

Н. В. Герт, В. Г. Бурындин, О. В. Стоянов

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ НЕКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ
АКРИЛУРЕТАНОВОГО ЛАКА**

Ключевые слова: термокинетика, дифференциальная сканирующая калориметрия, ИК Фурье спектроскопия, твердость по Персозу, акрилуретановые пленки.

Изучен процесс отверждения акрилуретановой пленки с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии и ИК-Фурье спектроскопии. Определена конверсия NCO-групп в зависимости от температуры. Показано, что процесс состоит из двух параллельных реакций n-ого порядка, определены энергии активации, предэкспоненциальные множители. Установлены оптимальные температурные режимы отверждения лаковой пленки.

Keywords: thermokinetics, differential scanning calorimetry, Fourier transform IR spectroscopy, Persoz hardness, acrylpolyurethane films.

The process of acrylpolyurethane film curing of the process with the use of differential scanning calorimetry and Fourier transform IR spectroscopy has been studied. NCO-group conversion depending on temperature has been estimated. It is shown that the process consists of two parallel n-order reactions. Activation energies, lg (A) and optimum temperature conditions of film curing have been define.

Введение

Данные о влиянии температуры и времени на скорость реакции отверждения лакокрасочных тонких пленок имеют большое практическое значение, т.к. позволяют оптимизировать технологический цикл подготовки изделия или конструкции с покрытием к эксплуатации.

Полнота отверждения оказывают существенное влияние на их технологические и эксплуатационные свойства. При складировании изделий с неотвержденным покрытием могут иметь место механические повреждения либо слипание покрытий. Эксплуатация изделия с таким покрытием приводит к низкому химическому сопротивлению и появлению пузырей [1, 2].

В случае формирования пленок из терморезистивных олиго- и полимерных лакокрасочных материалов лимитирующей стадией процесса отверждения являются химические реакции, приводящие к увеличению молекулярной массы и изменению физико-механических свойств.

Для изучения отверждения олиго- и полимерных пленок применяют методы ИК-спектроскопии, позволяющий количественно определить степень превращения функциональных групп [2 - 6], и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) для оценки кинетических параметров химических процессов в полимерах.

Целью данного исследования является установление закономерностей некаталитического отверждения акрилуретанового лака и его влияние на формирование пленки.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали акрилуретановый (АКПУ) лак состоящий из 50 % растворов в ксилоле олигоэфирполиола на основе тройного сополимера стирола, метилметакрилата и β -гидроксиэтилакрилата с гидроксильным числом 2,6 % (средневязкостная молекулярная масса 2000) и

алифатического изоцианатного олигомерного отвердителя на основе 1,6-гексаметилендиизоцианата биурета с содержанием NCO-групп 16,5 % (расчетная молекулярная масса 750).

Олигоэфирполиол и отвердитель смешивали непосредственно перед проведением испытаний. Тонкие пленки раствора полиуретанового лака на стальную обезжиренную уайт-спиритом подложку наносили при помощи пруткового аппликатора фирмы Elcometer.

Для определения кинетических параметров отверждения использовали метод ДСК. Измерения проводились на калориметре NETZSCH DSC 204 в потоке газообразного аргона, обеспечивающий необходимый теплообмен и защиту от окисления образца. Образцы массой 6-12 мг помещали в небольшие стандартные алюминиевые тигли с выпуклой крышкой. При исследовании процесса отверждения в замкнутом пространстве, тигель герметизировали. Скорость нагрева составляла 2, 5, 10 К/мин в интервале (30-230) °С.

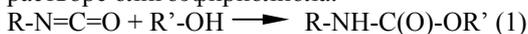
Для изучения конверсии функциональных групп в тонкой пленке использовали метод нарушенного полного внутреннего отражения ИК-Фурье спектроскопия (НПВО ИК-Фурье). ИК-спектры пленок снимали на ИК-Фурье спектрометре марки Bruker Optics Alpha-E с приставкой многократного отражения DRIFT в диапазоне 400 - 4000 см⁻¹. Отверждение пленки проводили в режиме реального времени, условия эксперимента максимально приближали к условиям отверждения лакокрасочных покрытий. Толщина пленки составляла 60-80 мкм. Испытание покрытия проводили в течение 75 суток при температуре (23±2)°С и относительной влажности воздуха (15±2) %.

Изменение твердости по Персозу пленок проводили при температуре (23±2)°С на маятниковом приборе NEUTREK Instruments по ГОСТ Р 52166.

Время высыхания пленок до степени 3 при температуре (23±2)°C определяли по ГОСТ 19007.

Результаты и их обсуждения

Пленка на основе АКПУ лака формируется на стальной подложке за счет испарения растворителя, взаимодействия NCO- групп изоцианатного отвердителя с гидроксильными группами олигоэфирполиола и влагой воздуха и влагой в растворе олигоэфирполиола:



Конверсию NCO-групп оценивали по площади полосы поглощения в области 2270 см⁻¹ [7]. Установлено, что за первые 9 ч формирования пленки конверсия NCO-групп составляет 25 % (рис. 1), что соответствует высыханию пленки до степени 3 («на отлип»), которая является важным технологическим параметром, при достижении которого можно наносить следующие слои лака. Через 7 суток наблюдается интенсивное снижение количества NCO-групп на 58 %; через 2,5 месяца в пленке остается 27 % NCO-групп. Таким образом, установлено, что в пленке остаются изолированные HO- и NCO-группы даже при длительном времени отверждения.

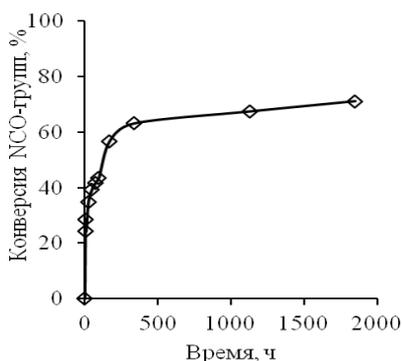


Рис. 1 - Зависимость конверсии NCO-групп в АКПУ лаке от времени отверждения при температуре (23±2)°C

На полученных спектрах ДСК процесса отверждения АКПУ лака (рис. 2) наблюдаются экзотермические пики; это указывает на то, что процесс отверждения АКПУ лака происходит с выделением тепла. При увеличении скорости нагрева пики смещаются в область высоких температур. Для расчета кинетических параметров процесса использовались методы, учитывающие модель реакции с применением программного продукта NETZSCH Thermokinetic (Timelimited) [8-11].

В случае АКПУ лака отверждение наилучшим образом описывается двумя конкурирующими реакциями n-ого порядка $A - 1 \rightarrow B$ и $A - 2 \rightarrow C$ с коэффициентом корреляции 0,95 (рис.2) без автокатализа. Первую реакцию можно отнести к взаимодействию NCO-групп отвердителя с OH-группами олигоэфирполиола (1) и вторую – к взаимодействию NCO-групп с остаточной влагой в растворителях (2).

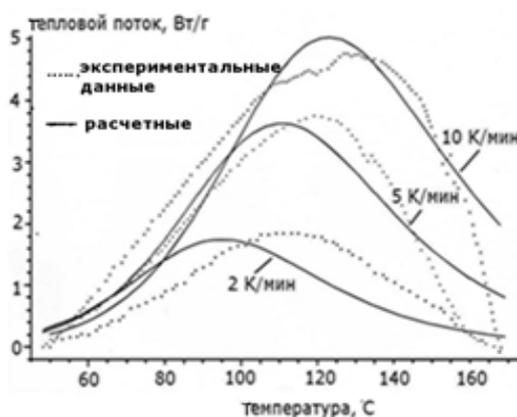


Рис. 2 - Зависимость теплового потока от температуры при разных скоростях нагрева

Кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$\frac{dx}{dt} = A_1 \exp\left(\frac{-E_{a1}}{RT}\right)(1-x)^{n_1} + A_2 \exp\left(\frac{-E_{a2}}{RT}\right)(1-x)^{n_2}$$

где x – степень превращения NCO-групп, A_i – предэкспоненциальные множители, E_{ai} – энергия активации, n_i – порядок реакции.

Результаты расчетов кинетических параметров приведены в табл. 1.

Таблица 1 - Кинетические параметры отверждения АКПУ лака

Параметр	Значение параметра
logA1	6,4±0,6
E ₁ , кДж/моль	65±5
Порядок реакции	2,3±0,4
logA2	1,8±0,2
E ₂ , кДж/моль	227±5
Порядок реакции	1,0±0,05
Период полупревращения при 20 °C, ч	61
Период полупревращения при 10 °C, ч	165

Энергия активации второй реакции (2) в 3,5 раза больше, чем первой, что говорит о большей зависимости скорости реакции от температуры. Первая реакция (1) второго порядка, что совпадает с молярностью. Для второй определен первый порядок, который по нашему мнению является псевдопервым, т.к. взаимодействие происходит в значительном недостатке одного из реагентов в данном случае воды.

На основании полученных кинетических параметров отверждения были выполнены расчеты конверсии функциональных групп в зависимости от времени и температуры (рис. 3).

Данные по конверсии, полученные методом НПВО ИК-Фурье спектроскопии и рассчитанные по ДСК зависимостям хорошо согласуются (рис.3), что подтверждает правильность выбранной модели процесса и применимость ее для расчета отверждения АКПУ лака при других температурных условиях.

Изменение твердости пленки в зависимости от времени отверждения представлено на рис. 4.

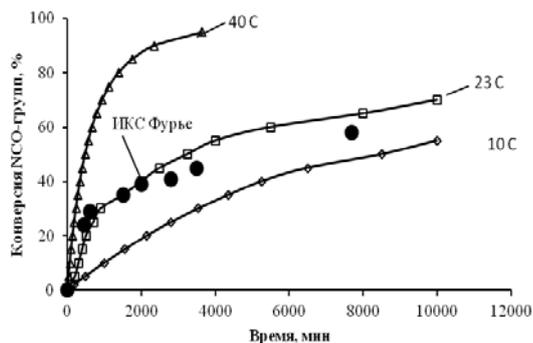


Рис. 3 - Зависимость расчетной конверсии по ДСК спектрам от времени при различной температуре и по данным ИКС Фурье при 23°C (●)

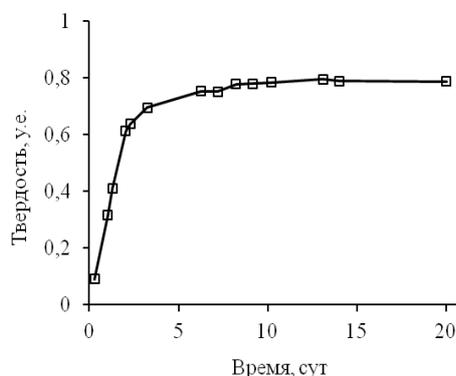


Рис. 4 - Изменение твердости по Персозу в зависимости от времени при (23±2)°C

Когда значение твердости стабилизируется, покрытие считается пригодным для эксплуатации. В случае АКПУ лаковой пленки стабилизация наступает за 6 суток и твердость составляет 0,79 усл. ед., что соответствует конверсии NCO-групп 51%. Однако, по данным НПВО ИК-Фурье спектроскопии, изменение количества функциональных групп происходит еще в течение 2,5 мес., но на твердость покрытия уже не влияет.

Согласно расчетным данным по спектрам ДСК аналогичные значения конверсии NCO-групп достигается при температуре 10°C за 17 суток. Увеличение температуры до 40°C, сокращает отверждения до начала эксплуатации до 14 ч. При

некаталитическом отверждении при температуре ниже 5 °C АКПУ лак наносить не рекомендуется, т.к. требуемая степень конверсии достигается за 30 суток, что не технологично.

Выводы

Таким образом, методом ДСК определены кинетические параметры отверждения АКПУ лака. Показано, что процесс состоит из двух конкурирующих реакций.

Из сопоставления твердости пленки и конверсии NCO-групп установлены оптимальные температурные режимы отверждения лаковой пленки до достижения эксплуатационных свойств.

Литература

1. Карякина, М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М.А. Карякина. – М.: Химия, 1988. – 280 с.
2. Dwight, G. W. Failure analysis and degree of cure / G. W. Dwight // Protective coatings of Europe. 2005. №7. – P. 48 – 55.
4. Hare, C. H. Infrared Spectroscopy for Coatings Analysis / C. H. Hare // Journal of protective coatings lining. 2002. №1. – P. 81 – 95 .
5. Любимов, А.С. Исследование кинетики холодного отверждения эпоксидных композиций методом ИК-спектроскопии/ А.С. Любимов, И.В. Кулешова, Л.А. Игонин //Пласт. Массы. Вып. №4. – С.42-44.
6. Карякина, М.И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. / М.И. Карякина. - М.: Химия, 1977. – 240 с.: ил.
7. Дехант, И. Инфракрасные спектры полимеров: пер с нем. / И. Дехант; под ред. Э.Ф. Олейника. – М.: Химия, 1976. – 472 с.
8. Kaisersberg, E. DSC on Polymeric Materials. NETZSCH Annual for Science and industry. / E. Kaisersberg, H. Möhler. - Würzburg: Selb, 1991. – 91 p.
9. Möhler, H. Focus on thermal analysis for polymers / H. Möhler, S. Knappe. – NETZSCH-Geratebau GmbH, D-951000 Selb, 2nd edition, 2002.
10. Kaisersberg, E. Kinetic evaluation of exothermal reactions measured by DSC. / E. Kaisersberg, J. Opfermann // Thermochemica Acta. 1991. V. 187. - P. 151–158
11. Opfermann J. Kinetic Analysis using Multivariate Non-linear Regression. / J. Opfermann // J. Thermal Anal. Cal. – 2000. – V.60. – P. 641–658.

© Н. В. Герт – канд. техн. наук, ст. инженер-исследователь лаб. ЛКМ и КИ ЗАО НПП ВМП (г. Екатеринбург); nv_gert@gmail.com; В. Г. Бурындин – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии переработки пластических масс Уральского госуд. лесотехнического ун-та, vgb@usfeu.ru; О. В. Стоянов – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, stoyanov@mi.ru.