

Исследование структуры толстоплёночных покрытий на основе полиуретана

Потекаев А.И.¹, Малиновская Т.Д.², Мелентьев С.В.^{2,†}

¹Сибирский физико-технический институт имени академика В.Д. Кузнецова Томского государственного университета, пл. Новособорная 1, 634050 Томск

²Томский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная 2, 634003 Томск

[†]sergey.melentev.88@mail.ru

Study of the structure thick-film coverings on basis polyurethane

A.I. Potekaev¹, T.D. Malinovskaya², S.V. Melentyev²

¹Siberian physico-technical institute named after V.D. Kuznetsova Tomsk state university, Novosobornaya sq 1, 634050 Tomsk

² Tomsk state university of architecture and building, Solyanaya sq. 2, 634003 Tomsk

Впервые исследована структура толстоплёночных полиуретановых покрытий, в том числе наполненных электропроводящими частицами углерода, которые могут быть использованы в качестве тепловыделяющих в конструкциях электронагревателей. Установлено влияние термообработки и дисперсных углеродных наполнителей на процессы структурирования полиуретановых покрытий.

Ключевые слова: полиуретановый лак, графит.

First we study the structure of thick polyurethane new coatings, including electroconductive schimi filled with carbon particles, which can be used as fuel in the construction Electric heating-ers. The effect of heat treatment and dispersion of carbon fillers on the structuring processes of polyurethane coatings.

Keywords: polyurethane varnish, graphite.

1. Введение

Толстоленочные полиуретановые покрытия (ТПП) применяются для нанесения на металлические, деревянные, полимерные и бетонные основания в качестве защитных, декоративных, износо- и химстойких покрытий. Они характеризуются быстрой сушкой, атмосферо-, водо-, абразиво-, морозо- и термостойкостью, обладают превосходной адгезией к различным подложкам. Нами предложено использовать такие покрытия, наполненные электропроводящими частицами углерода, в качестве тепловыделяющих в конструкциях электронагревателей [1]. В работе [2] описана технология изготовления тепловыделяющего композиционного покрытия на металлической поверхности термоопалубки с использованием в качестве связующих двухкомпонентных полиуретановых лаков марок GLOSS и Kontracid D3010, широко представленных на российском рынке. Так как рабочие температуры таких покрытий в процессе эксплуатации достигают 80 °С, необходимо, чтобы они были термостабильны. В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение структуры полиуретанового

связующего и влияние на нее углеродных наполнителей и термической обработки (ТО). В качестве токопроводящего наполнителя были использованы частицы сажи К-163, графита ГЭ-3 и коллоидного графита С-1.

2. Результаты и их обсуждение

Для выяснения влияния ТО на процессы структурирования ТПП толщиной 300 мкм на приборе синхронного ТГ-ДТА/ДСК термического и масс-спектрометрического анализа STA 409 PC были записаны ДСК-ТГ кривые образцов после процесса отверждения, предлагаемого в технических условиях для лаков GLOSS и Kontracid D3010 (7 суток при 23 °С на воздухе), а также после термообработок до 120 °С (рис. 1, 2, 3, 4). Из анализа ДСК-ТГ кривых следует, что декомпозиция полиуретановых покрытий начинается с температуры 170 °С и усиливается после 200 °С. Согласно масс-спектрометрическим данным декомпозиция приводит к образованию первичного амина, олефина и диоксида углерода из-за разрушения полимерных цепей и последующих вторичных реакций. При этом для покрытий, высушенных при

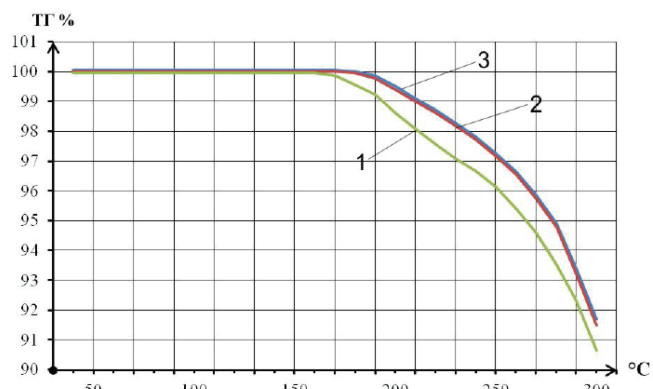


Рис. 1. ТГ кривые отверждённых полиуретановых связующих GLOSS: 1 - без ТО; 2 - после ТО при 100 °С 1 час; 3 - после ТО при 120 °С 2 часа.

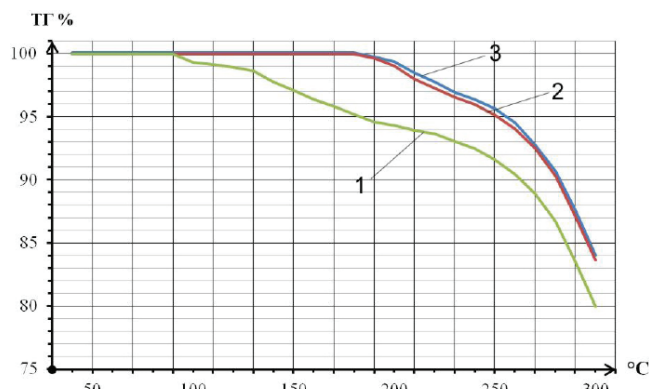


Рис. 2. ТГ кривые отверждённых полиуретановых связующих Kontracid D3010: 1 - ТО; 2 - после ТО при 100 °С 1 час; 3 - после ТО при 120 °С 2 часа.

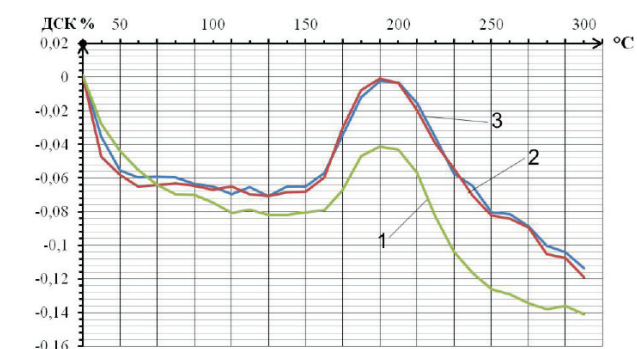


Рис. 3. ДСК кривые отверждённых полиуретановых связующих GLOSS: 1 - без ТО; 2 - после ТО при 100 °С 1 час; 3 - после ТО при 120 °С 2 часа.

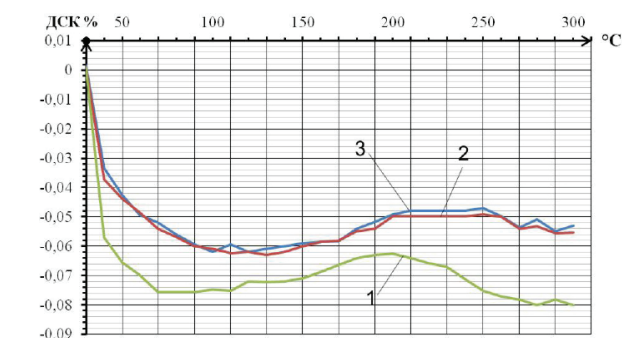


Рис. 4. ДСК кривые отверждённых полиуретановых связующих Kontracid D3010: 1 - без ТО; 2 - после ТО при 100 °С 1 час; 3 - после ТО при 120 °С 2 часа.

комнатной температуре, потеря массы начинается при более низких температурах, например для Kontracid D3010 – при 100 °С. Наличие эндотермических пиков в районе 80 °С связывают с разрушением водородных связей уретан – гибкий блок, а в районе 150 °С - уретан – уретановых водородных связей [3]. Однако, наличие широкого экзотермического пика с максимумом при 193 °С на ДСК кривой для лака GLOSS свидетельствует об образовании новых связей с участием изоцианатных групп, вероятно из - за наличия в этом лаке непрореагировавших изоцианатных групп, присутствовавших в избытке в рецептуре лака. Об этом свидетельствуют ИК спектры пропускания (рис. 5, 6), снятые на приборе «ИК - Фурье спектрометр Tensor 2», после процесса отверждения, предлагаемого в технических условиях

для лаков GLOSS и Kontracid D3010, а также после термообработок до 120 °С.

Из ИК спектров следует, что после сушки при 23 °С наблюдаются характеристические полосы поглощения изоцианатных групп на длине волны 2280 см⁻¹, а также - полосы поглощения на длинах волн 3350 см⁻¹ (νNH), 1240 см⁻¹ (δCH), 1540 см⁻¹ (δNH), 1720 см⁻¹ (νC=O), характерные для NH – уретановой группы [3]. Присутствие этих групп согласуется с результатами ЯМР, полученных нами при определении составов используемых лаков. Было установлено, что в лаке Kontracid D3010 в качестве предполимера используются алкидные олигомеры, а в качестве отвердителя - полиизоцианатбиурет. В лаке GLOSS предполимером является изофоронилдиизоцианат, а алкидные олигомеры служат - отвердителем. Поэтому для лака Kontracid D3010 пики поглощения изоцианатных групп

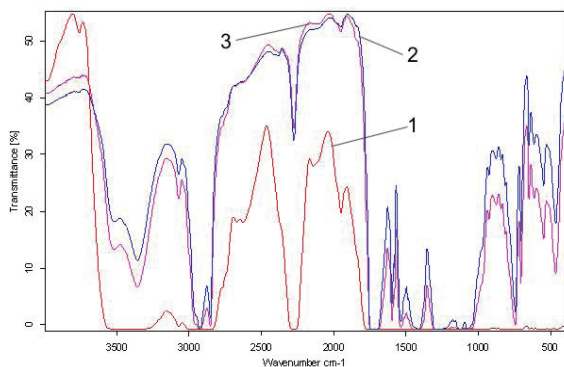


Рис. 5. ИК спектры отверждённых полиуретановых связующих GLOSS: 1 - без ТО; 2 - после ТО при 100 °С 1 час; 3 - после ТО при 120 °С 2 часа.

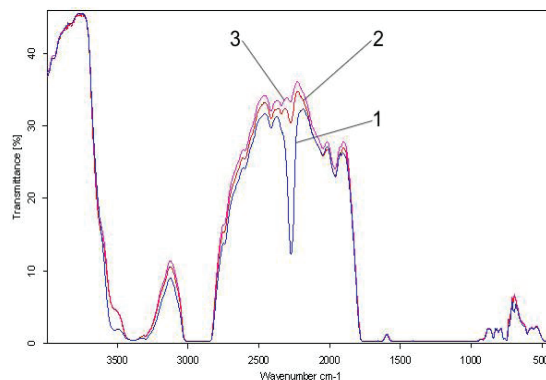


Рис. 6. ИК спектры отверждённых полиуретановых связующих Kontracid D3010: 1 - без ТО; 2 - после ТО при 100 °С 1 час; 3 - после ТО при 120 °С 2 часа.

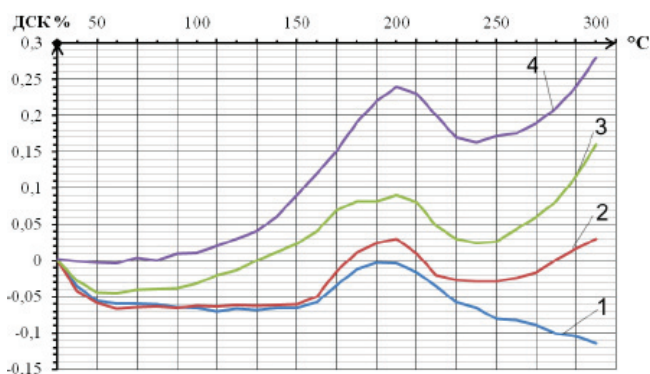


Рис. 7. ДСК кривые отверждённого ТПП: GLOSS (1) с наполнителями ГЭ-3 (2); С-1 (3); К-163 (4).

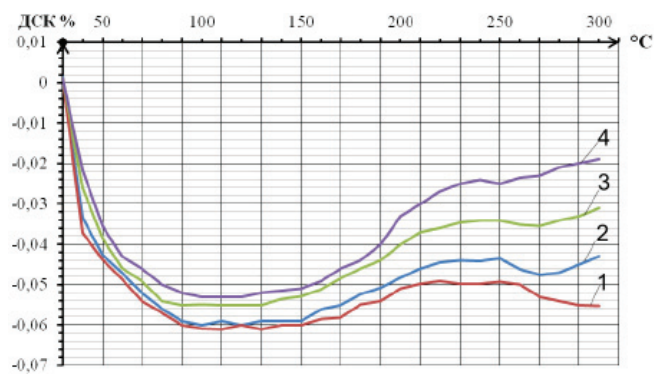


Рис. 8. ДСК кривые отверждённого ТПП: Kontracid D3010 (1) с наполнителями ГЭ-3 (2); С-1 (3); К-163 (4).

на ИК спектрах менее интенсивны. Наличие NH – уретановой группы связано с тем, что плёнообразование при применении двухкомпонентных лаков осуществляется в результате взаимодействия гидроксильных и изоцианатных групп компонентов с образованием поперечных уретановых связей. При ТО полоса поглощения изоцианатных групп на длине волны 2280 см^{-1} уменьшается при увеличении температуры по мере того как эти группы блокируются в процессе образования полиуретана. При этом для лака GLOSS даже после ТО при 120 °C эта полоса остаётся, что свидетельствует о непрореагировавших изоцианатных группах, вероятно присутствовавших в избытке в рецептуре лака. Для лака Kontracid D3010 при ТО 120 °C эта полоса практически исчезает. Таким образом, при сравнении ИК спектров лаков GLOSS и Kontracid D3010 можно утверждать, что наиболее полная реакция между гидроксильными и изоцианатными группами осуществляется в условиях ТО при 120 °C и для лака Kontracid D3010 и, следовательно, можно ожидать, что ТПП, изготовленное на основе этого лака при отверждении при температуре 120 °C , будет являться более термостабильным в условиях эксплуатации при повышенных температурах. Что касается влияния углеродных наполнителей на структуру ТПП, то, согласно литературным данным [4], образование химической связи полимеров с поверхностью углеродных наполнителей приводит к повышению плотности пространственной сетки полимера и увеличению его термостабильности. Наши исследования согласуются с этим утверждением.

На рис. 7 и 8 представлены ДСК кривые образцов с ТПП, после процесса отверждения связующего GLOSS и Kontracid D3010 с наполнителями при 23 °C 24 часа и термообработки 1 час при 100 °C . Из анализа этих кривых следует, что при введении наполнителей наблюдается увеличение экзотермического пика с максимумом при 193 °C , что, вероятно, связано с образованием вторичных связей с участием изоцианатных групп. Как следует из литературных данных [4], протекание такой реакции сопровождается выделением H_2O и CO_2 , что подтверждается данными проведённого нами масс-спектрометрического анализа. Возможность образования новых связей с участием изоцианатных групп может быть связана с существованием в ТПП непрореагировавших изоцианатных групп (рис 5, 6). Наиболее сильное влияние на величину экзоэффекта оказывает самый мелкодис-

персный наполнитель – сажа К - 163. Согласно данным рентгенофазового микроскопического анализа размер частиц, введённых в связующее диспергированием в шаровой мельнице, для сажи составляет 25 нм , коллоидно - графитового препарата С - 1 – 61 нм и графита ГЭ - 3 – 86 нм . При этом введение сажи приводит к заметному увеличению степени кристаллизации полиуретана (с 2% для полиуретана без наполнителей до 37% при увеличении времени диспергирования в нём сажи до 3 часов). Следовательно, чем меньше размер углеродных частиц, введённых в связующее, тем больше в нём формируется химических поперечных связей между макромолекулами.

Заключение

Проведённые исследования структуры толстоплёночных покрытий на основе полиуретана позволили определить условия термообработки, при которых осуществляется её стабилизация. Было установлено влияние углеродных наполнителей на структуру полиуретанового связующего. Полученные результаты согласуются с литературными данными о повышении густоты пространственной сетки полимера и увеличении его термостабильности при введении углеродных наполнителей.

Литература

1. T.D. Malinovskaya, A.V. Rubanov, S.V. Melentyev, A.Y. Sarykov, RF Patent No. 98351, Byull. Izobret., 13 (2010) (in Russian) [Малиновская Т.Д. Мелентьев С.В. Рубанов А.В. Сарыков А.Ю. Пат. РФ №93851. Бюл. опубл., 13 (2010)].
2. T.D. Malinovskaya, A.V. Rubanov, V.M. Kalygina, S.V. Melentyev. Vestnik TSUAB. 1, 150 (2010) (in Russian) [Малиновская Т.Д., Рубанов А.В., Калыгина В.М., Мелентьев С.В. Вестник ТГАСУ. 1, 150 (2010)].
3. F.A. Shutova. Composite material on basis polyurethane. Moscow: Chemistry. 1982. p 240. (in Russian) [Шутова Ф.А. Композиционные материалы на основе полиуретанов. – М.: Химия, 1982. 240 с.]
4. M.T. Bryk. Degradation of filled polymers. Moscow: Chemistry. 1996. p 256. (in Russian) [Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров. – М.: Химия, 1996. 256 с.]