

ОТВЕРЖДЕНИЕ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

М.И. Цырлин, А.Э. Юницкий

ЗАО «Струнные технологии», г. Минск, Республика Беларусь

Рассмотрен процесс отверждения термореактивных материалов с использованием низкотемпературной плазмы. Исследовано влияние компонентного состава на процесс отверждения эпоксидных покрытий. Покрытия формировали с помощью электродуговой плазменной установки УПУ-3Д. Степень отверждения оценивалась методом инфракрасной спектроскопии и по содержанию гель-золь-фракции. Установлено, что воздействие плазменной струи на полимер значительно интенсифицирует формирование покрытий, способствует протеканию химических реакций сшивки полимерных цепей. Разработаны составы эпоксидно-дициандиамидовых композиций с добавками оксида цинка, полиуретана, обеспечивающие полноту отверждения полимера при минимальной термоокислительной деструкции. Данные покрытия предлагаются для защитно-декоративной отделки транспортных средств, в т. ч. струнного транспорта.

Ключевые слова: термореактивные порошковые материалы, плазменные покрытия, эпоксидные покрытия, отверждение покрытий, инфракрасная спектроскопия, гель-золь-фракция, окраска транспортных средств

CURING OF THERMOSET POWDER MATERIALS USING LOW-TEMPERATURE PLASMA

M.I. Tsyrlin, A.E. Unitsky

Unitsky String Technologies, Inc., Minsk, Republic of Belarus

The process of curing thermoset materials using low-temperature plasma is considered. The influence of the component composition on the curing process of epoxy coatings is investigated. Coatings have been formed using the UPU-3D electric arc plasma installation. The degree of curing has been assessed by infrared spectroscopy and by the content of the gel-sol fraction. It is established that the effect of the plasma jet on the polymer significantly intensifies the formation of coatings, contributes to the course of chemical reactions of cross-linking of polymer chains. Formulations of epoxy-dicyandiamide compositions with additives of zinc oxide, polyurethane have been developed to ensure the completeness of polymer curing with minimal thermal and oxidative degradation. These coatings are suggested for protective and decorative finishing of vehicles, including string transport.

Keywords: thermoset powder materials, plasma coatings, epoxy coatings, coating curing, infrared spectroscopy, gel-sol fraction, painting of vehicles

E-mail: m.tsirlin@unitsky.com

Введение

Порошковые полимерные материалы в качестве покрытий в последние годы находят широкое применение в промышленности из-за хорошей стойкости при хранении, отсутствии летучих компонентов, низких потерь при нанесении, высоких качеств получаемых покрытий. В ассортименте порошковых красок около 90 % занимают термореактивные порошковые композиции на основе эпоксидных, эпоксидно-полиэфирных, полиэфирных, полиуретановых и акриловых пленкообразователей. Однако покрытия на основе термореактивных материалов были бы еще более востребованы, если бы удалось существенно сократить время их отверждения (до 1 мин) по сравнению с традиционными порошковыми красками (15–60 мин) [1]. Это обеспечило бы энергосбережение, сокращение времени и производственных площадей при окрашивании изделий, и, таким образом, снизилась бы общая себестоимость работ при нанесении покрытий. Кроме того, при более высоких скоростях отверждения порошковых покрытий появляется возможность использовать их в тех отраслях, где остро стоит вопрос о повышении производительности (например, окрашивание рулонного металла), а также при окрашивании изделий, состоящих из отдельных нетермостойких деталей и материалов, таких как древесина (ДВП и ДСП), некоторые пластмассы и др. Однако, снижение времени отверждения покрытий путем повышения реакционной способности компонентов влечёт за собой сложности в их хранении, транспортировке и переработке. Наиболее распространенным методом получения покрытий из порошковых красок является электростатическое распыление.

Перспективным направлением формирования порошковых покрытий является плазменное напыление, позволяющее в едином технологическом процессе решить задачи сфероидизации и плавления частиц материала, нанесения покрытий из материалов разной природы (металла, керамики, полимера), физико-химической обработки их с целью модифицирования, использования порошковых полимерных материалов в качестве покрытий вместо органоразбавляемых лакокрасочных материалов – экологически небезопасных, получения многослойных композиционных покрытий на крупногабаритных изделиях и изделиях сложной формы [2].

Постановка задачи

В исследованиях ставилась задача установить влияние компонентного состава на процесс отверждения эпоксидных покрытий; определить термоотверждаемые порошковые композиции, обеспечивающие высокую степень отверждения при плазменном осаждении.

Методика экспериментов

В исследованиях использовали порошковую эпоксидную смолу с различными отвердителями, органическими и неорганическими добавками, а также компаунды и порошковые эпоксидные краски. Композиции получали смешением компонентов в расплаве.

Покрyтия формировали с помощью электродуговой плазменной установки УПУ-ЗД. В качестве плазмообразующего газа использовали азот. Подачу порошковой композиции выполняли с помощью вибрационно-пневматического дозатора [3]. Ввод газопорошковой смеси в плазменную струю производили с помощью специального устройства, позволяющего регулировать дистанцию ввода порошка в плазменную струю [4]. Покрyтия наносили на стальные пластины.

Физико-химические изменения в материалах покрyтий исследовали методом инфракрасной спектроскопии (спектрофотометр Specord IR-75). Оценку степени отверждения покрyтий производили по содержанию гель-золь-фракции (экстрактор Сокслета).

Результаты экспериментов и их обсуждение

ИК-спектроскопические исследования эпоксидной смолы (ЭС) с аминным отвердителем показали, что с увеличением продолжительности воздействия плазменной струи уменьшается содержания эпоксидных групп при увеличении содержания гидроксильных групп, что проявляется в интенсивном уменьшении интенсивности аналитических полос 830, 870, 917, 1200, 1240 см^{-1} , соответствующих колебаниям эпоксидных групп при увеличении и смещении в низкочастотную область интенсивности полосы 3450 см^{-1} (валентные колебания гидроксильных групп). Наблюдается существенное снижение интенсивности полос в области 1310 и 2820 см^{-1} (валентные и деформационные колебания первичных и вторичных аминов), появление полос в области 1875, 2140 и 2215 см^{-1} , указывающие о взаимодействии эпоксидных групп с аминогруппами и образовании в смоле пространственной сетчатой структуры. С увеличением продолжительности осаждения увеличивается и интенсивность полосы 1720 см^{-1} (валентные колебания карбонильной группы), указывающей на окислительные процессы в структуре полимера (рис. 1).

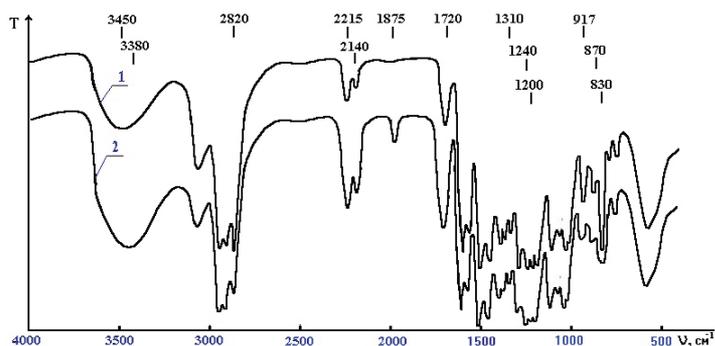


Рис. 1. ИК-спектры ЭС с отвердителем через 5 с (1) и 20 с (2) осаждения

Результаты проведённых исследований позволили установить одновременное протекание при плазменном напылении процессов отверждения и термоокислительной деструкции полимера, однако при оптимальном составе композиций и технологических параметрах плазменного напыления преобладающим процессом является структурирование. Кратковременное интегральное воздействие высоких температур, УФ-излучений и активных частиц плазмы ускоряет химические реакции сшивки полимерных цепей и взаимодействие компонентов, что в десятки раз сокращает, в сравнении с традиционными способами, процесс получения противокоррозионных и декоративных покрyтий.

Содержание гель-фракции в плазмоосаждённом слое оксидных покрытий изменяется в широких пределах в зависимости от компонентного состава композиции и природы отвердителя. Ряд плазменных покрытий из компаундов и порошковых оксидных красок, предназначенных для традиционных методов нанесения, имеют относительно низкую степень отверждения (табл. 1). Необходима разработка новых порошковых композиций, способных к отверждению в течение короткого времени плазменного процесса.

Табл. 1

Содержание гель-фракции в покрытиях из компаунда, порошковой оксидной краски и композиции на основе порошковой оксидной смолы

Материал	Содержание гель-фракции, %	
	плазменные	электростатические
ЭП-49Д	70–74	90–92
П-ЭП-585	58–62	90–95
ЭС–ДЦДА	75–82	83–86

Экспериментальные исследования показали, что более полное отверждение происходит в композиции, содержащей отвердитель дициандиамид (ДЦДА), имеющий в структуре молекулы четыре азотсодержащих группы, способные участвовать в реакциях, протекающих по механизму поликонденсации и полимеризации. При использовании в качестве отвердителя 4, 4'-диаминодифенилметана (ДАДФМ) или *m*-фенилендиамина (ФДА) отверждение эпоксиолигомера протекает при относительно более длительном осаждении. Недостатками этих отвердителей является повышенная токсичность и окрашивание покрытия. Невысокое содержание гель-фракции, соответствующее недостаточной степени отверждения олигомера, наблюдается для композиции с 4, 4'-диаминодифенилсульфоном (ДАДФС), очевидно, вследствие низкой реакционной способности отвердителя (рис. 2).

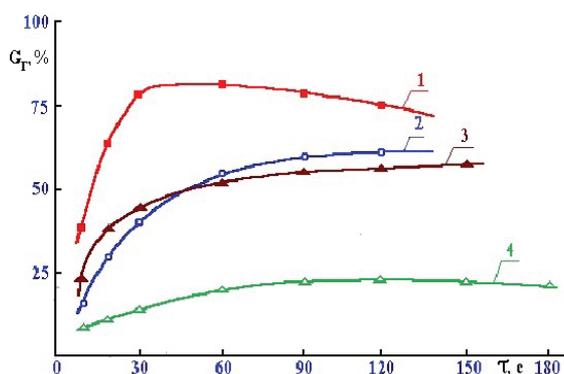


Рис. 2. Зависимость содержания гель-фракции в оксидном слое от длительности осаждения и типа отвердителя (соотношение реагентов в экв. 1:1):
1 – ДЦДА, 2 – ФДА, 3 – ДАДФМ, 4 – ДАДФС

Наибольший выход гель-фракции для плазмоосаждённых композиций, в сравнении с электроосаждёнными, определён при избыточном содержании отвердителя (соотношение реагентов от 1,2:1 до 1,3:1 в экв.).

Воздействие плазменной струи на полимер значительно интенсифицирует формирование покрытий [5], способствует протеканию химических реакций сшивки полимерных цепей, но, вследствие кратковременности его, не обеспечивает для ряда композиций достаточную степень отверждения, характерную для покрытий, сформированных электростатическим методом (содержание гель-фракции 90–95 %) [1].

Недостаточная полнота отверждения немодифицированных покрытий из термоотверждаемого полимера обуславливает высокие внутренние напряжения и дефектность покрытий. Так, при идентичных условиях формирования, в слое из композиции ДАДФС появление дефектов наблюдается непосредственно при остывании покрытия, из композиций с ФДА или ДАДФМ – спустя одну–две недели, из композиции с ДЦДА – не наблюдается в течение 30 суток.

Существенно повысить качество покрытий возможно путем направленного модифицирования состава композиций, применением высокоэффективных отвердителей и их сочетанием с ускорителями.

При изучении влияния оксидов металлов на процесс формирования плазменных оксидных покрытий определено, что оксид цинка значительно активизирует процесс отверждения системы. Эффективен в реакции отверждения также оксид титана и алюминия; оксид марганца не оказывает существенного влияния на процесс отверждения олигомера, а оксид меди, наоборот, ингибирует его (рис. 3).

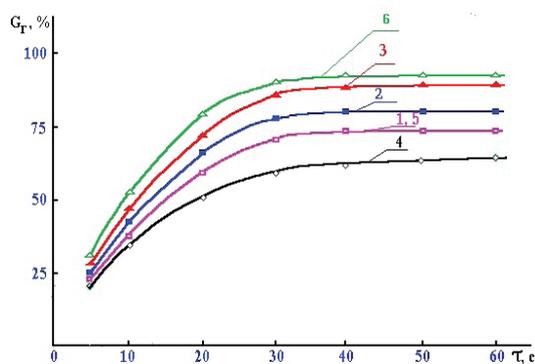


Рис. 3. Зависимость содержания гель-фракции от длительности осаждения и состава оксидной композиции: 1 – без минеральной добавки; 2–6 – с 3%-ными добавками: Al_2O_3 (2); TiO_2 (3); CuO (4); MnO_2 (5) и ZnO (6)

Процесс отверждения олигомера в присутствии добавок является сложным физико-химическим процессом. Кроме существования физических связей в наполненных системах, Ван-дер-Ваальсовых и водородных связей, обуславливающих явления смачивания, адгезии и образования межфазных слоев, между активными функциональными группами оксидной смолы, отвердителя и наполнителя, предположительно, происходит химическое взаимодействие с образованием прочных химических связей, что сказывается на процессе отверждения олигомерного связующего. Наличие практически на поверхности любого наполнителя активных центров из ОН-групп, координационно-ненасыщенных атомов металлов, свободных радикалов и др. обеспечивает химическое взаимодействие компонентов [6].

Характер влияние оксидов металлов на процесс отверждения ЭС определяется природой, строением, дисперсностью частиц наполнителя, наличием на поверхности их активных центров различной природы, концентрации, способных химически взаимодействовать с функциональными группами полимера с образованием сетчатых структур.

Результаты ИК-спектроскопии плазмоосаждённых оксидных покрытий с оксидом цинка свидетельствуют о возможности образования химических связей типа Zn–O–C и Zn–C. Обнаружено появление полос поглощения, находящихся (с точностью измерения $\pm 5 \text{ см}^{-1}$) в области 2365, 2120, 1580 и 460 см^{-1} (рис. 4).

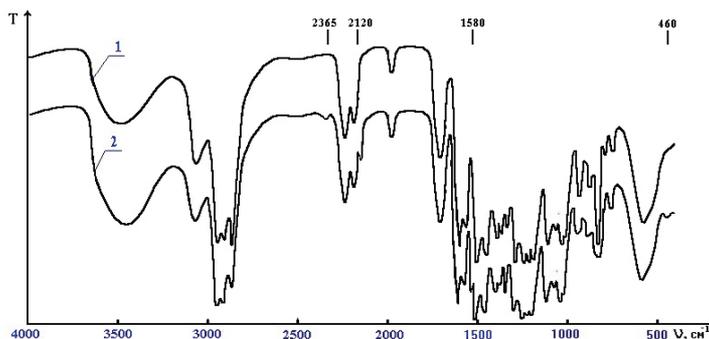


Рис. 4. ИК-спектры оксидной композиции:
1 – без минеральной добавки; 2 – с 3%-ной добавкой ZnO

Исследования показали более значительное влияние оксидов металлов на отверждение терморезистивного полимера в плазменных покрытиях, чем в электростатических, что объясняется значительным активированием взаимодействия компонентов в высокотемпературной плазменной струе. Оптимальное количество активной добавки составляет 3–4 % [7].

При изучении влияния полимерных добавок на процесс формирования плазменных оксидных покрытий установлено, что ввод полуретана (ПУ) активизирует процесс отверждения системы. Выход гель-фракции достигает 93 %. Содержание гель-фракции в зависимости от концентрации модификатора имеет экстремальный характер (рис. 5). Повышение концентрации ПУ более 15 % отрицательно сказывается на структурированности системы. Установлено также, что полиэтилентерефталат (ПЭТФ) не оказывает существенного влияния на процесс отверждения, а полибутен (ПБ) ингибирует его [8].

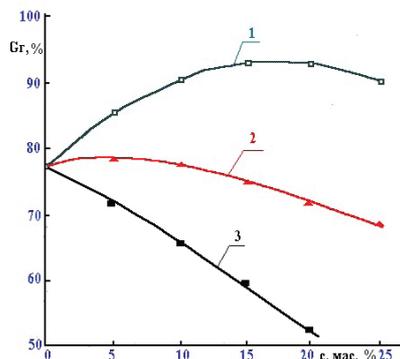


Рис. 5. Зависимость содержания гель-фракции в оксидном слое от состава и концентрации полимерной добавки: 1 – ПУ; 2 – ПЭТФ; 3 – ПБ

Анализ ИК-спектров композиции ЭС-ПУ показал, что интенсивность полос поглощения гидроксильных и изоциантных групп, проявляющихся при 3450 и 2280 см^{-1} ,

с увеличением продолжительности осаждения уменьшилась. Одновременно появились полосы, соответствующие уретановым группам при 1730 и 3300 см⁻¹ (рис. 6). Данные изменения в ИК-спектрах свидетельствуют о химическом взаимодействии при плазменном осаждении эпоксидной и изоциантной группы с образованием циклических структур замещенных оксазолидонов.

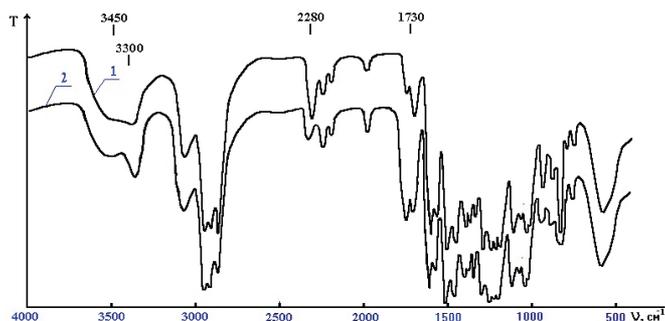


Рис. 6. ИК-спектры композиции ЭС-ПУ через 5 с (1) и 20 с (2)

На основании выполненных исследований разработаны для плазменного напыления составы эпоксидно-дициандиаминовых композиций с добавками оксида цинка, полиуретана, обеспечивающие полноту отверждения полимера при минимальной термоокислительной деструкции. Содержание гель-фракции таких покрытий до 93 % после 25–30 секунд осаждения. Аналогичную степень отверждения имеют электростатические покрытия, сформированные при температуре 423–453 К в течение 30–60 мин.

Указанные преимущества плазменной технологии открывают возможность окрашивания порошковыми композициями крупногабаритных изделий, например, транспортных средств, в т. ч. инновационного струнного транспорта [9], что невозможно традиционными методами порошкового напыления

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что кратковременное воздействие низкотемпературной плазменной струи способствует ускорению процесса химической реакции сшивки полимерных цепей эпоксидной смолы, значительно (в десятки раз) сокращая процесс формирования покрытий. На процесс отверждения полимера более значительное ускоряющее воздействие оказывает из отвердителей – дициандиамида, из неорганических добавок – оксид цинка, из полимерных добавок – полиуретан. Разработанные составы эпоксидных покрытий для плазменного напыления обеспечивают высокую скорость формирования покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яковлев, А. Д. Порошковые краски. Технология покрытий / А. Д. Яковлев. – СПб : ЗАО «Промкомплект», Химиздат, 2001. – 256 с.
2. Кудинов, В. В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование / В. В. Кудинов, Г. В. Бобров. – М. : Металлургия, 1992. – 432 с.
3. Способ получения покрытия плазменным напылением порошковой композиции : пат. № 8179 РБ, МПК В – 05D 1/08, С 08L 63/00, № а 20030191 / М. И. Цырлин, Д. А. Родченко // Афіцыйны бюл. Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь, 2006. – № 3. – С. 64.

4. Приставка к плазмотрону для напыления : пат. № 4367 РБ, МПК 7 – В 05 В 7/20, № а 19990378 / Д. А. Родченко, М. И. Цырлин // Афіцыйны бюл. Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь, 2002. – № 1. – С. 94–95.
5. Цырлин, М. И. Формирование сетчатой структуры термоотверждаемого полимера при плазменном осаждении / М. И. Цырлин, Д. А. Родченко // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 1998. – № 4. – С. 132–136.
6. Ровкина, Н. М. Химия и технология полимеров / Н. М. Ровкина, А. А. Ляпков. – СПб : Лань, 2019. – 432 с.
7. Цырлин, М. И. Влияние оксидов металлов на процесс формирования плазменных эпоксидных покрытий / М. И. Цырлин, Д. А. Родченко // Материалы, технологии, инструмент. – 1998. – № 3. – С. 5–8.
8. Цырлин, М. И. Особенности структуры и свойств покрытий из эпоксидных полимеров, модифицированных в процессе плазменного осаждения / М. И. Цырлин // Пластические массы. – 2008. – № 7. – С. 6–8.
9. Юницкий, А. Э. Струнные транспортные системы: на Земле и в Космосе / А. Э. Юницкий. – Силакрос : ПНБ принт, 2019. – 576 с.

REFERENCES

1. Yakovlev, A. D. Poroshkovye kraski. Tekhnologiya pokrytii [Powder paints. Coating technology] / A. D. Yakovlev. – SPb : ZAO «Promkomplekt», Khimizdat, 2001. – 256 P. (in Russian)
2. Kudinov, V. V. Nanesenie pokrytii napyleniem. Teoriya, tekhnologiya i oborudovanie [Coating sputtering. Theory, Technology and Equipment] / V. V. Kudinov, G. V. Bobrov. – M. : Metallurgiya, 1992. – 432 p. (in Russian)
3. Sposob polucheniya pokrytiya plazmennym napyleniem poroshkovoi kompozitsii [Method for preparing plasma sputtering coating of powder composition] : pat. No. 8179 RB, IPC B – 05D 1/08, C 08L 63/00. № а 20030191 / М. И. Тсырлин, Д. А. Родченко // Афiтсыны byul. Dzyarzh. pat. vedamstva Resp. Belarus', 2006. – № 3. – P. 64. (in Russian)
4. Pristavka k plazmotronu dlya napyleniya [Adapter to plasmatron for spraying] : pat. No. 4367 RB, IPC 7 – В 05 В 7/20. № а 19990378 / Д. А. Родченко, М. И. Тсырлин // Афiтсыны byul. Dzyarzh. pat. vedamstva Resp. Belarus', 2002. – № 1. – Pp. 94–95. (in Russian)
5. Tsyrlin, M. I. Formirovanie setchatoi struktury termootverzhdemogo polimera pri plazmennom osazhdenii [Formation of a network structure of a thermoset polymer during plasma deposition] / M. I. Tsyrlin, D. A. Rodchenko // Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Ser. khim. navuk. – 1998. – № 4. – Pp. 132–136. (in Russian)
6. Rovkina, N. M. Khimiya i tekhnologiya polimerov [Chemistry and Technology of Polymers] / N. M. Rovkina, A. A. Lyapkov. – SPb : Lan', 2019. – 432 P. (in Russian)
7. Tsyrlin, M. I. Vliyanie oksidov metallov na protsess formirovaniya plazmennyykh epoksidnykh pokrytii [Influence of metal oxides on the process of formation of plasma epoxy coatings] / M. I. Tsyrlin, D. A. Rodchenko // Materialy, tekhnologii, instrument. – 1998. – № 3. – Pp. 5–8. (in Russian)
8. Tsyrlin, M. I. Osobennosti struktury i svoistv pokrytii iz epoksidnykh polimerov, modifitsirovannykh v protsesse plazmennogo osazhdeniya [Features of the structure and properties of coatings from epoxy polymers modified during plasma deposition] / M. I. Tsyrlin // Plasticheskie massy. – 2008. – № 7. – Pp. 6–8. (in Russian)
9. Yunitskii, A. E. Strunnye transportnye sistemy: na Zemle i v Kosmose [String Transport Systems: On Earth and in Space] / A. E. Yunitskii. – Silakrogs : PNB print, 2019. – 576 P. (in Russian)

Статья поступила в редакцию 08.03.2022 г.