрытий либо слабо выраженной двухфазной структурой, для грунтовочного покрытия, содержащего 20% акрилового сополимера БМК-5, адгезионные свойства систем покрытий ухудшаются.

Выводы

Проведенные исследования показали, что получение грунтовочных покрытий с определенной гетерогенной структурой достигается путем модификации эпоксидного олигомера акриловым сополимером, содержащим в своей структуре карбоксильные группы, которые проявляют ката-

литическую способность по отношению к процессам гидролиза алкоксисилановых групп отвердителя. Стабилизация полученной структуры грунтовочного покрытия в течение необходимого для технологического процесса окраски времени (перекрывание грунтовочного слоя акриловой или

полиуретановой эмалями через 5–24 ч) способствует получению структуры покрытия, обеспечивающей высокую адгезионную прочность в системах покрытий, а также повышение защитных свойств систем лакокрасочных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чеботаревский В.В., Кондрашов Э.К. Технология лакокрасочных покрытий в машиностроении. М.: Машиностроение, 1978. С. 214–220.
2. Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И. Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия. М.: Химия, 1980. 196 с.
3. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь // Наука и жизнь. 2012. №11. С. 16–21.
4. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
5. 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.
6. Лакокрасочные покрытия / В кн.: История авиационного материаловедения: ВИАМ – 75 лет поиска, творчества, открытий; под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука, 2007. С. 152–158.
7. Лакокрасочные покрытия / В кн.: История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди; под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2012. С. 319–329.
8. 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.
9. 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.
10. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.
11. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. №3–4. С. 28–46.
12. Чурсова Л.В., Ким М.А., Панина Н.Н., Швецов Е.П. Наномодифицированное эпоксидное связующее для строительной индустрии // Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 40–47.
13. 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: электрон. науч.-техн. журн. 2013. №8. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.09.2014).
14. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1969. 319 с.
15. Соснина С.А., Кулешова И.Д. Регулирование взаимодействия компонентов в наполненных лакокрасочных композициях // Лакокрасочные материалы и их применение. 2011. №1. С. 60–62.
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. Кузнецова В.А., Деев И.С., Кондрашов Э.К., Кузнецов Г.В. Влияние отвердителей на микроструктуру и свойства модифицированного эпоксидного связующего для топливостойкого покрытия // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №11. С. 38–41.
18. 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.
19. Кузнецова В.А., Деев И.С., Кузнецов Г.В., Кондрашов Э.К. Влияние наполнителя на усталостную прочность и микроструктуру свободных полимерных пленок покрытий при циклическом растяжении // Заводская лаборатория. 2014. №5. С. 35–39.
20. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. Л.: Химия, 1981. 252 с.
21. Воробьев Г.Я. Химическая стойкость полимерных материалов. М.: Химия, 1981. 296 с.
22. Зуев Ю.С. Разрушение полимера под действием агрессивных сред. 2-е изд. М.: Химия, 1972. 232 с.
23. Моисеев Ю.В., Зайков Г.Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М.: Химия, 1979. 288 с.
24. Гусева Р.И. Использование лакокрасочных систем при покраске деталей из полимерных композиционных материалов // Ученые записки. 2010. №111-1 (3). С. 101–107.

-
25. Фабуляк Ф.Г. Молекулярная подвижность полимеров в поверхностных слоях. Киев: Наукова думка, 1983. 144 с.
26. 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.
27. Нефедов Н.И., Семенова Л.В. Нанесение лакокрасочных покрытий методом «сырой по сырому» // Авиационные материалы и технологии. 2013. №4. С. 39–42.
28. Деев И.С., Каблов Е.Н., Кобец Л.П., Чурсова Л.В. Исследование методом сканирующей электронной микроскопии деформации микрофазовой структуры полимерных матриц при механическом нагружении // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №7. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.09.2014). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-6-6.
-