

УДК 678.632:678.01:53

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ НА СВОЙСТВА
ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ
ФЕНОЛОАЛКИДНЫХ СМОЛ**

***М. И. Каракина, Н. В. Майорова, Б. П. Космачевский,
З. Я. Берестнева, В. А. Каргин***

Изучение структурообразования в алкидных и меламиноалкидных пленках показало, что атмосфераустойчивость покрытий зависит от формы и типа надмолекулярных структур [1]. В пленке меламиноалкидной эмали (МЛ-12) возникают фибрillлярные структуры, которые обеспечивают покрытию высокую устойчивость в процессе атмосферного старения. Глобуллярная структура пентафталевой эмали (ПФ-115), изменяющаяся в процессе старения, приводит к снижению атмосфераустойчивости покрытий.

Цель настоящей работы — исследование структурообразования и свойств покрытий на основе фенолоалкидного лака (ФА) и эмали (ФА-737), разработанных нами [2].

Исследовали фенолоалкидный лак ФА и две эмали на основе этого лака, пигментированного TiO_2 рутильной модификации и алюминиевой пудрой. Отверждение пленок проводили при температуре 180° в течение 30 мин. Надмолекулярную структуру изучали в поляризационном микроскопе МБИ-6. Пленки толщиной 50 μ получали на стеклянных подложках. Старение покрытий осуществляли в камере солнечной радиации [3].

На рис. 1 приведены микрофотографии пленок лака ФА исходных и в процессе искусственного атмосферного старения. Исходная пленка лака ФА практически бесструктурна в оптическом микроскопе (рис. 1, а (см. вклейку к стр. 2764)), однако в отдельных местах просматриваются едва заметные глобуллярные образования, по-видимому, присущие алкидной смоле, входящей в состав лака. При старении пленок протекают процессы структурообразования, и уже через 100 час. можно наблюдать надмолекулярные структуры, расположенные по всему полю зрения (рис. 1, б). В дальнейшем через 400 час. возникают ленточные структуры (рис. 1, в), при этом размер ранее возникших структурных элементов несколько увеличивается. На рис. 2 и 3 приведены микрофотографии пленок лака ФА, пигментированного TiO_2 рутильной модификации и алюминиевой пудрой соответственно. Исходная пленка ФА с TiO_2 неоднородна (по-видимому, в пленке начался процесс структурообразования), однако пигмент распределен еще равномерно во всей массе пленки (рис. 2, а). Старение пленки приводит к увеличению образовавшихся надмолекулярных структур и агрегированию пигмента (рис. 2, б). Частицы TiO_2 четко распределяются по границам структурных образований. Это наглядно видно на микрофотографии (рис. 2, в). После 400 час. старения покрытия пигмент в пленке распределяется по границам структурных образований, укладывающихся в сетки.

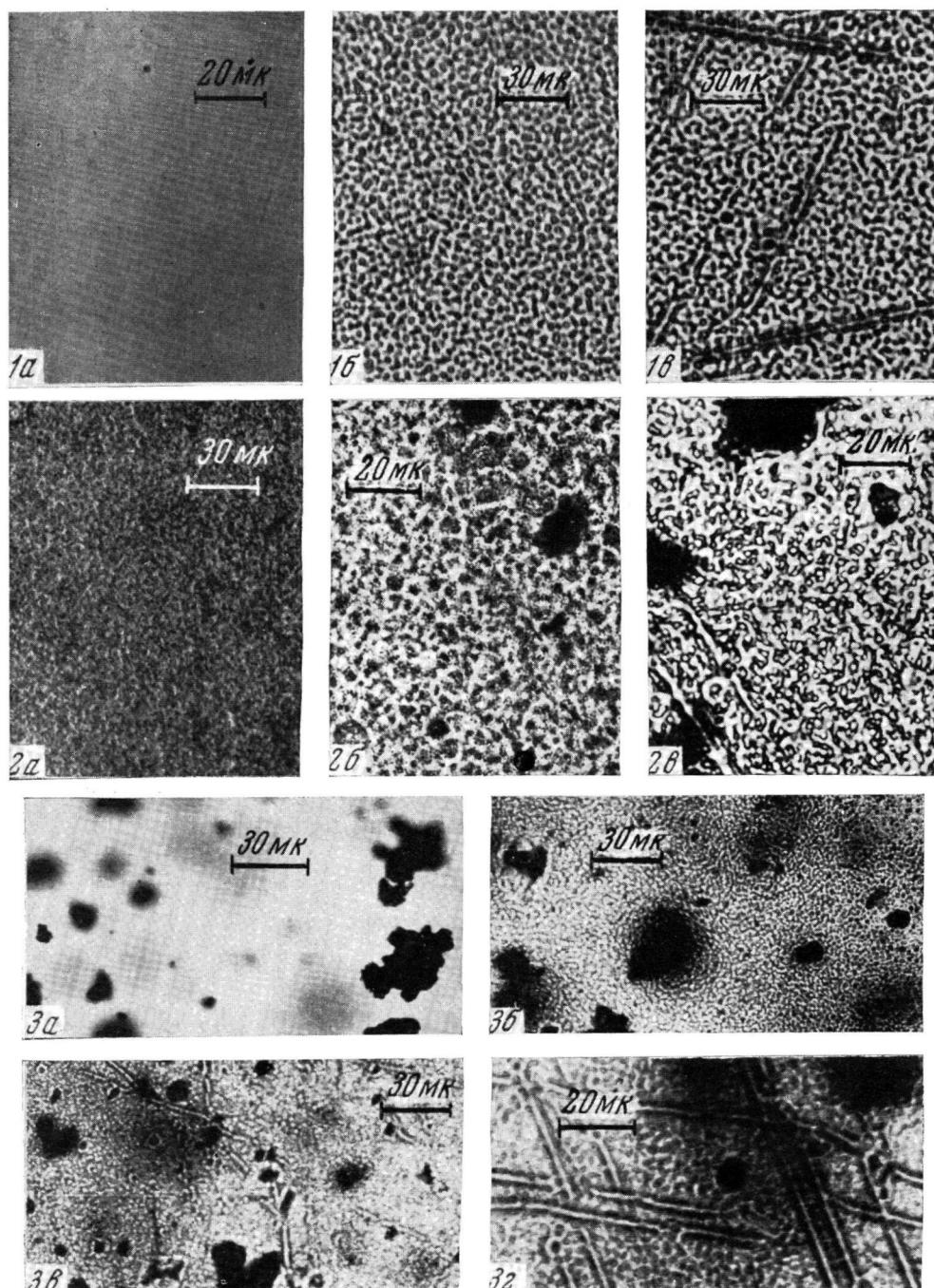


Рис. 1. Микрофотографии пленки лака ФА:

a — до старения; *б* — после 100 час. старения; *в* — после 400 час. старения

Рис. 2. Пленка эмали ФА-737 с TiO_2 (*а* — *в* — см. рис. 1)

Рис. 3. Пленка эмали ФА-737 с алюминиевой пудрой:

а — до старения; *б* — после 80; *в* — 120; *г* — 400 час. старения

Весьма интересная картина наблюдается в случае применения в лаке ФА алюминиевой пудры. Исходная пленка при наблюдении в оптическом микроскопе бесструктурна. Любопытно, что отдельные агрегаты алюминиевой пудры находятся как бы на поверхности пленки, в то время как основная масса наполнителя покрыта ровным слоем связующего (рис. 3, а). Действительно, следы наполнителя механически отделяются от поверхности покрытия, что на первый взгляд можно объяснить способностью алюмини-

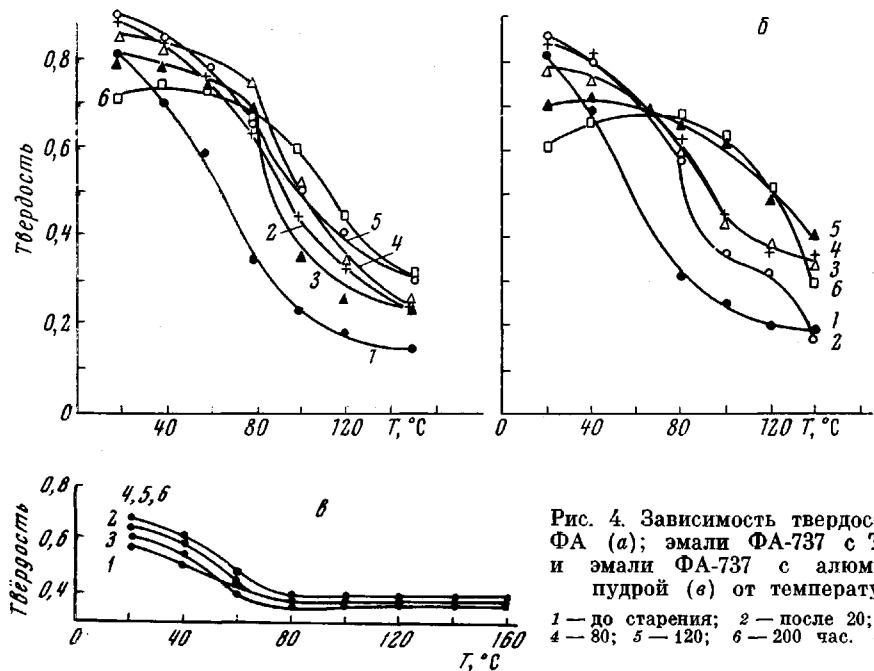


Рис. 4. Зависимость твердости лака ФА (а); эмали ФА-737 с TiO_2 (б) и эмали ФА-737 с алюминиевой пудрой (в) от температуры:
1 — до старения; 2 — после 20; 3 — 60;
4 — 80; 5 — 120; 6 — 200 час. старения

евой пудры всплывать на поверхность лакокрасочной системы. При старении пленки в течение 100 час. обнаруживаются структурные образования, которые очень невелики по размерам и практически не оказывают существенного влияния на агрегирование алюминиевой пудры, в то же время мелкие частицы наполнителя, соизмеримые со структурными образованиями, распределяются по границам надмолекулярных структур (рис. 3, б). Дальнейшее структурообразование приводит к возникновению более сложных надмолекулярных структур в виде лент и сопровождается выделением на поверхности пленки новых агрегатов наполнителя, которые также механически отделяются от поверхности покрытия (рис. 3, в). Последующее старение покрытия приводит к образованию сетки и росту структурных элементов (рис. 3, г). На этом этапе структурообразования уже не наблюдается выделения агрегатов алюминиевой пудры на поверхности покрытия. В процессе старения в пленках возникают напряженные участки вокруг крупных агрегатов алюминиевой пудры (рис. 3, б, в), что можно отчетливо наблюдать в поляризованном свете.

Поскольку лак ФА обладает сетчатым строением, было интересно наблюдать, в какой степени происходит «сшивка» полимера после отверждения пленки и в процессе старения. Степень «сшивки» оценивали путем изучения растворимости пленок в ацетоне, определением равновесной степени набухания и снятием термомеханических кривых твердость — температура для исходных пленок и в процессе их старения.

Расторимость пленок, определяемая в аппарате Сокслета (экстракцию проводили в ацетоне в течение 50 час.), составляет 7% для исходной пленки. Следовательно, в процессе формирования пленки лака ФА идет

«спивка» алкидной и фенольной смол до 93 %. При старении пленки в течение первых 80 час. «спивка» несколько увеличивается и достигает величины 96 %, затем длительное время эта величина остается постоянной, и только после 200 час. старения вновь наблюдается увеличение растворимости на 3 % и «спивка» достигает первоначального значения.

Это подтверждается также определением равновесной степени набухания пленок ФА в спирте: в процессе старения набухание снижается от 17 до 11 %.

Далее проводили определение твердости на термостатированном маятниковом приборе [4]. На рис. 4, а представлена зависимость твердости покрытий от температуры для исходных пленок и в процессе старения. Пленка лака ФА после отверждения имеет исходную твердость 0,8, которая в широком диапазоне температур 20–100° остается достаточно высокой. В процессе старения твердость пленок возрастает и уже после 20 час. старения достигает величины 0,9 (кривая 2 на рис. 4, а). После 20, 60 и 80 час. старения характер кривых и величины значений твердости практически мало отличаются друг от друга (кривые 2, 3, 4 на рис. 4, а). При старении покрытия в течение 120 час. твердость пленки, определяемая при 20°, достигает величины 0,9, что соответствует твердости пленки после 20 час. старения. Однако твердость определяемая в интервале температур 40–160°, по своим значениям гораздо выше для пленок, подвергшихся старению, чем для исходной пленки. Так, твердость пленки после отверждения, определяемая при 80°, составляла 0,35, а для пленок после старения в течение 20, 60, 80 и 120 час.—0,65–0,75 (ср. кривую 1 с 2, 3, 4, 5 на рис. 4, а). Старение пленки лака ФА в течение 200 час. приводит к снижению твердости, определяемой при 20° (0,7), по сравнению с исходной пленкой (0,8). Однако твердость пленки, равная 0,7, сохраняется и при 40, 60 и 80°. Более того, нагрев пленки до 160° приводит к снижению твердости лишь до 0,35.

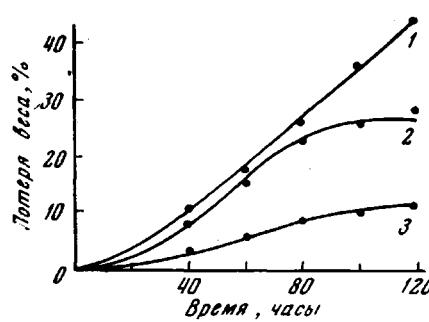
Рис. 5. Зависимость потери веса от времени старения:
1 — пленка лака ФА; 2 — пленка эмали ФА-737 с TiO₂; 3 — пленка эмали Ф-737 с алюминиевой пудрой

Ределияется в интервале температур 40–160°, по своим значениям гораздо выше для пленок, подвергшихся старению, чем для исходной пленки. Так, твердость пленки после отверждения, определяемая при 80°, составляла 0,35, а для пленок после старения в течение 20, 60, 80 и 120 час.—0,65–0,75 (ср. кривую 1 с 2, 3, 4, 5 на рис. 4, а). Старение пленки лака ФА в течение 200 час. приводит к снижению твердости, определяемой при 20° (0,7), по сравнению с исходной пленкой (0,8). Однако твердость пленки, равная 0,7, сохраняется и при 40, 60 и 80°. Более того, нагрев пленки до 160° приводит к снижению твердости лишь до 0,35.

Интересные данные получены при определении твердости в интервале температур для пленок эмалей ФА-737, пигментированных TiO₂ и алюминиевой пудрой (рис. 4, б, в соответственно). Характер зависимости твердости от температуры и абсолютные значения твердости пленок эмалей, пигментированных TiO₂, и лака ФА практически одинаковы (сравнение рис. 4, б с рис. 4, а). Следует обратить внимание, что твердость эмали с алюминиевой пудрой, исходной и в процессе старения, определяемая при 20°, несколько ниже по сравнению с пленкой лака ФА и эмали, пигментированной TiO₂, и составляет 0,58–0,65. В то же время, что особенно важно, исходная твердость пленок, определяемая в интервале температур 100–160°, выше для пленки эмали, наполненной алюминиевой пудрой.

Весьма интересно, что в случае наполнения лака ФА алюминиевой пудрой выше 60° твердость переходит в область постоянного значения. Система, по-видимому, становится стабильной.

Изучение фототермической деструкции пленок весовым методом (рис. 5) и методом ИК-спектроскопии (рис. 6) показало, что в пленке лака ФА при старении протекают процессы деструкции. Так, потеря веса пленки лака после 60 час. старения составляет 17,5 %, а после 120 час.—44 % (рис. 5, кривая 1). Для изучения деструкции методом ИК-спектроскопии пленки наносили из растворов на полированые пластины из NaCl. Толщина пленок, так же как и в случае определения дест-



рукции весовым методом, составляла 10 мк. Спектры записывали на спектрофотометре UR-10.

На рис. 6 приведены ИК-спектры пленок лака ФА исходной после отверждения (кривая 1), в процессе старения после 60 час. (кривая 2) и 120 час. (кривая 3). Степень старения пленок устанавливали по изменению полос поглощения связей C—O—C, CH и ароматических колец фталевого эфира.

Из сравнения кривых 1, 2 и 3 на рис. 6 видно, что существенное изменение ИК-спектров пленки ФА наблюдается в интервале частот 3000—2800 см⁻¹, связанное с уменьшением валентных колебаний CH-связей. Наблюдается уменьшение полосы поглощения ароматической части фталевого ангидрида около 1600 см⁻¹, что также свидетельствует о деструкции пленки. Наиболее существенное изменение полосы поглощения для пленки ФА обнаружено в интервале частот 1270—1300 см⁻¹, что обусловлено разрывом первоначальных связей C—O—C при фототермической деструкции пленок. Наряду с этим происходит увеличение относительной интенсивности полосы поглощения при 1175 см⁻¹, говорящее об образовании новых эфирных связей C—O—C. Аналогичная картина получена при исследовании деструкции пленок алкидных связующих, модифицированных синтетическими смолами [1].

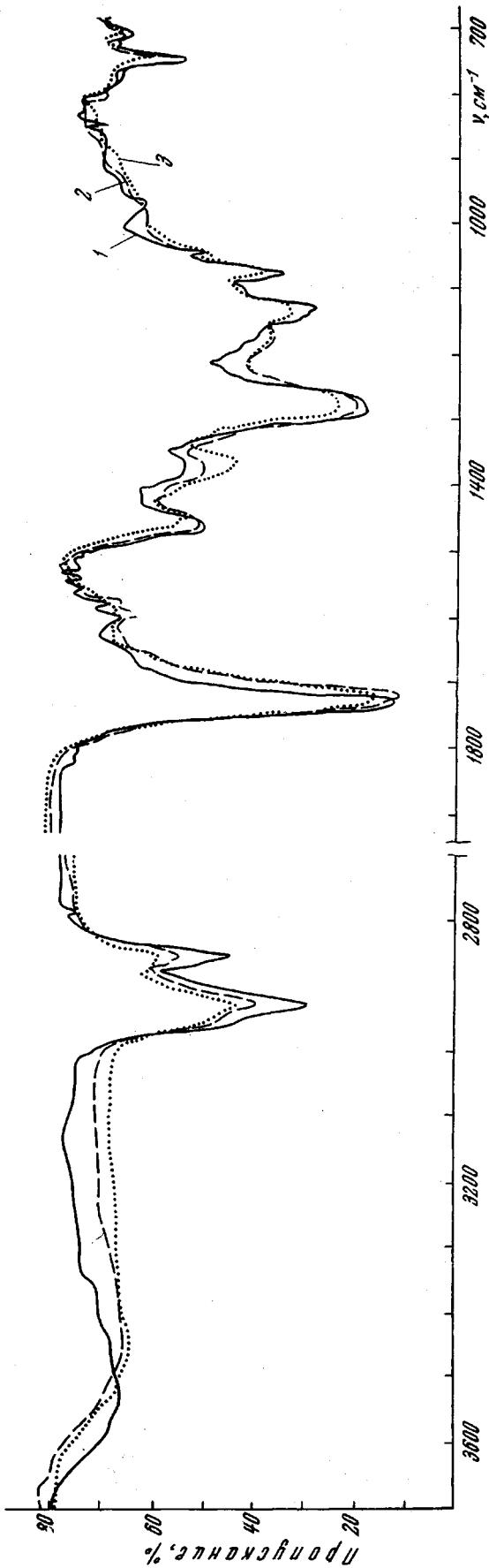


Рис. 6. ИК-спектры лака ФА:
1 — до старения; 2 — после 60 час.; 3 — после 120 час. старения

Интересно отметить, что в интервале частот 3600—3000 см^{-1} появляется широкая полоса, соответствующая группам OH, образование которых, по-видимому, связано с возникновением гидроперекисей и групп COOH. Об образовании новых групп COOH свидетельствует также расширение и смещение в более низкочастотную область полосы поглощения карбонильных групп (1740—1710 см^{-1}).

Исследование деструкции пленок эмалей, пигментированных двуокисью титана и алюминиевой пудрой, показало, что в наполненных системах

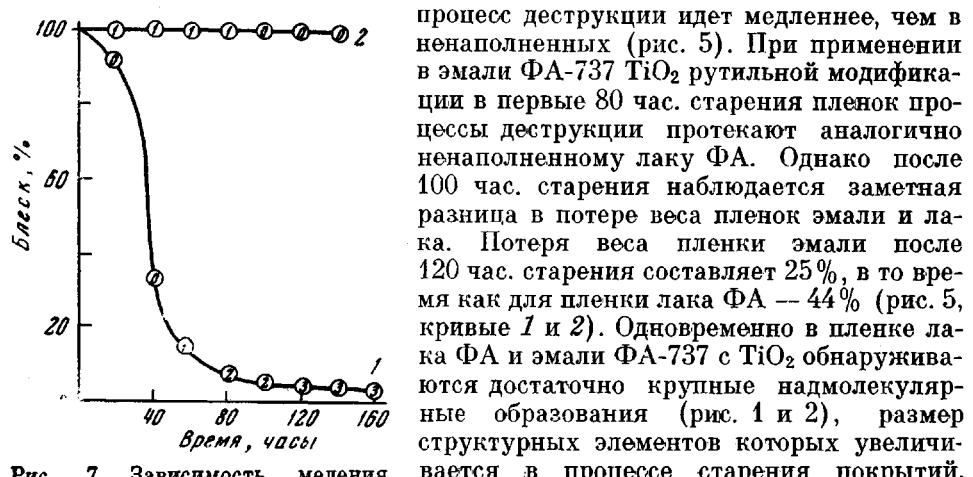


Рис. 7. Зависимость меления и потери блеска пленок эмалей ФА-737 с TiO_2 (1) и алюминиевой пудрой (2) от времени старения

теря веса пленки составляет всего лишь 11% (рис. 5, кривая 3). В этом случае возникающие структурные образования невелики и не наблюдается их значительного роста в процессе старения (рис. 3, б—г). Это еще раз подтверждает [5], что в лакокрасочных пленках могут протекать одновременно процессы деструкции и структурообразования. По-видимому, процессы деструкции, сопровождающиеся дальнейшим структурообразованием, оказывают влияние на изменение твердости пленок при атмосферном старении покрытий. Так, в эмали ФА-737, пигментированной TiO_2 , одновременно со значительной деструкцией имеет место рост надмолекулярных образований и изменение твердости, определяемой в интервале температур от 20 до 160° (рис. 4, б). В случае же эмали, наполненной алюминиевой пудрой, мала деструкция, незначительно изменение размера надмолекулярных образований и твердость, начиная с температуры 60—70° остается постоянной (рис. 4, в).

Далее изучали влияние процессов структурообразования на атмосфероустойчивость покрытий и, в первую очередь, на потерю блеска и меление. На рис. 7 приведена зависимость меления и потери блеска пленок эмалей ФА-737 от времени старения покрытий. Меление определяли на приборе по отпечатку мельящего слоя и оценивали по пятибалльной системе [6]. Едва заметное меление пленки эмали ФА-737, пигментированной TiO_2 , начинается после 60 час. старения, что соответствует потере блеска 85%, после 120 час. старения обнаруживается среднее меление (балл 3), и последующее старение не приводит к увеличению процесса меления.

Аналогичная картина наблюдается при старении этого покрытия в атмосферных условиях на климатической станции Москвы: после года экспозиции отмечается слабое меление, через 1,5 года — среднее и после 2 лет экспозиции процесс меления как бы затормаживается и дальнейшего разрушения пленки не наблюдается. Это можно объяснить процессами структурообразования, протекающими в пленке ФА-737. Рост надмолекулярных

структур приводит к тому, что часть TiO_2 агрегируется, другие частицы пигмента распределяются по структурным образованиям. Агрегация приводит к «выталкиванию» пигмента (рис. 2, б) и обуславливает меление пленки. Дальнейшее структурообразование приводит к получению более стабильных структур в виде «сеток», создающих как бы плотный каркас в пленке, что затрудняет дальнейшее структурообразование. Поэтому увеличения меления на этой стадии не обнаруживается.

Замечено весьма любопытное явление при изучении меления покрытия эмали ФА-737, наполненной алюминиевой пудрой. В первые 100 час. старения на покрытии наблюдается очень слабое меление, при этом блеск пленки остается без изменения. При последующем старении процесс меления полностью прекращается. Поскольку выделение следов алюминиевой пудры наблюдалось и в исходном состоянии пленки, то можно было сделать предположение о некотором перенаполнении системы. Поэтому можно было предполагать, что снижение объемной концентрации пигмента (ОКП) должно полностью устранить наблюдаемое явление. Однако уменьшение количества вводимой алюминиевой пудры даже в два раза не привело к устраниению процесса меления: пигмент по-прежнему до определенного времени старения покрытия выделялся на поверхности пленки.

Это также можно объяснить процессами структурообразования, приводящими к агрегированию алюминиевой пудры и выделению частиц пигмента на поверхности покрытия. Уже отмечалось выше, что мелкие частицы алюминиевой пудры, соизмеримые по величине со структурными образованиями, удерживаются на границах надмолекулярных структур (рис. 3, в). На первых ступенях процессов структурообразования, когда возникают только отдельные элементы «сетки», можно наблюдать выделение агрегатов пигмента на поверхности пленки (рис. 3, в). Однако на последующей ступени при образовании «сеток», проходящих через все поле зрения (рис. 3, г), процесс меления прекращается, система становится, по-видимому, стабильной и поверхность пленки сохраняет первоначальные декоративные свойства.

Следовательно, наблюдаемое нами явление «очищения» поверхности покрытия связано с характером структурообразования. Если в процессе старения лакокрасочных пленок возникают стабильные, небольшие по величине надмолекулярные структуры в виде сеток, то меление прекращается. Следовательно, в этом случае процесс меления, протекающий на первой стадии структурообразования, не представляет угрозы для потери защитных свойств покрытий. Если же в процессе старения наблюдается рост надмолекулярных структур и выделение пигмента на поверхности пленок увеличивается со временем, то меление резко снижает атмосферостойчивость покрытий. При практическом применении лакокрасочных покрытий представляет несомненный интерес предотвращение процесса меления путем регулирования надмолекулярной структуры пленкообразующего, либо замораживание меления, что особенно важно в тех случаях, когда трудно полностью ликвидировать процесс меления.

Как отмечалось выше, в пленке эмали ФА-737 вокруг крупных агрегатов пигмента возникают напряженные участки, легко просматриваемые в поляризованном свете. Поэтому представлялось существенным выяснить влияние внутренних напряжений, возникающих в процессе старения покрытий, на адгезионные и прочностные свойства исследуемых пленок. Измерение внутренних напряжений проводили консольным методом [7]. Адгезию определяли методом отрыва пленки от подложки через армированную стеклоткань [8]. Измерение прочности пленок на разрыв и удлинение проводили на машине «Rauenstein ZT-40» со скоростью деформации 50 mm/min .

На рис. 8 приведена зависимость внутренних напряжений и адгезии от времени старения покрытий. В исходной пленке лака ФА величина внутренних напряжений составляет 22 kG/cm^2 , а адгезия — 470 g/cm . В процессе

старения в лаковой пленке наблюдается рост внутренних напряжений: после 100 час. старения значение напряжений увеличивается до 70 кГ/см^2 , а затем величина их несколько снижается и после 140 час. старения достигает 58 кГ/см^2 (кривая 1 на рис. 8). Адгезия при этом остается высокой

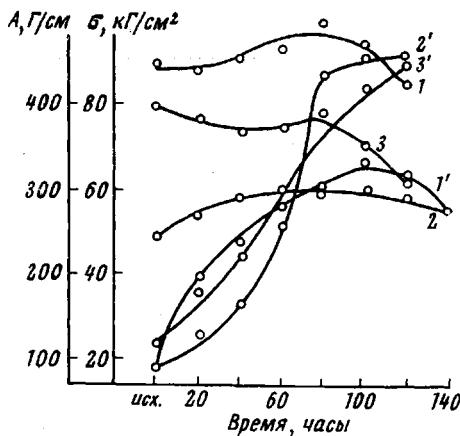


Рис. 8

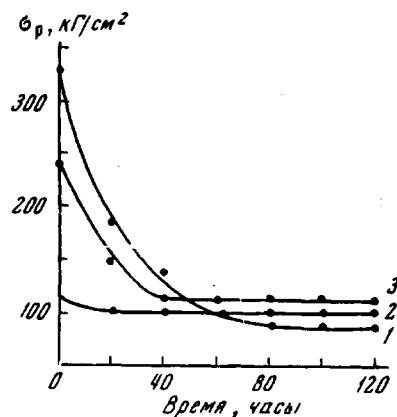


Рис. 9

Рис. 8. Зависимость внутренних напряжений и адгезии от времени старения:
1 — адгезия лака ФА; 1' — внутренние напряжения лака ФА; 2 — адгезия эмали ФА-737 с TiO_2 ; 2' — внутренние напряжения эмали ФА-737 с TiO_2 ; 3 — адгезия эмали ФА-737 с алюминиевой пудрой; 3' — внутренние напряжения эмали ФА-737 с алюминиевой пудрой

Рис. 9. Зависимость прочности на разрыв от времени старения
1 — лак ФА; 2 — эмаль ФА-737 с TiO_2 ; 3 — эмаль ФА-737 с алюминиевой пудрой

(470—500 г/см) (кривая 1 на рис. 8). При введении в лак ФА двуокиси титана наблюдается резкое увеличение внутренних напряжений в процессе старения пленки по сравнению с ненаполненной системой. Максимальное значение внутренних напряжений достигает 92 кГ/см^2 (кривая 2' на рис. 8). Адгезия пленки, пигментированной TiO_2 , составляет 250—300 г/см (кривая 2 на рис. 8).

В пленке лака ФА, наполненного алюминиевой пудрой, в процессе старения обнаруживается значительный рост внутренних напряжений (от 22 кГ/см² для исходной пленки до 90 кГ/см² после 100 час. старения (рис. 8, кривая 3'), а адгезия при этом остается достаточно высокой — 400 г/см и только после 100 час. старения несколько снижается, достигая значения 320 г/см (рис. 8, кривая 3). Любопытно отметить, что величины внутренних напряжений в пленках эмали ФА-737 с TiO_2 и алюминиевой пудрой практически одинаковы (ср. кривые 2' и 3' на рис. 8), а адгезия пленки больше для системы, наполненной алюминиевой пудрой, по сравнению с пленкой, пигментированной TiO_2 (ср. кривые 3 и 2 на рис. 8).

Из приведенных экспериментальных данных следует, что между внутренними напряжениями и адгезией пленки существует определенная зависимость: чем больше значение напряжения, тем меньше величина адгезии. Наполнение лака ФА в обоих случаях приводит к росту внутренних напряжений и снижению адгезии по сравнению с ненаполненной системой.

Однако введение в лак ФА алюминиевой пудры способствует увеличению адгезии пленки по сравнению с пленкой, наполненной TiO_2 , при сохранении больших значений внутренних напряжений. Увеличение внутренних напряжений в пигментированных пленках можно объяснить протекающими процессами структурообразования.

Исследование прочностных свойств пленок показало, что если исходная пленка лака ФА имеет прочность на разрыв 330 кГ/см² и надмолеку-

лярных структур в ней практически не обнаружено, то в процессе старения прочность пленки резко падает, достигая 90 кГ/см^2 . При этом наблюдается формирование надмолекулярных структур (рис. 1, а, б), сопровождающееся ростом внутренних напряжений (рис. 8), что и приводит к снижению прочностных характеристик пленки (рис. 9, кривая 1).

В пленке эмали ФА-737, пигментированной TiO_2 , уже в исходном состоянии обнаружены структурные образования (рис. 2, а), более высокое значение внутренних напряжений (рис. 8) и снижение прочности пленки на разрыв ($\sigma_p = 120 \text{ кГ/см}^2$) по сравнению с непигментированной системой.

Влияние структурообразования на механические свойства лакокрасочных пленок особенно видно на примере эмали ФА-737, наполненной алюминиевой пудрой (рис. 9, кривая 3). Получение небольших по размерам и достаточно стабильных ленточных структур, сформированных в сетки, приводит к сохранению высоких механических характеристик в процессе старения покрытий, несмотря на большие значения внутренних напряжений, которые, казалось бы, должны были значительно снизить механическую прочность пленки. Однако последняя остается достаточно высокой. По-видимому, на формирование механических свойств существенное влияние оказывают процессы структурообразования.

Так, на рис. 1—3 можно наблюдать различную организацию надмолекулярных структур фенолоалкидного лака (ФА), ненаполненного и наполненного TiO_2 ; введение в ФА алюминиевой пудры мало изменяет характер структурообразования на начальном этапе. Соответственно этому и прочностные характеристики пленки эмали с алюминиевой пудрой и исходного лака близки по значению (рис. 9, кривые 2, 3). В то же время значение прочности пленок эмали с TiO_2 значительно ниже (рис. 9, кривая 2). При старении покрытий протекают дальнейшие процессы структурообразования, возникают сетчатые структуры, наиболее ярко выраженные в системе с алюминиевой пудрой, менее отчетливо в системе с TiO_2 и очень слабо в лаковой пленке. В соответствии с этим меняется и прочность пленок в процессе старения (рис. 9).

Итак, проведенные исследования показали, что механические свойства пленок на основе фенолоалкидных смол зависят от организации надмолекулярных образований, возникающих в процессе старения лакокрасочных покрытий.

Выводы

1. Изучение свойств и структуры лакокрасочных покрытий на основе фенолоалкидных смол в процессе старения показало, что в них протекают одновременно два процесса: деструкция и структурообразование. В исследованных лакокрасочных системах основную роль в формировании физико-механических свойств покрытий играют процессы структурообразования.

2. На примере эмали ФА-737 с алюминиевой пудрой показано, что в зависимости от характера структурообразования процессы меления могут быть заторможены на ранних стадиях образования надмолекулярных структур.

Научно-исследовательский и проектный
институт лакокрасочной промышленности
им. Л. Я. Карпова
Физико-химический институт

Поступила в редакцию
15 XII 1967

1. М. И. Калякина, Н. В. Майорова, З. Я. Берестнева, В. А. Кагин, Лакокрасочные материалы и их применение, 1967, № 6, 20.
2. М. И. Калякина, С. В. Якубович, А. А. Благонравова, Лакокрасочные материалы и их применение, 1962, № 5, 25.

ЛИТЕРАТУРА

3. М. И. Калякина, С. В. Якубович, В. В. Маслов, Исследование лакокрасочных покрытий в условиях повышенной влажности и температуры, ГОСИНТИ, 1961.
 4. М. И. Калякина, С. В. Якубович, Лакокрасочные материалы и их применение, 1960, № 4, 20.
 5. М. И. Калякина, Н. В. Майорова, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 2618, 1968.
 6. М. И. Калякина, И. С. Гончаров, Лакокрасочные материалы и их применение, 1963, № 4, 60.
 7. А. Т. Санжаровский, Г. И. Епифанов, Высокомолек. соед., 2, 1698, 1703, 1709, 1960.
 8. Н. Л. Масленникова, С. В. Якубович, Лакокрасочные материалы и их применение, 1962, № 4, 20.
-

EFFECT OF STRUCTURES ON BEHAVIOR OF POLYMER COATS BASED ON PHENOL-ESTER RESINS

*M. I. Karyakina, N. V. Matorova, B. P. Kosmachevskii,
Z. Ya. Berestneva, V. A. Kargin*

Summary

Structures in polymer coating based on phenol-ester resin have been studied. Rising of network-like supermolecular structures favours stabilization of the system. It was shown that supermolecular organization influences physico-mechanical behavior and atmosphere resistance of the coats.
