

УДК 535.347, 525.035

Т.Д. МАЛИНОВСКАЯ, В.А. ВЛАСОВ**, Г.Г. ВОЛОКИТИН**, С.В. МЕЛЕНТЬЕВ*****ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ КОМПОЗИЦИОННОГО РЕЗИСТИВНОГО МАТЕРИАЛА С НАНОРАЗМЕРНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ¹**

Проведены исследования термостабильности резистивных материалов на основе полиуретана, которые могут быть использованы в качестве тепловыделяющих в конструкциях нагревательных элементов термоактивных опалубок. Использование полиуретана в качестве связующего обеспечивает прочный контакт молекул полимера с наноразмерными углеродными наполнителями и их равномерное распределение в композиционном материале. Установлено влияние термообработки и дисперсных наполнителей на стабильность электрофизических и теплофизических свойств углероднаполненных полиуретановых покрытий.

Ключевые слова: композиционный материал, полиуретановый лак, технический углерод, графит.

Введение

Одной из важнейших проблем в практике современного строительства является недобор проектной прочности бетона при возведении монолитных конструкций в зимних условиях. Эффективным решением этой проблемы является контактный обогрев бетона с помощью термоактивных опалубок. Однако из-за сложности конструкций их нагревательных элементов часто возникают трудности в ходе эксплуатации, приводящие к нарушению прогрева бетона. Некоторые нагреватели работают в высокотемпературных режимах (до 300 °С), следствием чего могут быть высокие температурные перепады на щите опалубки. Нагреватели располагаются с определенным шагом, что не всегда обеспечивает равномерность температурного поля на поверхности щита, контактирующей с бетоном. Трудно также обеспечить плотное прилегание нагревателя к палубе, а также не исключена возможность нарушения его целостности (обрыв, обгорание контактов и др.). К тому же современные термоактивные опалубки материалоемки и энергозатратны. Наиболее эффективных и качественных результатов прогрева бетона можно добиться применением в конструкциях нагревательных элементов токопроводящих греющих материалов в виде покрытий. Нагреватели на их основе имеют большую площадь поверхности теплоотдачи, что приводит к равномерному прогреву конструкций в стыках и зонах вблизи верхних открытых поверхностей. Однако в настоящее время такие покрытия не находят широкого применения из-за нестабильности электрического сопротивления и рабочих температур в длительном временном интервале, что в конечном счете приводит к снижению срока службы нагревателя.

Одним из путей устранения указанных недостатков может быть создание композиционного резистивного материала на основе углероднаполненного полиуретана (КРМ). В настоящей работе приведены результаты исследований электрофизических и теплофизических свойств композиционных материалов в виде покрытий, в которых впервые в качестве связующих использованы двухкомпонентные полиуретановые лаки VM 700 GLOSS и Kontracid D3010, а в качестве электропроводящих наполнителей – коллоидно-графитовый препарат С-1, графит элементный ГЭ-3 и канальная сажа К-163. Наряду с высокими показателями химстойкости, прочности, эластичности, ударостойкости этим лакам свойственна высокая адгезия к металлам, работоспособность в условиях высокой влажности в широком температурном интервале от –60 до 130 °С без существенного ухудшения механических свойств.

Результаты и их обсуждение

Так как рабочие температуры нагревательного элемента в процессе эксплуатации достигают 90 °С и требуется длительное выдерживание при этих температурах, необходимо, чтобы КРМ был термостойким и термостабильным. В связи с этим следует изучить влияние термической обработки (ТО) на структуру покрытий как чистого полиуретанового лака, так и наполненного углерод-

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России № 2014/223, код проекта: 1368.

ными частицами сажи К-163, графита ГЭ-3 и коллоидно-графитового препарата С-1. Двухкомпонентные полиуретановые лакокрасочные покрытия, согласно техническим условиям, сушат на воздухе 5–7 сут при температуре 23 °С, а компоненты смешивают непосредственно перед нанесением, так как жизнеспособность их смеси менее 4 ч. Так как продолжительность и температура ТО зависят от назначения лакокрасочного материала, толщины его слоя, использования пигментов и наполнителей, то создание углероднаполненных полиуретановых материалов требует установления новых оптимальных температурных и временных режимов ТО лака VM 700 GLOSS и Kontracid D3010.

Для выяснения влияния ТО на процессы структурирования КРМ на приборе синхронного ТГ-ДТА/ДСК термического и масс-спектрометрического анализа STA 409 PC были записаны ДСК-кривые образцов, изготовленных по технологии, описанной в работе [1], после процесса отверждения, предлагаемого в технических условиях для лаков VM 700 GLOSS и Kontracid D3010, а также после термообработок при повышенных температурах, например при 100 и 120 °С (рис. 1 и 2).

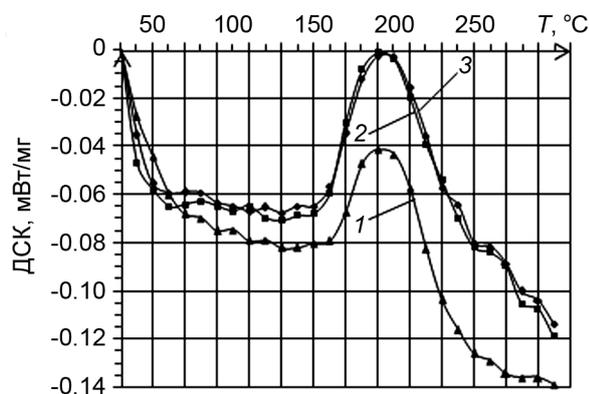


Рис. 1. ДСК-кривые отвержденных полиуретановых связующих GLOSS: кр. 1 – без ТО; кр. 2 – после ТО при 100 °С 1 ч; кр. 3 – после ТО при 120 °С 2 ч

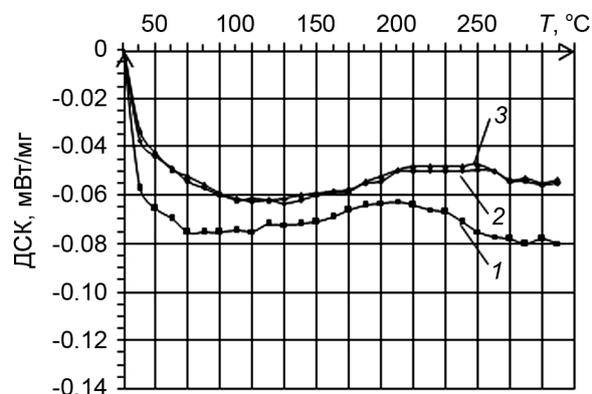


Рис. 2. ДСК-кривые отвержденных полиуретановых связующих Kontracid: кр. 1 – без ТО; кр. 2 – после ТО при 100 °С 1 ч; кр. 3 – после ТО при 120 °С 2 ч

Из анализа ДСК-кривых следует, что для покрытий, высушенных при комнатной температуре, потеря массы начинается при более низких температурах, например для VM 700 GLOSS – при 110 °С. 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 [2]. Наличие широкого экзотермического пика с максимумом при 193 °С на ДСК-кривой для лака VM 700 GLOSS свидетельствует об образовании новых изоциануратных связей, вероятно из-за наличия в этом лаке непрореагировавших изоцианатных групп, присутствовавших в избытке в рецептуре лака. Об этом свидетельствуют ИК-спектры пропускания (рис. 3 и 4), снятые на приборе «ИК-фурье-спектрометр Tensor 2», после процесса отверждения, предлагаемого в технических условиях для лаков VM 700 GLOSS и Kontracid D3010, а также после термообработок 100 и 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} (νCH), 1540 см^{-1} (νNH), 1720 см^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$), характерные для NH-уретановой группы [3]. Присутствие этих групп согласуется с результатами ЯМР, полученными 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 VM 700 GLOSS предполимером является изофоронилдиизоцианат, а алкидные олигомеры служат отвердителем. Поэтому для лака Kontracid D3010 пики поглощения изоцианатных групп на ИК-спектрах менее интенсивны. Наличие NH-уретановой группы связано с тем, что пленкообразование 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 VM 700 GLOSS даже после ТО при 120 °С эта полоса остается, что свидетельствует о непрореагировавших изоцианатных группах, присутствовавших в избытке в рецептуре лака. Для лака Kontracid D3010 при ТО 120 °С эта полоса практически исчезает. Таким образом, при сравнении ИК-спектров лаков VM 700 GLOSS и Kontracid D3010 можно утверждать, что наиболее полная реакция между гидроксильными и изоцианатными группами осуществляется в условиях ТО при 120 °С для лака Kontracid D3010 и, следовательно, можно ожидать, что КРМ, изготовленное на основе этого лака при отверждении при температуре 120 °С, будет являться более термостабильным в условиях эксплуатации при повышенных температурах.

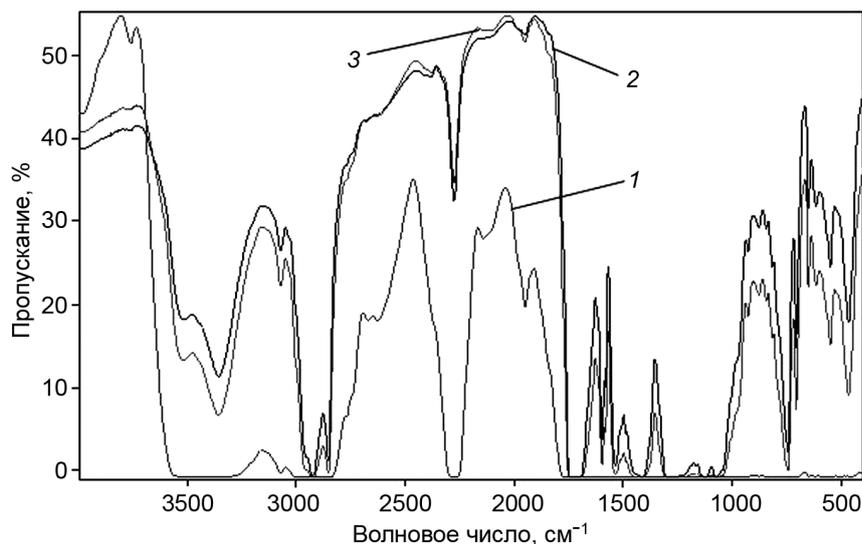


Рис. 3. ДСК-кривые отвержденных полиуретановых связующих GLOSS: кр. 1 – без ТО; кр. 2 – после ТО при 100 °С 1 ч; кр. 3 – после ТО при 120 °С 2 ч

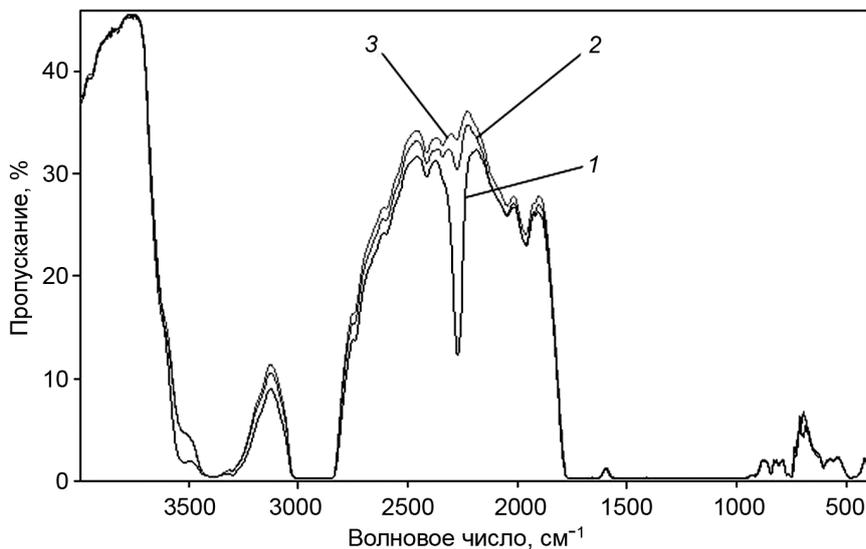


Рис. 4. ДСК-кривые отвержденных полиуретановых связующих Kontracid: кр. 1 – без ТО; кр. 2 – после ТО при 100 °С 1 ч; кр. 3 – после ТО при 120 °С 2 ч

Введение углеродных наполнителей в лак Kontracid D3010 и ТО этих композиций в течение 2 ч при температуре 120 °С не приводит к изменению ДСК-кривых, и, следовательно, установленный для лака Kontracid D3010 режим ТО является оптимальным и для КРМ на его основе. При введении наполнителей в лак VM 700 GLOSS наблюдается увеличение экзотермического пика с

максимумом при 193 °С, что, вероятно, связано с участием углеродных наполнителей в процессах образования новых изоциануратных связей. Как следует из литературных данных [4, 5], протекание такой реакции сопровождается выделением H_2O и CO_2 , что подтверждается данными проведенного нами масс-спектрометрического анализа. Образование новых изоциануратных связей, как отмечалось выше, может быть связано с существованием в лаке VM 700 GLOSS непрореагировавших изоцианатных групп и их сохранением после ТО углероднаполненной композиции при температуре 120 °С. Следовательно, использование лака VM 700 GLOSS в КРМ требует увеличения времени ТО или температуры, что является экономически нецелесообразно.

В таблице представлены зависимости удельного объемного сопротивления ρ_v и температурного коэффициента удельного объемного сопротивления TK_{ρ_v} КРМ от технологических условий получения. Измерение ρ_v проводили двухзондовым методом в соответствии с ГОСТ 20214-74. Ошибка измерения составляла 10 %. При этом варьировались: содержание наполнителя, время диспергирующего смешения композиции «полиуретановый лак – С-1; ГЭ-3, К-163», толщина покрытия.

Электрофизические характеристики КРМ с наполнителем С-1, ГЭ-3, К-163

№ п/п	Углеродный наполнитель, содержание, мас. %	Толщина покрытия, мм	Удельное объемное сопротивление при разном времени смешения компонентов, Ом·см		Температурный коэффициент удельного объемного сопротивления в диапазоне 20–60 °С при разном времени смешения компонентов, 1/°С	
			30 мин	≥ 120 мин	30 мин	≥ 120 мин
1	С-1, 24	0.25	1.46	1.22	0.0025	0.0022
		0.30	1.80	1.59	0.0026	0.0023
		0.35	2.26	1.96	0.0027	0.0024
2	С-1, 20	0.25	1.79	1.54	0.0036	0.0032
		0.30	2.30	1.99	0.0037	0.0033
		0.35	2.78	2.50	0.0038	0.0034
3	С-1, 15	0.25	2.37	2.13	0.0048	0.0042
		0.30	2.94	2.69	0.0049	0.0043
		0.35	3.75	3.24	0.0050	0.0044
4	К-163, 24	0.25	1.48	1.26	0.0026	0.0023
		0.30	1.84	1.62	0.0027	0.0024
		0.35	2.30	2.00	0.0028	0.0025
5	К-163, 20	0.25	1.81	1.59	0.0037	0.0033
		0.30	2.34	2.02	0.0038	0.0034
		0.35	2.82	2.53	0.0039	0.0035
6	К-163, 15	0.25	2.41	2.18	0.0049	0.0043
		0.30	2.98	2.71	0.0050	0.0044
		0.35	3.79	3.32	0.0051	0.0045
7	ГЭ-3, 24	0.25	1.66	1.42	0.0034	0.0031
		0.30	2.13	1.89	0.0035	0.0032
		0.35	2.63	2.43	0.0036	0.0033
8	ГЭ-3, 20	0.25	2.10	1.79	0.0045	0.0041
		0.30	2.66	2.37	0.0046	0.0042
		0.35	3.34	3.02	0.0047	0.0043
9	ГЭ-3, 15	0.25	2.75	2.33	0.0058	0.0051
		0.30	3.54	3.16	0.0059	0.0052
		0.35	4.38	4.06	0.0060	0.0053

Представленные данные свидетельствуют о том, что увеличение содержания наполнителей от 15 до 24 мас. % приводит к монотонному уменьшению удельного объемного сопротивления КРМ примерно на ~ 45–50 %. Например, при диспергировании наполнителя С-1 120 мин ρ_v изменяется от 2.69 до 1.59 Ом·см и при 30 мин – от 2.94 до 1.81 Ом·см. Эти результаты связаны с размером частиц наполнителя, которые формируют в связующем проводящие цепочки при контактировании друг с другом [6]. Уменьшение размеров частиц после диспергирующего смешения приводит к

увеличению контактов между ними. Чем больше число контактов между частицами, тем ниже ρ_v . Исходный размер частиц С-1 составляет 4 мкм и практически не изменяется при простом смешении, а после его диспергирования в полиуретановом лаке в течение 30 и 120 мин уменьшается до 80 и 60 нм соответственно. При том же времени диспергирующего смешения графита ГЭ-3 размер частиц уменьшается с 20 мкм до 120 и 86.8 нм соответственно. Увеличение содержания наполнителей от 24 до 26 мас. % после диспергирующего смешения приводит к незначительному уменьшению ρ_v КРМ примерно на 3 %, что практически не оказывает влияния на значения температур при одинаковом подаваемом напряжении на образцы КРМ. После увеличения содержания наполнителей выше 26 мас. % наблюдается падение ρ_v до значений, при которых КРМ не нагревается.

С уменьшением толщины КРМ происходит существенное уменьшение значений ρ_v , что связано с уменьшением величины сопротивления и увеличением силы тока через образец КРМ. Например, КРМ с толщиной 250 мкм и концентрацией С-1 24 мас. % имеет значения ρ_v 1.46 и 1.22 Ом·см при диспергирующем смешении 30 и 120 мин соответственно. Установлено, что параметры ρ_v и ТК ρ_v при толщине КРМ в 300 мкм и содержании углеродного наполнителя С-1 24 мас. % являются оптимальными.

Поскольку в процессе эксплуатации резистивных покрытий необходимо знать величину их сопротивления при повышенных температурах, было изучено влияние температуры на изменение ρ_v КРМ в интервале 20–80 °С. Установлено, что на зависимость $\rho_v(T)$ существенно влияет содержание наполнителя и размер частиц, определяемый временем и способом смешения компонентов (рис. 5 и 6). На зависимостях $\rho_v(T)$ для КРМ имеются две области с различными механизмами проводимости: при температурах до 65 °С преобладает металлический тип проводимости с положительным коэффициентом температурного расширения, при температурах выше 65 °С – полупроводниковый с отрицательным коэффициентом. Это связано с тем, что в углеродных материалах общая проводимость определяется двумя составляющими: электропроводностью кристаллитов, металлической по своему типу, и полупроводниковой проводимостью аморфного углерода. Этим обусловлена экстремальная зависимость электропроводности многих углеродных материалов от температуры: электросопротивление полупроводника с ростом температуры падает, а металла растет.

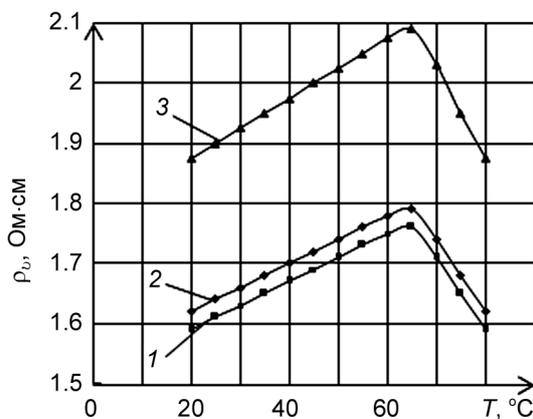


Рис. 5. Зависимости удельного объемного сопротивления КРМ от температуры с 24 %-м содержанием К-163 (кр. 1), С-1 (кр. 2) и ГЭ-3 (кр. 3) после диспергирующего смешения

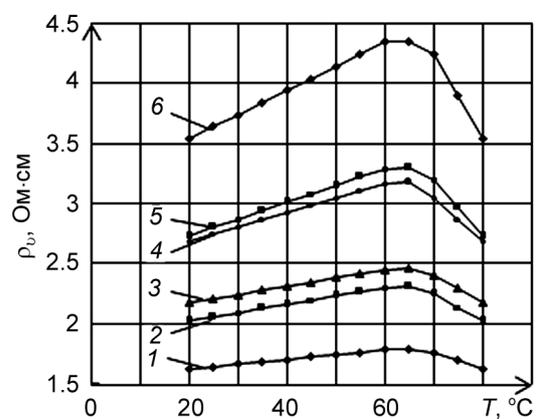


Рис. 6. Зависимости удельного объемного сопротивления КРМ от температуры с содержанием С-1: 24 % (кр. 1, 4), 20 % (кр. 2, 5), 15 % (кр. 3, 6) после диспергирующего (кр. 1, 2, 3) и простого смешения (кр. 4, 5, 6)

На рис. 7 и 8 представлены зависимости изменения ρ_v и температуры нагревательных элементов из КРМ от времени выдержки под нагрузкой. После выхода температуры на заданную величину в течение ~ 15–25 мин в зависимости от вида наполнителя ρ_v стабилизируется. Из приведенных данных следует, что рабочая температура (80 °С), а также минимальное изменение ρ_v (не более ± 5 %) под нагрузкой в течение 2000 ч сохраняют свои значения и свидетельствуют о работоспособности нагревательного элемента с КРМ. Повторные эксперименты на этих же образцах не приводят к изменению этих значений и показывают хорошую стабильность в работе нагревательных элементов из КРМ со сроком службы не менее 8000 ч.

В ходе испытаний на морозостойкость нагревательного элемента с КРМ выявлено, что в результате 150 циклов его нагревания до температуры 90 °С и последующего охлаждения до –40 °С в морозильной камере GFL-6381 его электрофизические и термические свойства не изменяются.

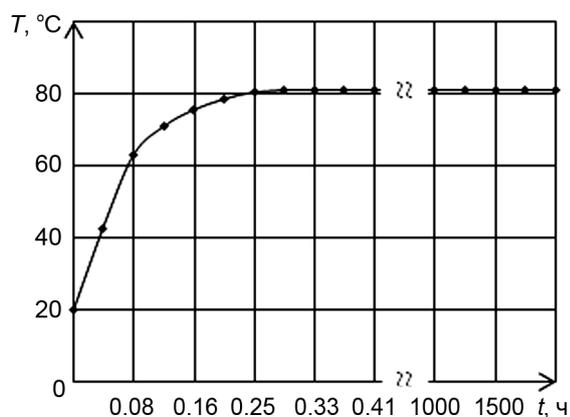


Рис. 7. Зависимость температуры нагревательного элемента из КРМ от времени выдержки под нагрузкой

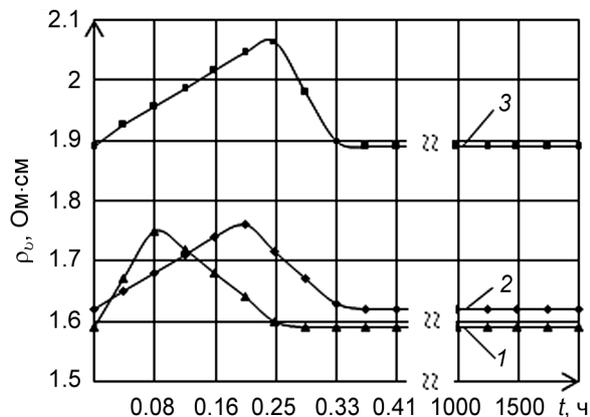


Рис. 8. Изменение сопротивления модельных образцов КРМ в зависимости от времени выдержки под нагрузкой с наполнителем С-1 (кр. 1), К-163 (кр. 2) и ГЭ-3 (кр. 3)

Заключение

Проведенные исследования говорят о хорошей термостабильности в работе КРМ. Использование в КРМ токопроводящего наполнителя в виде коллоидно-графитового препарата С-1 с размером частиц 60 нм в количестве 24 мас. % и полиуретанового лака Kontracid D3010 в качестве связующего является оптимальным и позволяет при толщине 300 мкм получать резистивный материал с высоким сроком службы и оптимальным значением удельного объемного сопротивления ($1,59 \pm 5$ %) Ом·см, при котором достижение рабочей температуры 80 °С и ее стабилизация устанавливается при меньших энергозатратах. Полученные результаты однозначно свидетельствуют о возможности использования КРМ в нагревательных элементах термоактивных опалубок, термостабильных во времени и управляемых путем изменения подаваемой мощности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малиновская Т.Д., Мелентьев С.В., Рубанов А.В., Калыгина В.М. // Вестник ТГАСУ. – 2010. – № 1. – С. 150–157.
2. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров. – М.: Химия, 1996. – 256 с.
3. Вишняков И.И. // Химия и технология ВМС. – М., 1975. – Т. 6. – С. 130–147.
4. Шейнина Л.С., Липатова Т.Э., Владимирова Л.Ю. // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1981. – Т. 23. – № 3. – С. 559–565.
5. Глотова Ю.К., Иржак В.И., Штейнберг В.Г. // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. – 1982. – Т. 24. – № 5. – С. 339–343.
6. Соцков В.А., Карпенко С.В. // ЖТФ. – 2003. – Т. 73. – № 1. – С. 106–109.

*Томский государственный университет,
Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова ТГУ,
г. Томск, Россия

**Томский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Томск, Россия
E-mail: malino@sibmail.com

Поступила в редакцию 10.12.13.

Малиновская Татьяна Дмитриевна, д.х.н., профессор, ведущ. науч. сотр.;
Власов Виктор Алексеевич, д.ф.-м.н., профессор, ректор;
Волокитин Геннадий Георгиевич, д.т.н., профессор, зав. каф. ПМиМ;
Мелентьев Сергей Владимирович, мл. науч. сотр.