

УДК 620.197.6:667.613

МУЛЬТИПЛЕТНЫЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ α -ПЕРЕХОДЫ ВО ФТОРПОЛИУРЕТАНОВОМ ПОКРЫТИИ ПОСЛЕ КЛИМАТИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ

© 2024 г. Член-корреспондент РАН М. П. Лебедев¹, О. В. Старцев^{1,*}, Т. В. Коваль²,
И. М. Велигодский²

Поступило 15.03.2024 г.
После доработки 19.04.2024 г.
Принято к публикации 24.04.2024 г.

Методом динамического механического анализа исследован релаксационный переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние (α -переходы) фторполиуретанового покрытия, нанесенного на поверхность стеклопластика ВПС-48/7781. Показано, что релаксационный максимум динамического модуля потерь в исходном состоянии является суперпозицией α_1 -, α_2 -, α_3 -переходов, относящихся к переходам из стеклообразного в высокоэластическое состояние эмали ВЭ-69 и эпоксидной грунтовки ЭП-0215. Температура α_1 -перехода, являющаяся температурой стеклования фторполиуретана ВЭ-69, после 3 лет экспозиции уменьшается обратно пропорционально среднегодовой температуре воздуха региона. Температуры α_2 - и α_3 -переходов после натурной экспозиции вследствие доотверждения повысились на 13–15°C и приобрели стабильные значения вне зависимости от климатических условий испытаний.

Ключевые слова: динамический механический анализ, релаксационные переходы, фторполиуретановое покрытие, эпоксидная грунтовка, климатическое старение, температура стеклования, доотверждение, пластификация

DOI: 10.31857/S2686953524030068 EDN: ZIETAP

ВВЕДЕНИЕ

Органические лакокрасочные покрытия (ЛКП) на основе эпоксидных, акриловых, уретановых, кремнийсодержащих, фторполиуретановых и других высокомолекулярных соединений, нанесенные на поверхность полимерных композиционных материалов (ПКМ), замедляют их старение в термовлажностных или открытых климатических условиях [1]. Например, динамический модуль упругости E' полиэфирного стеклопластика (СП), выдержанного в воде при 60°C в течение 180 сут, уменьшается на 67%, а при защите ЛКП — только на 52% [2]. По данным работы [3],

предел прочности при изгибе σ_b СП, защищенного ЛКП, после 270 сут экспонирования в открытых климатических условиях в условиях мягкого дождливого океанического климата (провинция Британская Колумбия, Канада) оказался на 19% выше, чем без использования покрытия. Аналогично данным работы [4], в эпоксидном СП марки ВПС-48/7781 после 3 лет старения в умеренно теплом климате с мягкой зимой (Геленджик, Россия) предел прочности при сжатии σ_c уменьшился на 31%, а при защите фторполиуретановой эмалью — всего на 18%.

Чтобы подобрать состав ЛКП для эффективного препятствия агрессивным климатическим воздействиям на ПКМ, необходимо иметь сведения о закономерностях старения предполагаемых к использованию покрытий. В научной литературе рассмотрены разнообразные calorиметрические, спектрометрические, электрохимические и другие физические методы исследования [5], которые позволяют выявлять механизмы физико-химических превращений в ЛКП под действием температуры, влажности, УФ-компоненты солнечной радиации. Обыч-

¹ Федеральный исследовательский центр
“Якутский научный центр Сибирского отделения
Российской академии наук”, Институт физико-
технических проблем Севера им. В.П. Ларионова
Сибирского отделения Российской академии наук,
677980 Якутск, Россия

² Геленджикский центр климатических испытаний
ВИАМ им. Георгия Владимировича Акимова —
НИЦ “Курчатовский институт”,
353466 Геленджик, Россия

*E-mail: startsev@iptpn.ysn.ru

но такими методами исследуют свойства ЛКП в виде слоев на металлических подложках [6]. Однако наибольший интерес представляют исследования старения полимерных пленок, нанесенных на поверхность ПКМ. Стойкость ЛКП в этом случае будет зависеть не только от внешних воздействий, но и от воздействий со стороны ПКМ.

В тех случаях, когда требуется получить сведения о пластифицирующем действии влаги, изменении температуры стеклования, густоте пространственной сетки, различных проявлениях физического старения, можно использовать метод динамического механического анализа (ДМА), возможности которого, применительно к ЛКП, рассмотрены, например, в [7, 8]. Было показано, что при нанесении слоя полимера на жесткую основу (металлическую пленку) в режимах свободно затухающих крутильных колебаний или вынужденных резонансных изгибных колебаний степень до отверждения поверхностного слоя можно контролировать по температуре стеклования T_g , определяемой по температурному положению максимумов динамических модулей потерь при сдвиге G'' или изгибе E'' и величинам динамических модулей упругости при сдвиге G' или изгибе E' в высокоэластическом состоянии полимерной основы ЛКП. Признаками деструкции полимерного слоя под воздействием ультрафиолетового облучения являются снижение T_g и уменьшение E' при $T > T_g$.

В работе [9] исследовали старение алкидного покрытия, модифицированного силиконом, которое было нанесено на тонкие стальные пластины. Между сталью и покрытием помещался защитный слой, состоящий из эпоксидной смолы и сополимера винилхлорида и винилацетата с добавкой пластификаторов. Образцы стали с этим комбинированным покрытием выдерживались в течение 4 лет в открытых условиях трех климатических зон, а также испытывались в течение 6 месяцев на воздействие температуры, влаги, УФ-облучения по стандартам ISO 9227, ASTM D5894. Методом динамического механического анализа в ЛКП обнаружено увеличение T_g от 68 до 83°C, которое сопровождалось увеличением микротвердости от 40 до 250 МПа из-за миграции пластификатора и уменьшения содержания карбонильных групп (согласно данным инфракрасной спектроскопии). После микроатомного удаления

верхнего слоя покрытия определено увеличение T_g от 120 до 160°C в эпоксидной подложке, связанное с уменьшением содержания групп $C=O$.

Плотность сшивки ν в пленке ЛКП определяется по формуле:

$$\nu = \frac{E'}{3RT},$$

где E' — динамический модуль упругости, измеренный в высокоэластическом состоянии методом ДМА при $T > T_g$, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура. По данным работы [10], возрастание температуры стеклования сопровождалось увеличением плотности сшивки.

В научной литературе не найдено сведений об исследованиях методами ДМА климатического старения ЛКП, нанесенных на пластины ПКМ. Исследователи не используют эту возможность, предполагая, что вклад низкомолекулярного полимерного слоя в вязкоупругие свойства ПКМ будет несущественным, так как толщина ЛКП не превышает 1–5% от толщины пластин композитов, а их модули упругости более чем на порядок ниже соответствующих модулей упругости ПКМ в широком интервале температур. Однако чувствительность метода ДМА к присутствию тонкой пленки на поверхности ПКМ оказалась достаточно высокой. В работе [11] было показано, что релаксационные температурные переходы тонких слоев терморегулирующего покрытия ТР-СО-2 и эпоксидного клея ВК-9 на поверхности углепластика КМУ-4л успешно обнаруживаются методом ДМА, и на основании этих данных можно получить сведения о старении ЛКП на поверхности ПКМ в условиях открытого космоса.

Таким образом, можно ожидать, что методы ДМА обладают достаточной чувствительностью, чтобы с их помощью фиксировать температурные переходы для исследования климатического старения тонких слоев ЛКП на поверхности ПКМ. Поэтому целью настоящей работы является исследование состояния фторполиуретанового покрытия и эпоксидной грунтовки, нанесенных на стеклопластик, методом динамического механического анализа после проведения натурной экспозиции в течение трех лет в различных климатических зонах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований были приготовлены пластины стеклопластика марки ВПС-48/7781 (НИЦ “Курчатовский институт” — ВИАМ, Россия) толщиной 2.5 ± 0.2 мм на основе связующего ВСЭ-1212 (НИЦ “Курчатовский институт” — ВИАМ, Россия) [12]. На поверхность этих пластин наносили систему покрытий, состоящую из эпоксидной грунтовки ЭП-0215 (НИЦ “Курчатовский институт” — ВИАМ, Россия) толщиной 20 мкм и поверх нее фторполиуретановой эмали ВЭ-69 (НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ, Россия) общей толщиной 45 ± 5 мкм. Приготовленные образцы экспонировались в течение 3 лет в климатических условиях различных городов Российской Федерации (Якутск, Дальние Зеленцы, Владивосток, Звенигород, Москва, Сочи, Геленджик [13]).

По данным [14], эмаль ВЭ-69 и грунт ЭП-0215 чувствительны к действию влаги. Они способны сорбировать до 1.5–2 мас. % H_2O . Поэтому после снятия с экспозиции пластины стеклопластика были разрезаны на образцы размером $50 \times 10 \times 2$ мм и просушены при $60^\circ C$ до постоянной массы. Изменение массы образцов контролировали с точностью до 0.1 мг взвешиванием на аналитических весах. Аналогичные испытания были проведены для контрольного образца стеклопластика марки ВПС-48/7781 с покрытием ЭП-0215/ВЭ-69, который не подвергался климатическому воздействию.

Измерения динамического модуля упругости E' и динамического модуля потерь E'' были проведены на частоте изгибных колебаний 1 Гц со скоростью нагрева $2^\circ C \text{ мин}^{-1}$ в интервале температур от 20 до $230^\circ C$ при помощи термоанализатора DMA 242D. Для повышения достоверности результатов исследовали по 5 параллельных образцов из каждой климатической зоны после испытаний в каждом климатическом регионе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Определение чувствительности метода динамического механического анализа к тонким органическим покрытиям проводили на контрольном (исходном) образце стеклопластика марки ВПС-48/7781 с ЛКП.

На рис. 1 показаны температурные зависимости E' и E'' исходных образцов стеклопластика ВПС-48/7781, на котором отсутствовало ЛКП.

Предположение о чувствительности метода ДМА к присутствию ЛКП на поверхности стеклопластика полностью оправдалось. На рис. 1 отчетливо видны участки снижения значения E' от 1600 до 300 МПа (кривая 1) и релаксационного максимума (кривая 2) в интервале температур от 150 до $210^\circ C$, что соответствует α_m -переходу из стеклообразного в высокоэластическое состояние эпоксидной матрицы стеклопластика ВПС-48/778. Такой характер температурной зависимости динамических модулей упругости и потерь полностью соответствует известным закономерностям для ПКМ на основе термореактивных матриц.

Если поверхность ВПС-48/7781 покрыта грунтовкой и эмалью, то в исходном состоянии при нагревании кроме α_m -перехода в эпоксидной матрице обнаруживается еще α_c -переход, которому соответствуют участок падения значения E' (рис. 2, кривая 1) в области температур от 60 до $100^\circ C$ и широкий пик E'' с вершиной при $80^\circ C$ (рис. 2, кривая 2), является переходом из

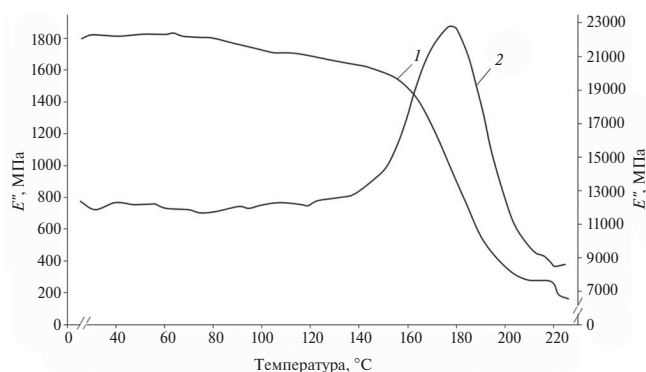


Рис. 1. Температурные зависимости E' (1) и E'' (2) образцов стеклопластика ВПС-48/7781 в исходном состоянии, с поверхности которых удалены покрытие ВЭ-69 и грунтовка ЭП-0215.

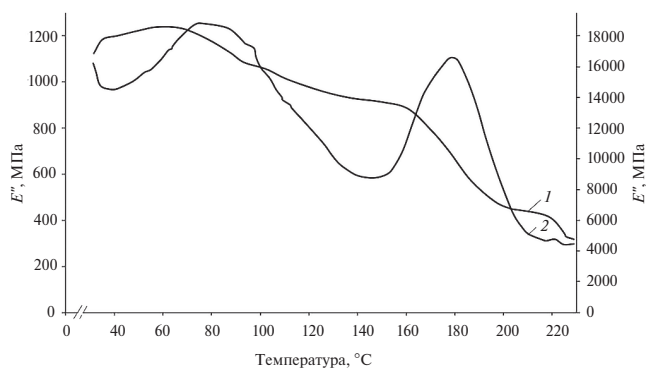


Рис. 2. Температурные зависимости E' (1) и E'' (2) образцов стеклопластика ВПС-48/7781 с покрытием ВЭ-69 и грунтовкой ЭП-0215 до экспозиции.

стеклообразного в высокоэластическое состояние системы грунт–эмаль.

Чувствительность метода ДМА к присутствию тонких слоев покрытия на поверхности стеклопластика оказалась настолько высокой, что удалось обнаружить даже вклад эпоксидной грунтовки в температурное положение и форму релаксационного α_c -перехода. Для этого с поверхности стеклопластика аккуратным шлифованием был удален слой покрытия ВЭ-69, но сохранен слой грунтовки ЭП-0215. После этого были выполнены ДМА-измерения, результат которых представлен на рис. 3.

Установлено, что даже при толщине слоя грунтовки 20 мкм также фиксируется α_c -переход в виде участка резкого снижения значений E' в области температур от 60 до 140°C и двойного максимума кривой E'' при температурах 75 и 120°C [15].

Аналогичный α_c -переход при 69°C был выявлен по максимуму значения E'' при исследовании углепластика КМКУ-2м.120 с фторэпоксидным покрытием ВЭ-46, экспонированном 8 лет в умеренно теплом климате с мягкой зимой (Геленджик).

Таким образом, с помощью метода ДМА можно не только исследовать влияние климатического воздействия на физико-химические превращения в эпоксидной матрице стеклопластика, но и оценить состояние характеристик защитного покрытия этого стеклопластика.

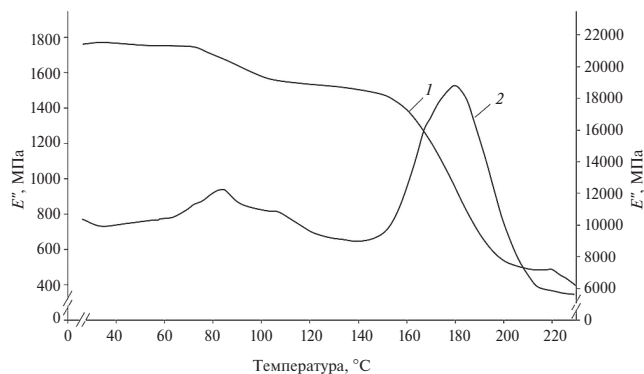


Рис. 3. Температурные зависимости E' (1) и E'' (2) высушенных образцов стеклопластика ВПС-48/7781 до экспозиции, с поверхности которых удалено покрытие ВЭ-69, но сохранен слой грунтовки ЭП-0215.

При выдержке полимеров и ПКМ на открытых атмосферных стендах процессы деструкции, доотверждения, структурной релаксации вызывают необратимые изменения различных механических и физических свойств [3, 4, 11]. Для гидрофильных систем необходимо учитывать обратимое пластифицирующее воздействие сорбированной влаги, которое может существенно повлиять на свойства полимеров [16].

Стеклопластик ВПС-48/7781 оказался умеренно гидрофильным материалом, в котором за 3 года экспозиции в различных климатических зонах накопилось 0.5 ± 0.05 мас. % H_2O . Десорбция влаги происходит достаточно медленно. Это иллюстрируется примером для образцов ВПС-48/7781 с грунтом ЭП-0215 и эмалью ВЭ-69, экспонированных в течение 3 лет во Владивостоке (рис. 4). Для полной десорбции влаги потребовалось около 60 сут.

При сушке углепластика КМКУ-2м.120 с грунтом ЭП-0104 и эмалью ВЭ-46, экспонированного 8 лет в умеренно теплом климате с мягкой зимой (Геленджик), выяснилось, что для полного удаления влаги при температуре 60°C требуется около 30 сут (табл. 1). По мере десорбции влаги в количестве от 0 до 0.49 мас. % температура стеклования T_g ЛКП повысилась с 69 до 84°C. На фторэпоксидное покрытие влага оказывает обратимое пластифицирующее воздействие, в результате которого T_g эмали после сушки исследуемого образца возрастает на 15°C.

Система ЭП-0215/ВЭ-69, защищающая стеклопластик ВПС-48/7781, также подвержена обратимому пластифицирующему воздействию влаги. До экспозиции в результате сушки из объ-

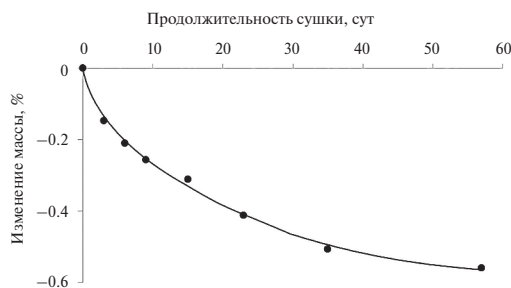


Рис. 4. Зависимость количества десорбированной влаги от продолжительности сушки при температуре 60°C из образца стеклопластика ВПС-48/7781 с грунтовкой ЭП-0215 и покрытием ВЭ-69, экспонированного в течение 3 лет во Владивостоке.

Таблица 1. Влияние продолжительности сушки при 60°C на потерю массы и температуру стеклования системы покрытия ЭП-0104/ВЭ-46 на углепластике КМКУ-2м.120 после 8 лет экспозиции в умеренно теплом климате (Геленджик)

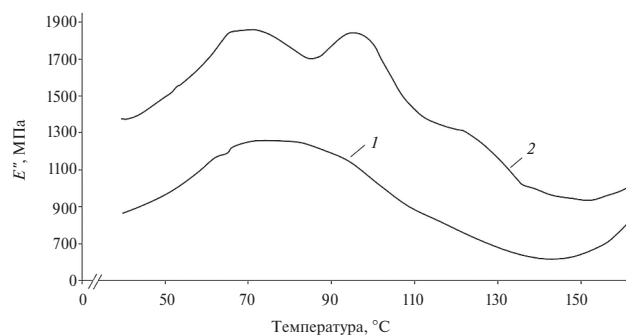
Время сушки, сут	0	3	6	9	12	15	18	21	24
Потеря массы, мас. %	0	0.23	0.30	0.35	0.43	0.45	0.45	0.47	0.49
Температура стеклования T_g , °C	69.0	71.3	72.2	76.2	80.3	84.0	84.2	84.4	84.2

Таблица 2. Влияние условий климатических испытаний на температуры переходов α_{c1} , α_{c2} , α_{c3} покрытия системы ЭП-0215/ВЭ-69 после 3 лет экспонирования

Место экспозиции	Среднегодовая температура, °C	Доза суммарной солнечной радиации, ГДж м ⁻²	Температура переходов покрытия после сушки образцов, °C		
			α_{c1}	α_{c2}	α_{c3}
Исходное состояние	—	0	76.0	85.0	110.0
Якутск	−7.5	3.52	74.3	99.7	122.9
Дальние Зеленцы	1.9	2.52	71.4	98.5	122.3
Владивосток	5.2	3.25	70.5	98.8	123.3
Звенигород	5.6	4.34	71.0	98.2	122.1
Москва	7.9	4.34	69.6	98.7	123.3
Сочи	14.9	5.11	66.0	100.7	122.8
Геленджик	15.5	4.87	65.0	101.1	123.3

ема образца было удалено 0.3 мас. % H_2O . При этом T_g покрытия, соответствующая температуре α_c -перехода (рис. 2), повысилась на $10 \pm 5^\circ C$, по сравнению с температурой стеклования покрытия до сушки образца.

Для выявления необратимых эффектов старения системы ЭП-0215/ВЭ-69 на поверхности стеклопластика сравнивались температурные зависимости E'' в области α_c -перехода без предварительного кондиционирования (рис. 5, кривая 1) и после сушки при 60°C до постоянной массы образцов (кривая 2). Пример такого

**Рис. 5.** Температурные зависимости E'' стеклопластика ВПС-48/7781 с покрытием грунтом ЭП-0215 и эмалью ВЭ-69 после 3 лет экспозиции во Владивостоке без предварительного кондиционирования (1) и после сушки при 60°C до полной стабилизации массы образцов (2).

сопоставления для стеклопластика ВПС-48/7781 с покрытием после 3 лет климатических испытаний во Владивостоке показан на рис. 5.

Оказалось, что широкий пик значения E'' системы ЭП-0215/ВЭ-69 в области $73 \pm 5^\circ C$ (рис. 5, кривая 1), определенный для образца без предварительного кондиционирования, после сушки разделился на три релаксационных максимума (рис. 5, кривая 2), то есть, α_c -переход приобрел мультиплетный характер с температурами переходов $\alpha_{c1} = 70.5^\circ C$, $\alpha_{c2} = 98.8^\circ C$, $\alpha_{c3} = 123.3^\circ C$. Подобная мультиплетность α_c -перехода характерна как для контрольного образца, так и для образцов после 3 лет экспозиции во всех климатических зонах. Значения температур переходов α_{c1} , α_{c2} , α_{c3} представлены в табл. 2. Среднеквадратичные отклонения полученных значений, определенных по результатам измерений 5 параллельных образцов для каждого изученного варианта, не превышают $1.2^\circ C$.

В зависимости от климатических условий температура перехода α_{c1} отличается на $11^\circ C$ после выдержки испытуемых образцов в умеренно теплом климате с мягкой зимой (Геленджик) в сравнении с исходным образцом. Незначительное снижение температуры

стеклования на 1.7°C происходит после экспозиции в резко континентальном климате (Якутск). Температура перехода α_{c1} , являющаяся температурой стеклования фторполиуретана ВЭ-69, после 3 лет экспозиции уменьшается обратно пропорционально среднегодовой температуре воздуха региона (табл. 2). Доза суммарной солнечной радиации за время экспонирования также влияет на изменение температуры перехода α_{c1} , но пропорциональной зависимости T_g от дозы не наблюдается. Причины снижения T_g фторполиуретановой эмали ВЭ-69, по-видимому, обусловлены термически активируемыми фотодеструкционными процессами и требуют дополнительных исследований.

Переходы α_{c2} и α_{c3} , как видно из рис. 3, обусловлены размораживанием сегментальной подвижности макромолекул грунтовки в микрофазах эпоксидной смолы и аминного отвердителя. Температуры этих переходов после натурной экспозиции повысились на 13–15°C и приобрели стабильные значения $\alpha_{c2} = 99 \pm 1^\circ\text{C}$, $\alpha_{c3} = 122.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$ вне зависимости от климатической зоны. По аналогии с результатами работы [11] можно утверждать, что в результате совместного воздействия температуры, влаги и солнечного облучения происходит доотверждение полимерной основы эпоксидной грунтовки ЭП-0215.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что метод ДМА является достаточно чувствительным и перспективен для исследования климатического старения лакокрасочных покрытий, защищающих полимерные композиционные материалы. Было найдено, что температурные переходы, характеризующие переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние фторполиуретанового покрытия и эпоксидной грунтовки, чувствительны к присутствию влаги в объеме стеклопластика. Для получения достоверной информации о процессах деструкции и доотверждения в ЛКП и грунтовке, вызванных климатическими воздействиями, важно выполнять динамические механические измерения системы стеклопластик–грунтовка–эмаль после полной десорбции влаги из объема образцов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Климатические испытания” НИЦ “Курчатовский институт” – ВИАМ.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления “Развитие методов климатических испытаний и инструментальных методов исследования” Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецова В.А., Емельянов В.В., Марченко С.А., Коврижкина Н.А. // Труды ВИАМ. 2023. № 10(128). С. 119–131.
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2023-0-10-119-131>
2. Rao P.S. Husain M.M. // Int. J. Eng. Technol. 2014. № 2. P. 37–42.
<http://dx.doi.org/10.14741/ijcet/spl.2.2014.08>
3. Heinrick M., Crawford B., Milani A.S. // MOJ Poly Sci. 2017. V. 1. P. 18–24.
<https://doi.org/10.15406/mojps.2017.01.00004>
4. Велигодский И.М., Коваль Т.В., Курносоев А.О., Махоньков П.С. // Труды ВИАМ. 2022. № 11(117). С. 134–148.
<http://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2022-0-11-134-148>
5. Zhang T., Zhang T., He Y., Wang Y., Bi Y. // Chinese J. Aeronaut. 2023. V. 36. P. 1–35.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cja.2022.12.003>
6. Menard R.P., Menard N. Dynamic mechanical analysis. 3rd Edn. London, CRC Press, 2020. 280 p.
7. Skrovanik D.J., Schöff C.K. // Prog. Org. Coat. 1988. V. 16. P. 135–163.
[http://dx.doi.org/10.1016/0033-0655\(88\)80011-6](http://dx.doi.org/10.1016/0033-0655(88)80011-6)
8. Johnson B.W., McIntyre R. // Prog. Org. Coat. 1996. V. 27. P. 95–106.
[http://dx.doi.org/10.1016/0300-9440\(94\)00525-7](http://dx.doi.org/10.1016/0300-9440(94)00525-7)
9. Perrin F.X., Merlatti C., Aragon E., Margailan A. // Prog. Org. Coat. 2009. V. 64. P. 466–473.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.08.015>
10. Osterhold M., Glöckner P. // Prog. Org. Coat. 2001. V. 41. P. 177–182.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0300-9440\(01\)00152-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0300-9440(01)00152-7)
11. Старцев О.В., Махоньков А.Ю., Деев И.С., Нукишин Е.Ф. // Вопросы материаловедения. 2013. № 4 (76). С. 69–76.
12. Куцевич К.Е., Дементьева Л.А., Лукина Н.Ф., Тюменева Т.Ю. // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 379–387.
<http://dx.doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-S-379-387>

13. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Лантев А.Б. Старение полимерных композиционных материалов. М.: ВИАМ, 2023. с. 536.
14. Семенова Л.В., Нефедов Н.И., Белова М.В., Лантев А.Б. // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 4 (49). С. 56–61.
<http://dx.doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-4-56-61>
15. Коваль Т.В., Старцев О.В., Велигодский И.М., Двирная Е.В. Исследование климатического старения лакокрасочных материалов методом динамического механического анализа. В Сборнике докладов VIII Всероссийской научно-технической конференции “Климат-23: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы”. Москва, 29 сентября 2023 г. С. 113–122.
16. Славин А.В., Старцев О.В. // Труды ВИАМ. 2018. № 9(69). С. 71–82.
<http://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-9-71-82>

MULTIPLERELAXATION TRANSITIONS IN FLUORURETHANE COATING AFTER CLIMATE AGING

Corresponding Member of the RAS V. P. Lebedev^a, O. V. Startsev^{a, #}, T. V. Koval^b, I. M. Veligodsky^b

^a*Federal Research Centre «The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences»,
V. P. Larionov Institute of Physical-Technical Problems of the North of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
677980 Yakutsk, Russian Federation*

^b*All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials of the National Research Center “Kurchatov Institute”,
105005 Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: startsev@iptpn.ysn.ru*

The relaxation transition from a glassy to a highly elastic state (α -transition) of a fluoropolyurethane coating deposited on the surface of VPS-48/778 glass fiber reinforced plastic was studied using the method of dynamic mechanical analysis. It is shown that the relaxation maximum of the dynamic loss modulus in the initial state is a superposition of α_1 -, α_2 -, α_3 -transitions, corresponding, respectively, to transitions from the glassy to highly elastic state of VE-69 enamel and EP-0215 epoxy primer. The transition temperature α_1 , which is the glass transition temperature of fluoropolyurethane VE-69, after 3 years of exposure decreases in proportion to the average annual air temperature of the region. The transition temperatures α_2 and α_3 after full-scale exposure due to post-curing increased by 13–15°C and acquired stable values $\alpha_2 = 99 \pm 1^\circ\text{C}$, $\alpha_3 = 122.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$, regardless of the climatic conditions of the tests.

Keywords: fluoropolyurethane coating, epoxy primer, climatic aging, dynamic mechanical analysis, glass transition temperature, post-curing, plasticization