

Экспериментально найденные преимущества ППО, подтверждающие взгляды, высказанные в литературе, можно объяснить, по-видимому, возможностью с их помощью сохранять молекулярную сетку вулканизата при окислении. ППО, реагируя с перекисями окисляющегося вулканизата, соединяют разрывающиеся молекулярные цепи. Причиной большей их эффективности может быть также лучшая совместимость с каучуком и отсутствие выцветания на поверхности.

Выводы

1. Синтезированы полимерные (высокомолекулярные) противоокислители, содержащие ингибирующую группу в молекуле полимера, на основе альдегидного каучука, аминов и двухзамещенных фенолов.

2. Выявлена большая эффективность полимерных противоокислителей по сравнению с низкомолекулярными противоокислителями того же типа: неозоном Д и П-23 в ненаполненных смесях из НК при утомлении и старении в ненапряженном и в химически напряженном состояниях.

Ярославский технологический
институт

Поступила в редакцию
23 V 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев, Окисление каучуков и резин, Госхимиздат, 1957.
2. Л. Г. Ангерт, А. С. Кузьминский, Роль и применение антиоксидантов в каучуках и резинах, Госхимиздат, 1957.
3. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, Е. С. Торсунова, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1961, 1966.
4. В. А. Каргин, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 6.
5. Э. И. Барг, Технология пластических масс, Госхимиздат, 1954, стр. 355.
6. М. Б. Нейман, В. Б. Миллер, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 11, 242, 1966.
7. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 27.
8. М. И. Фарберов, Г. С. Миронов и др., Авт. свид. 144164, 1962; Бюлл. изобретений, 1962, № 2, 17.
9. З. М. Румянцева, В. Г. Эпштейн, Э. Г. Лазарянц и др., Каучук и резина, 1964, № 6, 9.
10. R. C. Schulz, C. Fauth, W. Kegn, Makromolek. Chem., 20, 161, 1956.

УДК 678.01:53

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПЛЕНОК ПРИ ИХ НАБУХАНИИ В ВОДЕ

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

Ранее нами было показано, что проницаемость пленок не является единственным фактором, определяющим защитные свойства лакокрасочных покрытий [1, 2].

Обнаружение надмолекулярных структур в лакокрасочных пленках [3, 4] и установление влияния структурообразования на атмосфераустойчивость покрытий [5—7] дает основание полагать, что набухание пленок в воде и их водопроницаемость находятся в определенной зависимости от структурообразования.

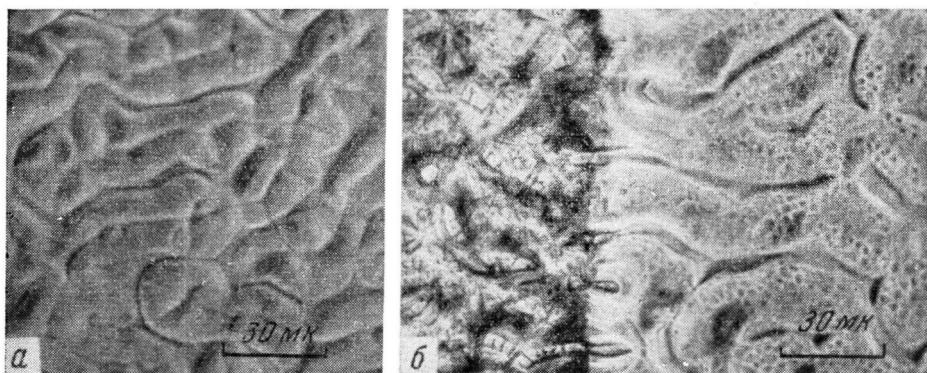


Рис. 1. Пленка БМК-5 после 60 час. старения:
а — до набухания; б — после набухания в воде в течение 5 час.

Поскольку механизм структурообразования был достаточно подробно рассмотрен на аморфном линейном сополимере бутилметакрилата и метакриловой кислоты (БМК-5) и на сополимере, модифицированном крезолоформальдегидной смолой резольного типа (К-212-01), [7] представляло интерес исследовать на этих же системах связь между структурообразованием, протекающим в покрытиях в процессе старения, и набуханием и проницаемостью пленок.

Пленки толщиной 70 мк формовали из раствора на стеклянные подложки.

Набухание пленок в воде и водопроницаемость определяли стандартным методом [8].

Надмолекулярную структуру пленок изучали в оптическом микроскопе МБИ-6.

На рис. 1, а приведена микрофотография пленки сополимера БМК-5 после 60 час. старения в камере солнечной радиации. В пленке БМК-5 возникает типичная полосатая структура. После старения пленка была помещена в воду, причем часть пленки находилась над поверхностью воды, т. е. в парах воды. После 5 час. набухания в воде пленку просушивали фильтровальной бумагой и просматривали в оптическом микроскопе (рис. 1, б).

Пленка, наблюдаемая в правой части рисунка, находилась в парах воды. Здесь отчетливо видно, что вода проникала внутрь полосатых структур, вследствие чего, они почти в два раза увеличились в объеме, очевидно, стали более рыхлыми. Пленка, находящаяся в воде, за это время практически разрушилась. Поэтому, в дальнейшем исследования проводили на сополимере БМК-5, модифицированном крезолоформальдегидной смолой (К-212-01).

Пленку сополимера БМК-5, спитого крезолоформальдегидной смолой, также подвергали искусственному старению в камере солнечной радиации в течение 60 час. (рис. 2, а) и 160 час. (рис. 3, а). Затем эти пленки целиком погружали в воду и после просушивания фильтровальной бумагой просматривали в микроскопе МБИ-6 через 5; 24 и 48 час. (рис. 2, б, в и 3, б, в, г).

Структура пленки после старения в течение 60 час. представляет собой сферолитоподобные образования, распределенные в бесструктурной части пленки (рис. 2, а). После 24-часового нахождения покрытия в воде видно, что капельки воды распределились по границам раздела сферолитоподобных структур достаточно плотным слоем и начали проникать внутрь структурных образований (рис. 2, б). После 48 час. воздействия воды

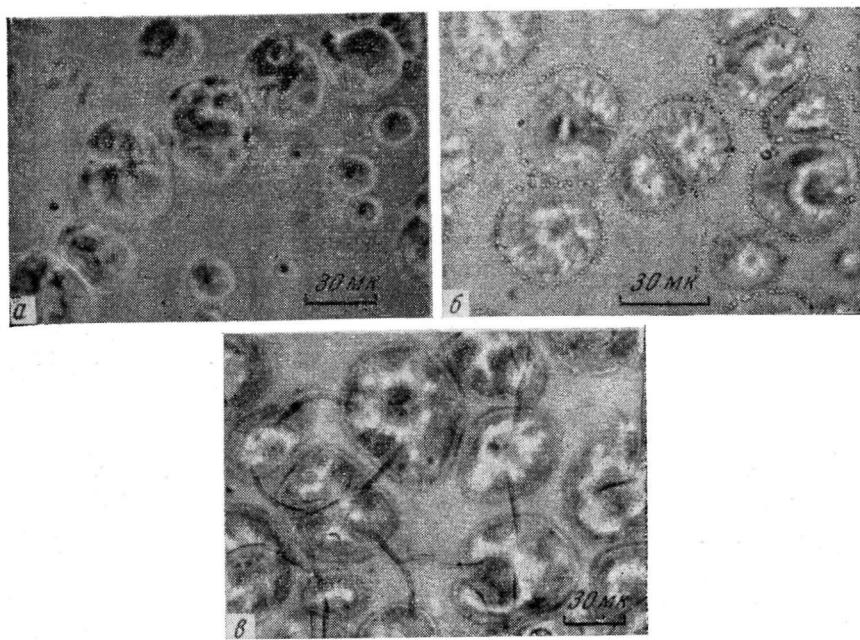


Рис. 2. Пленка БМК-5 с крезолоформальдегидной смолой К-212-01 после 60 час. старения:

a — до набухания; *б* — после набухания в воде в течение 24 час.; *в* — 48 час.

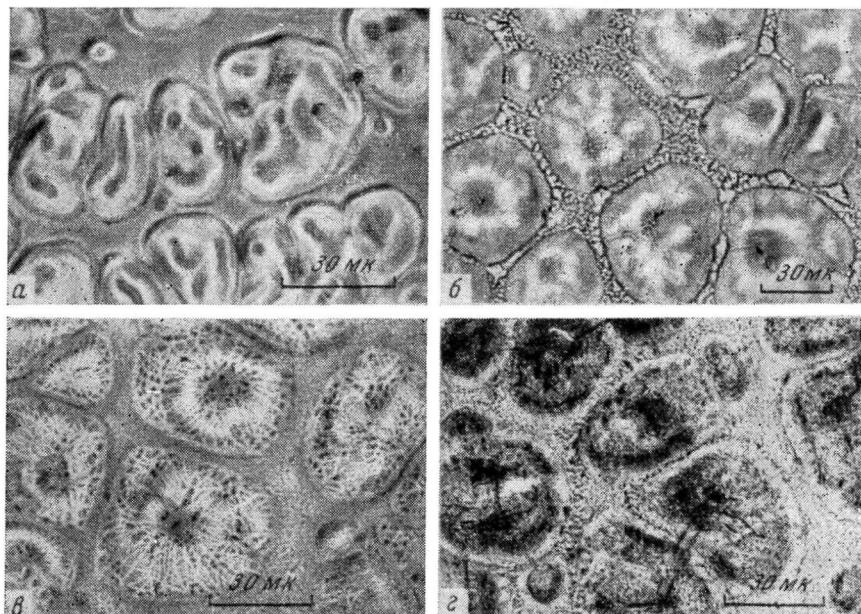


Рис. 3. Пленка БМК-5 с крезолоформальдегидной смолой К-212-01 после 160 час. старения:

a — до набухания; *б* — после набухания в воде в течение 5 час.; *в* — 24 часа; *г* — 48 час. наблюдалась проникновение воды внутрь «сферолитов» и образование тяжей между ними (рис. 2, *в*).

После старения пленки в течение 160 час. в ней возникают более крупные структурные образования (сравнить рис. 3, *а* и 2, *а*) и уже через 5 час. воздействия воды (рис. 3, *з*, *б*) более отчетливо наблюдается проник-

явление воды между структурами и внутрь «сферолитов». После 24-часового нахождения в воде видно значительное разрыхление и, можно сказать, начало разрушения структурных образований. Через 48 час. отмечается дальнейшее почти полное разрушение пленки.

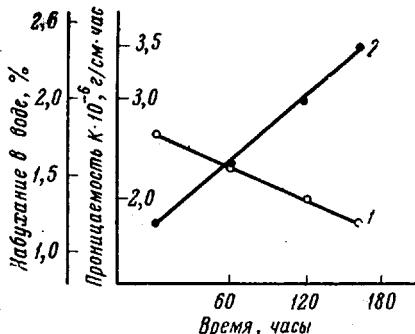


Рис. 4 Зависимость набухания пленок в воде (1) и водопроницаемости пленки БМК-5 с К-212-01 (2) от времени старения

кать отдельные пустоты, которые способствующие лучшему проникновению паров воды через пленку и увеличению ее водопроницаемости.

Таким образом, изложенные экспериментальные данные с очевидностью показывают, что возникающие в процессе старения надмолекулярные структуры оказывают существенное влияние на набухание и проницаемость лакокрасочных покрытий.

Выводы

На примере аморфного линейного сополимера бутилметакрилата с метакриловой кислотой БМК-5 и сополимера, модифицированного крезолоформальдегидной смолой резольного типа, показано, что возникающие в процессе старения в лакокрасочных пленках надмолекулярные структуры, оказывают существенное влияние на водонабухаемость и водопроницаемость пленок.

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

Поступила в редакцию
14 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, М. И. Каракина, З. Я. Берестнева, Докл. АН СССР, 120, 1005, 1958.
2. В. А. Каргин, М. И. Каракина, З. Я. Берестнева, Химич. пром-сть, 1956, № 5, 20.
3. В. А. Каргин, М. И. Каракина, З. Я. Берестнева, Н. В. Майорова, Докл. АН СССР, 170, 369, 1966.
4. М. И. Каракина, В. А. Каргин, З. Я. Берестнева, Н. В. Майорова, Высокомолек. соед., Б9, 346, 1967.
5. М. И. Каракина, Н. В. Майорова, Лакокрасочные материалы и их применение, 1966, № 5, 44.
6. М. И. Каракина, Н. В. Майорова, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Лакокрасочные материалы и их применение, 1967, № 3, 34.
7. М. И. Каракина, Н. В. Майорова, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 2618, 1968.
8. С. В. Якубович, Испытания лакокрасочных материалов и покрытий, Госхимиздат, 1952.