

УДК 678.01:(53+54)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ
В ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПЛЕНКАХ НА СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ**

***М. И. Калякина, Н. В. Майорова, З. Я. Берестнева,
В. А. Кагин***

На модельной лаковой системе сополимера бутилметакрилата с метакриловой кислотой (БМК-5) было наглядно показано возникновение полосатых надмолекулярных образований в процессе фототермического старения и изменение этих структур во времени [1, 2].

В лакокрасочной промышленности сополимер БМК-5 используется в комбинации с меламиноформальдегидной смолой, которая служит сшивющим агентом в этой композиции (грунт АГ-10с, эмали марок АС и АК, лаки 9-32 и 9-32Ф и др.) [3, 4].

Поэтому в первую очередь представляло интерес изучить структурообразование в лакокрасочных пленках на основе БМК-5 с меламиноформальдегидной смолой и показать какое влияние оказывают надмолекулярные структуры на свойства пленок как исходных, так и в процессе старения. Кроме того, было интересно также провести отверждение сополимера БМК-5 с другими синтетическими смолами, например крезолоформальдегидной смолой резольного типа, так как можно было ожидать, что введение в БМК-5 различных по химическому составу веществ окажет существенное влияние на форму и размер образующихся надмолекулярных структур и, соответственно, на свойства покрытий.

Объектом исследования был выбран линейный аморфный сополимер БМК-5. В качестве сшивющих агентов использовали бутанолизированную меламиноформальдегидную смолу К-421-02 и крезолоформальдегидную смолу К-212-01 резольного типа. Смолы вводили в БМК-5 в виде 50%-ных растворов (К-421-02 в бутиловом спирте, К-212-01 в этиловом спирте) в соотношении 1 : 0,25.

Пленки наносили из раствора и отверждали при 120°, толщина пленок составляла 50 мк. Надмолекулярную структуру полученных пленок изучали в поляризационных микроскопах МИН-8 и МБИ-6. Старение покрытий проводили в камере солнечной радиации и аппарате искусственной погоды ИП-1-3 на воздействие солнечного света, температуры и влаги [5].

В процессе фототермического старения в пленке БМК-5 возникают надмолекулярные образования в виде изогнутых и накладывающихся друг на друга полос (рис. 1).

Введение в БМК-5 меламиноформальдегидной смолы К-421-02 резко меняет структуру сополимера. Полосатые структуры, присущие БМК-5, практически полностью исчезают и уже через 20 час. старения пленки в ней появляются отдельные веретеноподобные надмолекулярные структуры (рис. 2, а), которые с момента возникновения имеют тенденцию к агрегированию и образованию более сложной структуры в виде сплошной ленты. Это особенно наглядно проявляется в процессе дальнейшего старения

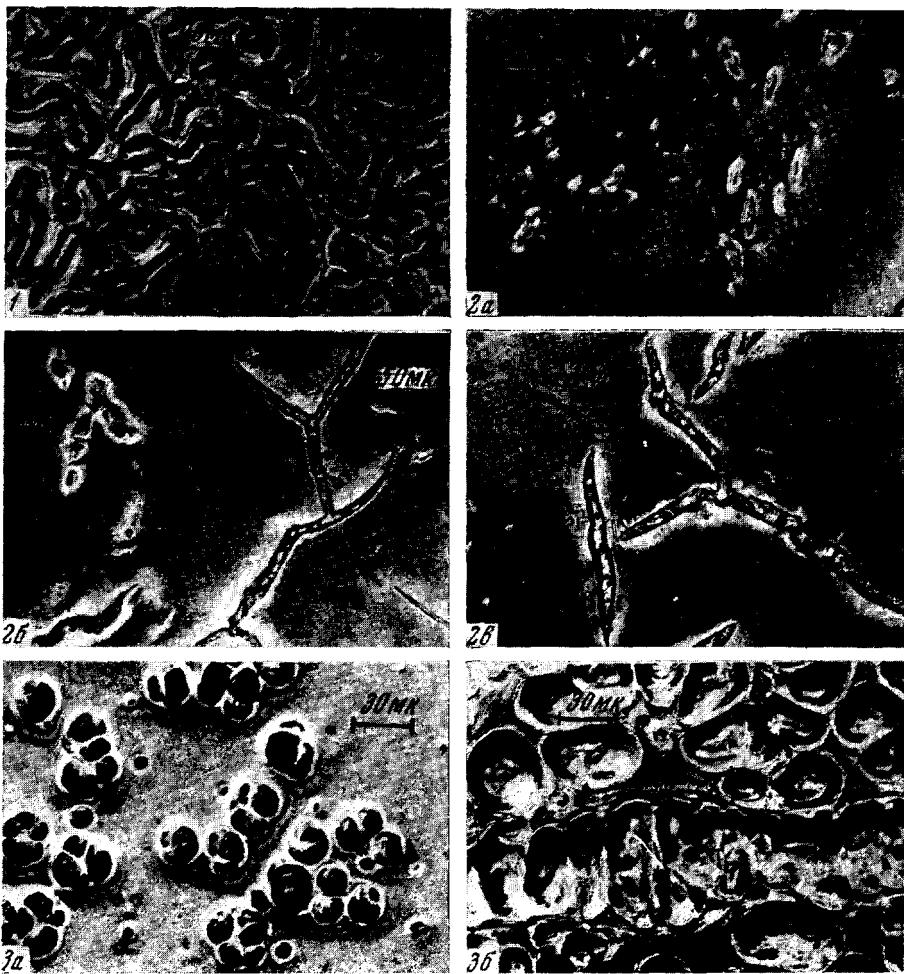


Рис. 1. Пленка БМК-5 после 60 час. старения

Рис. 2. Пленка БМК-5, модифицированного К-421-02, после старения в течение:
а — 20; б — 60; в — 120 час.

Рис. 3. Плекна БМК-5, модифицированного К-212-01, после старения в течение:
а — 60; б — 120; в — 60 час. (срез)

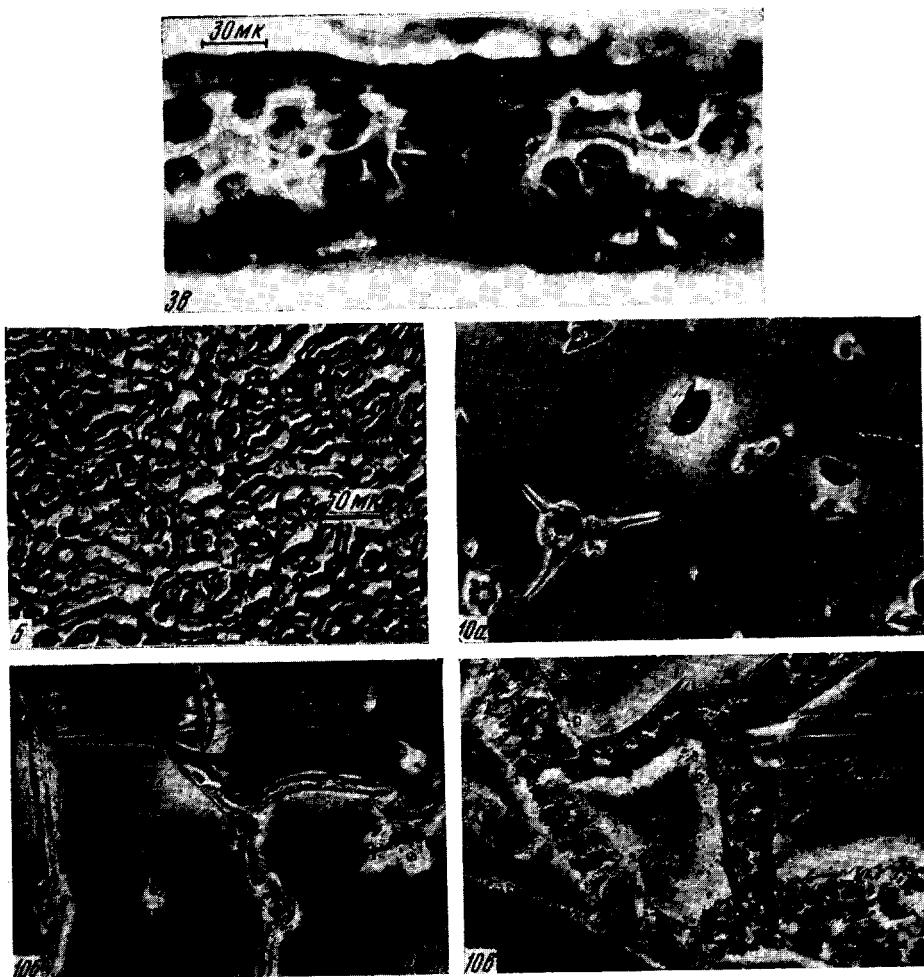


Рис. 5. Пленка БМК после 60 час. старения

Рис. 10. Пленка БМК-5, модифицированного К-421-02, наполненная TiO_2 , после старения в течение:

a — 20; *б* и *в* — 60 час.

пленки (60 час.). На микрофотографии рис. 2, б можно проследить кинетику образования надмолекулярных структур: часть структурных образований находится еще в стадии сближения друг с другом (структуры, расположенные в левом верхнем углу рисунка), другая часть структурных элементов только что соединилась в еще недостаточно хорошо сформировавшуюся ленту (структуры, расположенные в левом нижнем углу рисунка) и, наконец, надмолекулярные образования, проявляющиеся в виде четко сформированной ленты, имеющей ряд ответвлений, ширина которых составляет около 10 мк (структуры, расположенные в правой части рисунка). В процессе дальнейшего старения в течение 120' час. наблюдается рост структурных образований и укладывание лент в сетку (рис. 2, в). Ширина лент достигает около 20 мк. Замечено весьма интересное явление, что вокруг возникающих структур как в их начальной стадии формирования, так и особенно при образовании более сложных структур, наблюдаются ярко выраженные напряженные участки. Это связано с тем, что образование надмолекулярных структур способствует возникновению внутренних механических напряжений в пленке в процессе старения.

Более яркая картина возникновения напряжений по границам структурных образований наблюдается в пленках БМК-5 с крезолоформальдегидной смолой (рис. 3, а, б) [6].

При введении в БМК-5 крезолоформальдегидной смолы К-212-01 исходная полосатая структура сополимера БМК-5 так же как и в случае добавки меламиноформальдегидной смолы полностью исчезает, а появляются отдельные сферолитоподобные образования, которые с момента возникновения имеют тенденцию укладываться в определенном порядке [6]. При последующем старении пленки размер образующихся «сферолитов» заметно растет и наблюдается четкое укладывание их в ленты или стержни. С увеличением времени старения пленки обнаруживается значительное укрупнение структурных образований [6].

На микрофотографии 3, а и б приведены структуры пленки БМК-5 со смолой К-212-01 после 60 и 120 час. старения, соответственно. На рис. 3, в приведен срез пленки, толщина которой составляла 100 мк, наглядно показывающий расположение надмолекулярных структур во всем объеме пленки.

Таким образом, изучение структурообразования лаковых пленок БМК-5, модифицированных меламиноформальдегидной и крезолоформальдегидной смолами, показало, что добавка разных по химическому составу сшивающих агентов приводит к совершенно различной картине образующихся в пленке надмолекулярных структур.

Возникает весьма существенный вопрос, как можно объяснить механизм возникновения надмолекулярных структур в аморфных веществах подобного типа?

Было замечено, что на первой стадии старения лаковых пленок (20—40 час.) во всех исследуемых системах наблюдается упорядочение, что приводит к увеличению плотности упаковки макромолекул (это соответствует возникновению первичных надмолекулярных образований). Последующие процессы структурообразования приводят к иной более сложной организации надмолекулярных структур и образованию более рыхлой системы. Определение плотности упаковки макромолекул никнометрическим методом показало, что если плотность исходных пленок сополимера БМК-5, отверженного меламиноформальдегидной смолой К-421-02, составляла 1,29 г / см³, а крезолоформальдегидной смолой К-212-01 — 1,08 г / см³, то после старения пленок в течение 20—40 час. плотность увеличилась до 1,39 г / см³ и 1,23 г / см³, соответственно. Последующее старение этих пленок до 120 час. приводит к снижению плотности упаковки до 1,29 г / см³ для БМК-5 со смолой К-421-02 и 1,16 г / см³ для БМК-5 со смолой К-212-01. Аналогичная структура наблюдается и для пленки сополимера БМК-5, плотность которой в первые часы старения увеличивается от 1,12 г / см³ до 1,16 г / см³,

а после 60 час. резко снижается и составляет $1,03 \text{ г} / \text{см}^3$. Это подтверждается также данными, полученными при определении равновесной степени набухания пленок в гептане (рис. 4).

Увеличение плотности пленок в первые часы старения обусловлено, по-видимому, химическими процессами, протекающими в пленках. На этой

стадии старения покрытий химические явления пока не отделимы от структурных явлений. Дальнейшее же старение приводит к падению плотности пленок, что может быть связано только с процессами структурообразования.

Поскольку лаковые системы БМК-5 с меламиноформальдегидной и крезолоформальдегидной смолами обладают сетчатым строением, интересно было определить, в какой степени происходит сшивка полимера после формирования пленки, а также в процессе старения. Растворимость пленок определяли в аппарате Сокслета. Экстракцию проводили в ацетоне (табл. 1).

Сшивка сополимера БМК-5 меламиноформальдегидной смолой после формирования пленки достигает 92 %. После первых 20 час. старения пленки в камере солнечной радиации растворимость пленки остается без

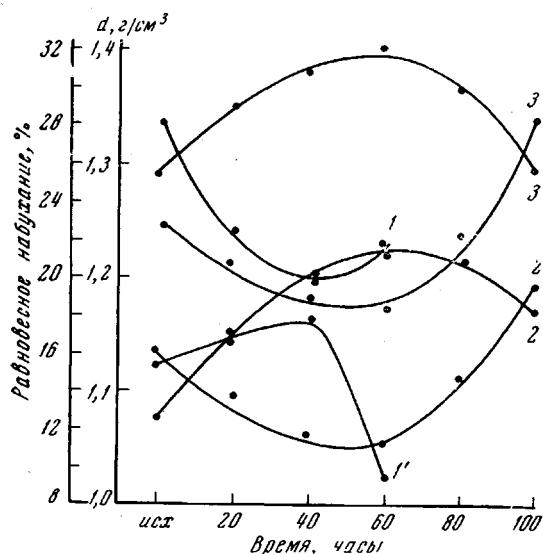


Рис. 4. Зависимость плотности пленок и равновесного набухания пленок в гептане от времени старения:

1 — набухание БМК-5; 1' — плотность БМК-5; 2 — набухание БМК-5 с К-212-01; 2' — плотность БМК-5 с К-212-01; 3 — набухание БМК-5 с К-421-02; 3' — плотность БМК-5 с К-421-02

изменения, однако после 120 час. старения начинает заметно увеличиваться, а после 200 час. старения достигает 25 %.

Можно полагать, что увеличение процента растворимости пленок в процессе старения связывается, по-видимому, с образованием более рыхлой структуры, а также с процессами деструкции пленок.

Таблица 1
Растворимость лаковых пленок, %

Лак	Растворимость пленок до старения, %	Растворимость пленок после старения, %, через			
		20 час.	60 час.	120 час.	200 час.
БМК-5, сшитый меламиноформальдегидной смолой	8	8	15	20	25
БМК-5, сшитый крезолоформальдегидной смолой	25,5	24,1	15	15	25
БМК-10, сшитый меламиноформальдегидной смолой	9,8	9,5	9,5	10,8	12

Поскольку в БМК-5 для образования сетчатого строения реакционноспособными группами являются карбоксильные группы COOH , которых в полимере находится небольшое количество, то в результате сшивки образуется довольно редкая сетка и система при этом, по-видимому, остается достаточно подвижной. Возможно, что рыхлость системы обусловлена так-

же некоторым избытком меламиноформальдегидной смолы, не вступившей в реакцию с сополимером БМК-5.

Для подтверждения этого был синтезирован сополимер с 10% метакриловой кислоты — БМК-10 и приготовлен лак на основе БМК-10 и меламиноформальдегидной смолы в соотношении 1 : 0,25. Оказалось, что сшивка исходной сформированной пленки этого лака, составляющая около 90%, в процессе старения практически остается без изменения. В связи с этим представляло существенным выяснить, скажется ли возникновение более частой химической сетки на характере и размере образующихся надмолекулярных структур. На рис. 5 приведена микрофотография пленки БМК-10 после 60 час. старения. Оказалось, что в пленке БМК-10 надмолекулярная структура возникает в то же время и также в форме изогнутых и накладывающихся друг на друга полос (ср. рис. 5 с рис. 1). Однако следует заметить, что ширина полос в сополимере БМК-10 значительно меньше, чем в БМК-5. По-видимому, первичные структурные элементы оказывают влияние на размер возникающих в дальнейшем надмолекулярных образований. Последующие процессы структурообразования протекают в пленках БМК-5 и БМК-10 одинаково.

Совершенно другая картина наблюдается при сшивке БМК-5 и крезолоформальдегидной смолой. Исходная пленка имеет около 75% сшитого полимера, растворимость практически не меняется при первых 20—40 час. старения, но через 60 час. старения процент растворимости падает и сшивка достигает 85%. Это дает возможность утверждать, что в этот отрезок времени при фото-

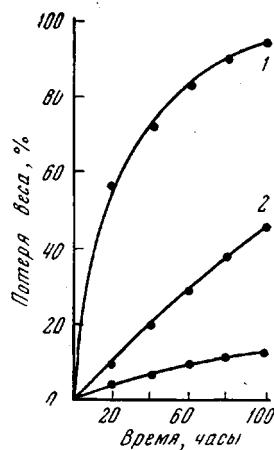


Рис. 6. Зависимость деструкции пленок БМК-5 в процессе старения от толщины покрытий:
1 — 10; 2 — 50; 3 — 100 мк

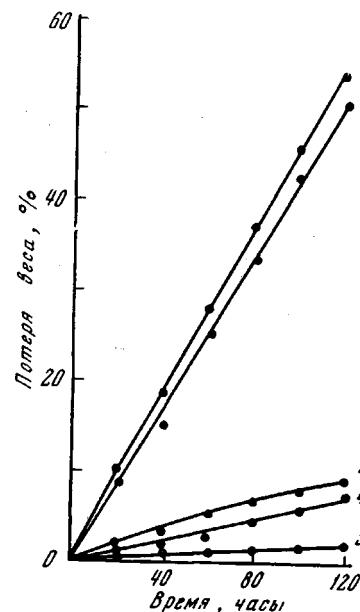


Рис. 7. Зависимость деструкции пленок от времени старения:
1 — БМК-5; 2 — БМК-10; 3 — БМК-5 с К-421-02; 4 — БМК-10 с К-421-02;
5 — БМК-5 с К-212-01

термическом старении пленки БМК-5 с крезолоформальдегидной смолой продолжается химическое взаимодействие между этими двумя компонентами.

Поскольку нами было выдвинуто предположение, что увеличение процента растворимости в пленке БМК-5, модифицированной меламиноформальдегидной смолой, связано с процессом деструкции пленок, а деструкция, по-видимому, в свою очередь протекает параллельно со структурированием пленки, то представляло существенным определить степень дест-

рукции в процессе старения всех исследуемых лаков и выяснить роль деструкции в формировании надмолекулярных структур.

Степень деструкции определяли по изменению веса пленок, а также методом ИК-спектроскопии.

Полученные данные (рис. 6) показывают, что деструкция зависит от толщины пленки. Тонкая пленка (10 мк) БМК-5 почти полностью разрушается после 100 час. старения — потеря веса достигает 95%. При боль-

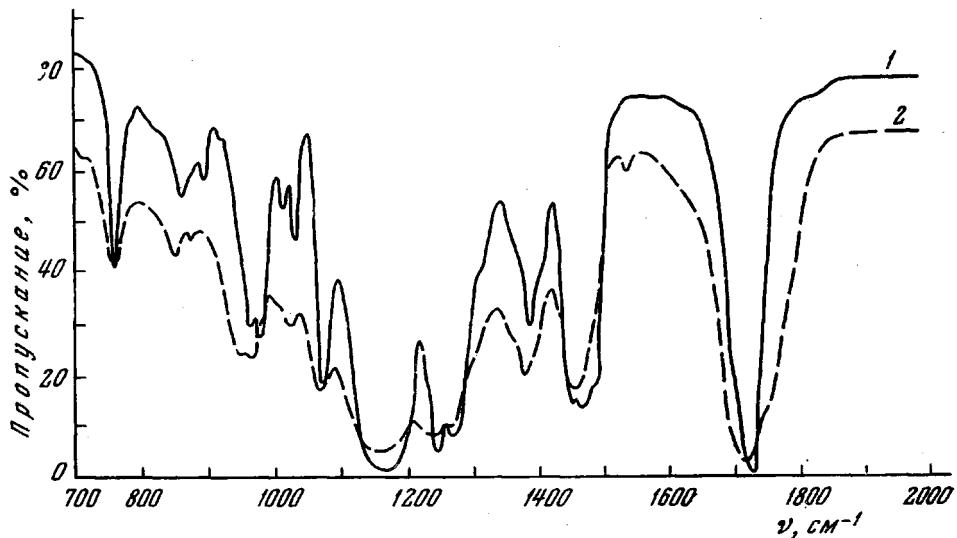


Рис. 8. ИК-спектры сополимера БМК-5 (объяснение кривых в тексте)

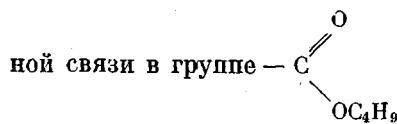
ших толщинах пленок (50 мк) потеря в весе за тот же период старения составляет 45%, а при толщине пленки 100 мк всего лишь 12%. На рис. 7 приведена зависимость потери веса пленок БМК-5 и БМК-10, а также БМК-5, спитого меламиноформальдегидной и крезолоформальдегидной смолами, и БМК-10, отверженного меламиноформальдегидной смолой. Процесс деструкции сополимера БМК-5 и БМК-10 практически идет одинаково (кривая 1 и 2 на рис. 7). Характер кривых для БМК-5 и БМК-10, спитых меламиноформальдегидной смолой, так же аналогичен, и величина деструкции достигает 7,5—8%. Пленка сополимера БМК-5 с крезолоформальдегидной смолой практически остается без изменения. Потеря в весе пленки через 120 час. старения составляет всего лишь 1,5—2%.

Для изучения деструкции пленок методом инфракрасной спектроскопии пленки наносили из растворов на полированные пластиинки NaCl. Толщина пленок составляла 8—10 мк. Спектры записывали на инфракрасном двухлучевом спектрофотометре фирмы Хильгер с призмой NaCl. На рис. 8 приведены ИК-спектры сополимера БМК-5, снятые в интервале волновых чисел 700—2000 см⁻¹. Кривая 1 представляет спектр исходной пленки БМК-5, отверженной при температуре 120° в течение 1 часа, кривая 2 — после 20 час. старения пленки в камере солнечной радиации.

Наиболее существенное изменение интенсивности полос поглощения в процессе старения пленки БМК-5 наблюдается в интервале частот 740—760 см⁻¹, 1100—1250 см⁻¹ и 1500—1720 см⁻¹. Фототермическое старение пленки БМК-5 вызывает изменение интенсивности полосы поглощения при максимуме 760 см⁻¹. Хуммель [7] считает, что полоса поглощения при волновом числе 760 см⁻¹ характерна для бутилового заместителя. Поэтому уменьшение интенсивности полосы поглощения с максимумом при 760 см⁻¹ в процессе старения пленки БМК-5 характеризует уменьшение бутильных групп, что, по-видимому, связано с разрывом сложной эфир-

ной связи в группе —C=O и выделением бутанола. Интересным оказалось изменение поглощения в области $1100-1250 \text{ см}^{-1}$, где, согласно литературным данным [8], проявляются полосы поглощения простой эфирной связи C—O—C. В этой области первоначальная полоса поглощения при 1170 см^{-1} уменьшается, а общее интегральное в районе $1100-1250 \text{ см}^{-1}$ увеличивается, что говорит о разрыве эфирной связи и образовании новых групп в процессе старения пленки. Полоса поглощения при 1720 см^{-1} , являющаяся проявлением валентных колебаний карбонильных групп C=O сложноэфирной группы, расширяется в коротковолновую часть спектра. Это свидетельствует об образовании в процессе старения новых карбонилсодержащих групп в пленке сополимера БМК-5. Появление полосы поглощения при 1640 см^{-1} свидетельствует об образовании связей —C=C—. Изучение с помощью инфракрасной спектроскопии фототермической деструкции пленок сополимера БМК-5, спичного бутанолизированной меламиноформальдегидной смолой, показало, что введение в сополимер смолы К-421-02 значительно замедляет процесс деструкции пленки, что наглядно видно из спектрограмм рис. 9. На рис. 9, а приведены ИК-спектры этих пленок, снятых в интервале волновых частот $700-2000 \text{ см}^{-1}$. Весьма интересным оказалось значительное изменение интенсивности полос поглощения в области частот $1450-1490 \text{ см}^{-1}$ и при 760 см^{-1} , характеризующее быстрое уменьшение содержания бутоксильных групп. Это, по-видимому, связано с разрывом сложной эфирной связи и выделением бутанола. При 815 см^{-1} и 1550 см^{-1} наблюдаются полосы поглощения триазинового кольца [9]. Незначительное увеличение интенсивности поглощения с высокочастотной стороны полосы поглощения при максимуме 1700 см^{-1} групп —C=O в пленке БМК-5, спичного меламиноформальдегидной смолой, показывает, что в процессе старения снижение содержания карбонилсодержащих групп происходит медленнее по сравнению с пленкой БМК-5 (ср. кривые 1 на рис. 8 и 9, а). Наиболее вероятно, что сшивка сополимера БМК-5 меламиноформальдегидной смолой при формировании пленки идет, в основном, по карбоксильным группам. При введении в сополимер БМК-5 крезолоформальдегидной смолы К-212-01 наблюдается значительное замедление процесса деструкции пленки. На рис. 9, б приведены спектрограммы для пленки БМК-5 с крезолоформальдегидной смолой, показывающие, что пленка практически не деструктирует.

Таким образом, изучение деструкции пленок весовым методом и методом ИК-спектроскопии показало, что при фототермическом старении пленок протекают одновременно процессы деструкции и структурирования. Образование свободных объемов в пленке БМК-5 за счет выделения бутанола, а также возникновение гибких эфирных связей способствует укладыванию образующихся пачек в ленты или полосы. Последующее увеличение свободных объемов способствует дальнейшему росту надмолекулярных структур в процессе старения покрытия. При фототермостарении пленки БМК-5, спичного меламиноформальдегидной смолой, также наблюдается одновременное протекание двух процессов: деструкции и структурообразования. Однако следует отметить, что деструкция пленок при этом незначительна, а процесс образования надмолекулярных структур, проходящий многоступенчато от низших к высшим организациям структурных образований, протекает достаточно интенсивно (рис. 2, а, б, в). Наряду с образующимися свободными объемами в пленке, вызванными процессами деструкции, росту надмолекулярных структур способствует также характер упаковки макромолекул и подвижность макроцепей. В случае системы на основе сополимера БМК-5, спичного крезолоформальдегидной смолой, деструкции пленки не наблюдается. Образование более редкой и вероятно бо-



и выделением бутанола. Интересным ока-

лее подвижной сетки приводит к весьма рыхлой упаковке элементов структурных образований и в процессе старения происходит упорядочение системы, что способствует перемещению пачек и укладыванию их во вторичные структуры.

Следовательно, в лакокрасочных пленках образование надмолекулярных структур связано с дальнейшим упорядочением системы в процессе

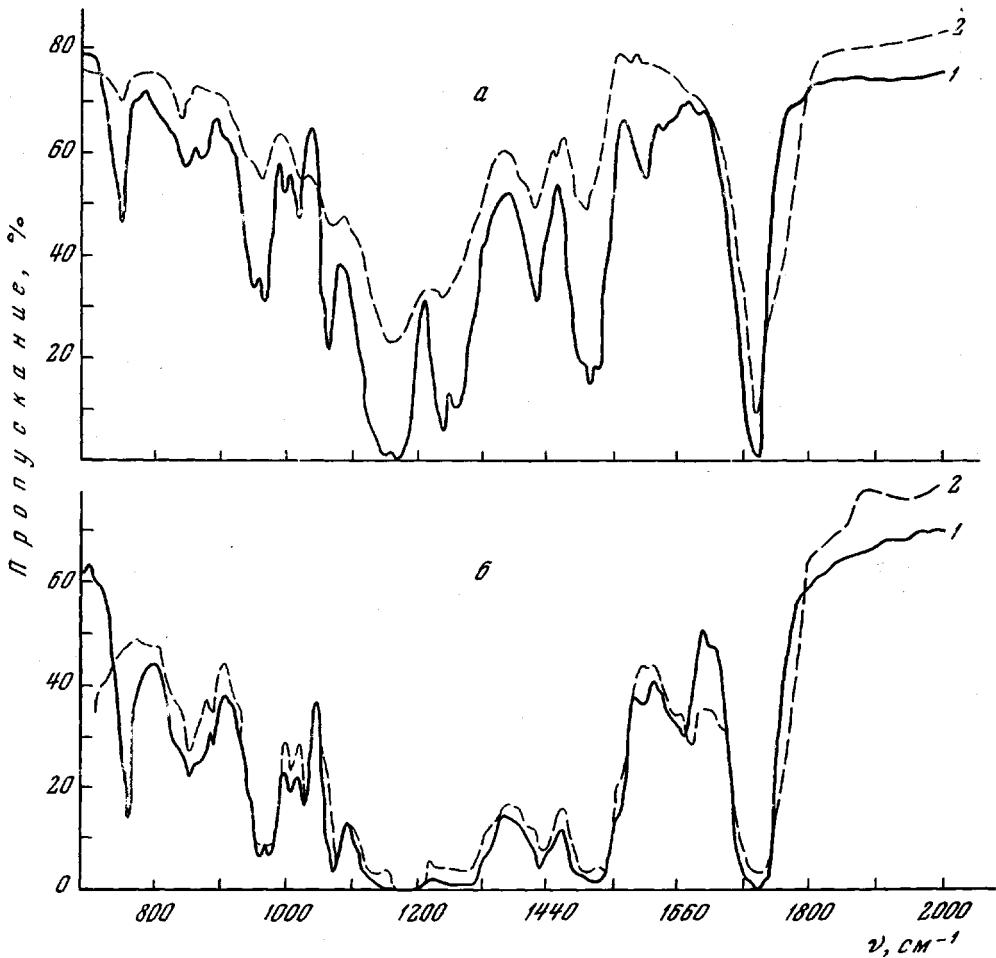


Рис. 9. ИК-спектры сополимера БМК-5, модифицированного К-421-02 (а) и К-212-01 (б):
1 — исходный; 2 — после 120 час. старения

старения. Деструкция пленки в некоторых случаях способствует росту надмолекулярных структур.

Таким образом, несмотря на общие закономерности возникновения надмолекулярных структур в исследуемых лаковых пленках, необходимо изучать индивидуальные системы, так как каждая композиция может внести свою специфику в формирование надмолекулярных структур. Более того, любые малые добавки, вводимые в лаковую систему, могут оказать существенное влияние на структурообразование пленок, а следовательно, и на их свойства. Теперь уже не вызывает сомнения, что свойства лакокрасочных покрытий зависят от формы, размеров и организации надмолекулярных структур.

Поскольку известно, что физико-механические и защитные свойства пленок находятся в определенной зависимости от пигментной составляющей лакокрасочного материала, представлялось существенным изучение

влияния надмолекулярной структуры на свойства покрытий проводить на пигментированных системах БМК-5, спитых различными синтетическими смолами. В качестве пигмента использовалась двуокись титана анатазной модификации. Анатаз был выбран потому, что разрушение пленок в атмосферных условиях с этим пигментом происходит значительно быстрее, чем с рутилом, что позволяет в более короткие сроки выявить разницу в свойствах пленок, обладающих различными морфологическими формами надмолекулярных структур. На рис. 10, *a*, *b*, *c* представлены микрофотографии пленки сополимера БМК-5 с меламиноформальдегидной смолой К-421-02, пигментированного TiO_2 анатазной модификации. Оказалось, что структурообразование в пигментированных пленках идет аналогично лаковым системам, т. е. ступенчато от простых к более сложным образованиям (ср. рис. 2 и 10). Через 20 час. старения появляются отдельные элементы структурных образований (рис. 10, *a*), которые при последующем старении (60—80 час.) агрегируют с образованием лент, укладывающихся в сетки (рис. 10, *b*). На рис. 10, *c* приведена микрофотография структурной сетки с большим увеличением, наглядно показывающая распределение пигмента по структурным образованиям лент, уложенных в эту сетку. Следует отметить, что в наполненных пленках пигмент создает условия более яркого проявления отдельных напряженных участков, что наглядно видно на рис. 10, *a*, *b*.

Определение величины внутренних напряжений в пленках консольным методом [10] показало, что процесс роста структурных образований при старении пленки сопровождается ростом внутренних механических напряжений (рис. 11). Так, для пленки сополимера БМК-5, спитого меламиноформальдегидной смолой, увеличение напряжений продолжается до 40 час. старения (рис. 11, кривая 1'), возникновение первых элементов структурных образований), затем система находится в относительно равновесном состоянии и наблюдается релаксация напряжений. Величина напряжений при этом снижается от 51 до 31 kG/cm^2 , а затем, когда начинается формирование более сложных структур (укладывание отдельных элементов в ленты) наблюдается заметный рост напряжений. Последующее старение пленки не приводит к существенному изменению структурных образований и напряжения длительное время остаются без изменения (рис. 11). Несколько другая картина наблюдается для пленки сополимера БМК-5, спитого крезолоформальдегидной смолой (рис. 11, кривая 2'). В этом случае рост надмолекулярных структур в процессе старения продолжается более длительное время. Образующиеся сферолитоподобные образования на первых стадиях укладываются в ленты или стержни, а последующее старение пленки приводит к дальнейшему увеличению структурных образований [6] и к монотонному росту внутренних напряжений. Это еще раз под-

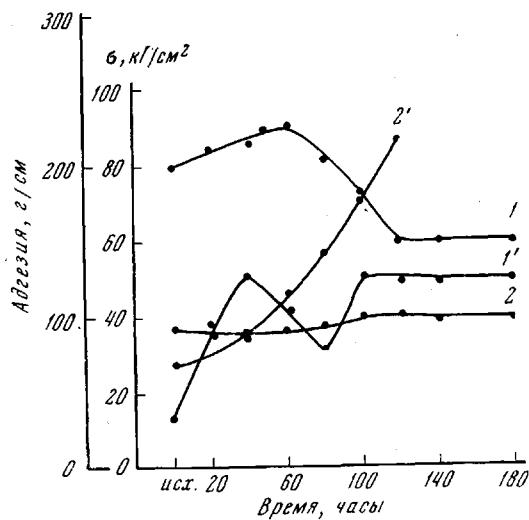


Рис. 11. Зависимость величины внутренних напряжений и адгезии наполненных TiO_2 пленок БМК-5, модифицированных различными смолами, от времени старения:

1 — адгезия БМК-5 с К-421-02; 1' — внутренние напряжения БМК-5 с К-421-02; 2 — адгезия БМК-5 с К-212-01; 2' — внутренние напряжения БМК-5 с К-212-01

тверждает, что структурообразование влечет за собой рост внутренних напряжений в пленке.

Исследование адгезии покрытий пленок методом отслаивания пленки от подложки через армируемую стеклоткань [11] показало, что с ростом напряжений в пленке сополимера БМК-5, спитого крезолоформальдегидной смолой, адгезия остается практически постоянной и составляет 100 $\text{г}/\text{см}$ (рис. 11, кривая 2). В то же время исходная адгезия пленки БМК-5 с меламиноформальдегидной смолой в два раза больше и составляет 200 $\text{г}/\text{см}$ (рис. 11, кривая 1). В начальной стадии старения этой пленки наблюдается незначительный рост адгезии до 240 $\text{г}/\text{см}$, что соответствует снижению напряжений (ср. кривые 1 и 1' из рис. 11); последующее снижение адгезии до 150 $\text{г}/\text{см}$ вызвано ростом внутренних напряжений в пленке. Дальнейшее старение покрытий в течение длительного времени приводит к сохранению определенных значений напряжений (50 $\text{kГ}/\text{см}^2$), что соответствует также постоянной величине адгезии (150 $\text{г}/\text{см}$). Следовательно, наиболее благоприятными структурами для формирования высоких механических свойств в исследуемых системах являются достаточно редкие ленты, образующие сетки, а не крупные «сферолитные» структуры. Это подтверждается также прочностными характеристиками. Если прочность на разрыв пленки сополимера БМК-5, спитого меламиноформальдегидной смолой, составляет 260 $\text{kГ}/\text{см}^2$, то для пленки БМК-5 с крезолоформальдегидной смолой — 83 $\text{kГ}/\text{см}^2$. Измерение прочности пленки на разрыв проводилось на машине Rauenstein ZT-40 со скоростью деформации 50 $\text{мм}/\text{мин}$.

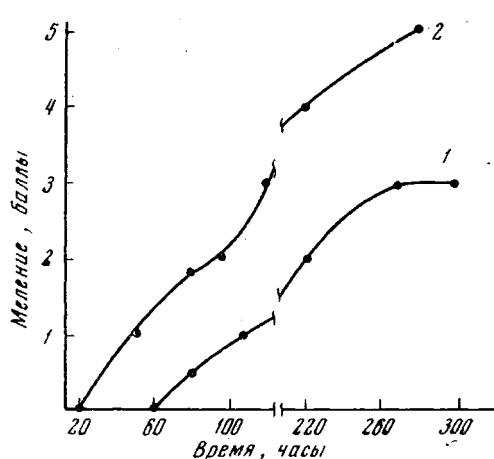


Рис. 12. Зависимость степени меления пигментированных пленок от времени старения:

1 — ЕМК-5 с К-421-02; 2 — БМК-5 с К-212-01

старения пленок в аппарате искусственной погоды (везерометре). Рост структурных образований в пленке БМК-5 с крезолоформальдегидной смолой приводит к постоянному увеличению степени меления покрытия и через 280 час. старения наступает очень сильное меление пленок (балл 5, рис. 12, кривая 2). В то время как образование относительно стабильной ленточной структуры в форме сеток в сополимере БМК-5, «спитом» меламиноформальдегидной смолой, приводит в начальный период старения пленки к некоторому увеличению степени меления пленки, через 260 час. старения меление достигает среднего значения (балл 3) (рис. 12, кривая 1), а затем меление длительное время остается без изменения. Определение меления пленки показывает, что существует определенная зависимость между структурообразованием пленки и мелением покрытий.

Покрытия на основе исследуемых эмалей были испытаны по ГОСТу 9196-61 в аппарате искусственной погоды и в камере влажности. Оказалось, что защитные свойства пленок эмалей на основе сополимера БМК-5, спитого меламиноформальдегидной смолой, значительно выше, по сравнению с пленкой на основе БМК-5 с крезолоформальдегидной смолой, несмотря на то, что процент водонабухаемости исходных пленок БМК-5 с меламиноформальдегидной смолой выше, чем в 3 раза по сравнению с пленкой БМК, отверженной крезолоформальдегидной смолой (табл. 2).

На рис. 12 приведена зависимость степени меления от времени старения пленок в аппарате искусственной погоды (везерометре). Рост структурных образований в пленке БМК-5 с крезолоформальдегидной смолой приводит к постоянному увеличению степени меления покрытия и через 280 час. старения наступает очень сильное меление пленок (балл 5, рис. 12, кривая 2). В то время как образование относительно стабильной ленточной структуры в форме сеток в сополимере БМК-5, «спитом» меламиноформальдегидной смолой, приводит в начальный период старения пленки к некоторому увеличению степени меления пленки, через 260 час. старения меление достигает среднего значения (балл 3) (рис. 12, кривая 1), а затем меление длительное время остается без изменения. Определение меления пленки показывает, что существует определенная зависимость между структурообразованием пленки и мелением покрытий.

Таблица 2

Паропроницаемость и водонабухаемость пленок

Наименование покрытия	Проницаемость $k \cdot 10^{-6}$ в процессе старения			Водонабухаемость, %		
	исходная	60 час.	120 час.	исходная	60 час.	120 час.
БМК-5 с меламиноформальдегидной смолой	3,4	2,1	1,76	6,56	4,98	2,4
БМК-5 с крезолоформальдегидной смолой	1,84	2,2	3,0	1,82	1,54	1,35

Таким образом, изучение структурообразования в лакокрасочных системах показало, что при добавлении различных синтетических смол в одно и то же пленкообразующее резко меняется морфология надмолекулярных структур исходного полимера.

Образование различных по форме и размерам надмолекулярных структур в пленках приводит к существенным изменениям физико-механических и защитных свойств покрытий.

Следовательно, для направленного регулирования свойств лакокрасочных покрытий необходимо в первую очередь исследовать надмолекулярные структуры в процессе формования и старения покрытий.

Выводы

1. Изучено структурообразование в лакокрасочных системах сополимера БМК-5, смешанного меламиноформальдегидной смолой К-421-02 и крезолоформальдегидной смолой К-212-01 резольного типа, и показано, что добавки синтетических смол различного химического состава в сополимер БМК-5 резко меняют морфологию надмолекулярной структуры исходного сополимера в процессе старения покрытий.

2. Изучено влияние химического строения и деструкции пленок на возникновение надмолекулярных структур в лакокрасочных покрытиях.

3. Исследовано влияние структурообразования на физико-механические свойства пленок и показано, что формирование надмолекулярных структур приводит к возникновению внутренних напряжений в пленках.

4. Показано, что физико-механические и защитные свойства пленок зависят от формы и организации надмолекулярных структур.

Государственный научно-исследовательский
институт лакокрасочной промышленности
Физико-химический институт
им. М. Я. Карпова

Поступила в редакцию
3 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, М. И. Каракина, З. Я. Берестнева, Н. В. Майорова, Докл. АН СССР, 170, 369, 1966.
2. М. И. Каракина, В. А. Каргин, З. Я. Берестнева, И. В. Майорова, Высокомолек. соед., 69, 346, 1967.
3. И. И. Денкер, Лакокрасочные материалы и их применение, 1964, № 4, 50.
4. М. И. Каракина, Новые лакокрасочные материалы, Брошюра, ГОСИНТИ, 1964.
5. РТМ 35-61, Лакокрасочные покрытия, Ускоренные методы противокоррозионных и атмосферных испытаний лакокрасочных покрытий, Стандартгиз, 1962.
6. М. И. Каракина, Н. В. Майорова, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Лакокрасочные материалы и их применение, 1967, № 3, 34.
7. D. H. m e l, Lack- und Gummi-Analyse, München, 1958.
8. Б. В. Столяров. Ж. прикл. химии, 34, 2726, 1961.

9. Н. А. Гурич, Т. Н. Гуревич, А. В. Уваров, Л. П. Крылов а, Лакокрасочные материалы и их применение, 1967, № 4, 30.
 10. А. Т. Санжаровский, Г. И. Епифанов, Высокомолек. соед., 3, 1641, 1961.
 11. Н. Л. Масленникова, С. В. Якубович, Лакокрасочные материалы и их применение, 1962, № 4, 20.
-

EFFECT OF STRUCTURES ON PROPERTIES OF COATING FILMS

M. I. Karyakina, N. V. Maiorova, Z. Ya. Berestneva, V. A. Kargin

Summary

Structures in coating films on basis of BMK-5 copolymer modified with melamin-formaldehyde and cresolformaldehyde resins have been studied. Addition of different crosslinking agents brings about different supermolecular structures in the film. Mechanism of structures rising in amorphous polymers of this type has been considered. Degradation of the films has been studied by infrared spectroscopy. In some cases degradation and structuration processes are shown to occur simultaneously. Structure rising affects physicomechanical properties and atmosphere aging of the films, e. g. by causing internal stresses.
