

УДК 620.183.678.744

**ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПОКРЫТИЙ
ИЗ СОПОЛИМЕРА БУТИЛМЕТАКРИЛАТА И МЕТАКРИЛОВОЙ
КИСЛОТЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ИХ К ПРОЦЕССАМ СТАРЕНИЯ**

E. A. Каневская, A. M. Щепилов, P. I. Зубов

В последнее время в ряде работ показано, что в процессе формования и старения полимерных покрытий в них возникают надмолекулярные структуры, которые в значительной степени определяют их свойства [1—6].

Однако влияние исходной структуры полимерных покрытий на устойчивость их к процессам старения не рассматривалось.

В данной работе делается попытка выяснить этот вопрос путем исследования влияния надмолекулярной структуры покрытий, полученных из различных растворителей, на процессы термоокислительной и фотохимической деструкции.

В качестве объекта исследования были выбраны лаковые покрытия на основе линейного аморфного сополимера бутилметакрилата с метакриловой кислотой (содержание карбоксильных групп 5%, $T_c = 40^\circ$), полученные из смеси 95 вес.% бутилацетата и 5 вес.% бутанола (растворитель 1) и смеси 95 вес.% бутанола и 5 вес.% бутилацетата (растворитель 2). Характеристическая вязкость сополимера в растворителе 1 составляет 65 $\text{мл}/\text{г}$, а в растворителе 2—30 $\text{мл}/\text{г}$. Это дает основание считать, что растворитель 2 является термодинамически более «плохим» растворителем, чем растворитель 1.

В соответствии с работой [7] надмолекулярная структура покрытий, полученных из различных по своему качеству растворителей, может иметь отличный характер.

Изучение морфологии пленок проводили методом реплик с поверхности лаковых пленок, формование которых осуществляли на стеклянных подложках или подложках из алюминиевой фольги*. Устойчивость покрытий к термоокислительному и фотохимическому старению исследовали весовым методом и методом ИК-спектроскопии [8]. Старение покрытий осуществляли по сухому циклу в везерометре ИП-1-3, принятом для ускоренных испытаний покрытий. Толщина покрытий во всех случаях составляла 15 $\mu\text{м}$; покрытия высушивали после формования в вакуумном шкафу при 60° до постоянного веса.

Исходные покрытия и покрытия, подвергнутые старению в везерометре, про-сматривали в поляризационных микроскопах МИН-8 и МИМ-8.

Для исходных покрытий не наблюдали различий при рассмотрении их в поляризационном микроскопе, а также при изучении реплик с их поверхности в электронном микроскопе, поэтому для выявления исходной структуры покрытий применяли метод кислородного травления [1, 9, 10].

Микрофотографии реплик исходных покрытий, полученных из различных растворителей, а также покрытий, подвергнутых кислородному травлению в течение 10 мин., приведены на рис. 1, а—в.

Как видно из рис. 1, метод кислородного травления позволяет выявить различие в структуре покрытий.

Для покрытий, полученных из растворителя 1, характерны довольно крупные агрегаты, которые, в свою очередь, состоят из более мелких глобуллярных структур (рис. 1, б).

* Выражаем благодарность С. С. Ивановой за проведение электронно-микроскопических исследований.

Для покрытий, полученных из растворителя 2, наблюдаются плотные надмолекулярные образования типа глобул (рис. 1, в).

В связи с тем, что формование покрытий проходит через стадию концентрированного раствора, для установления взаимосвязи между свойствами концентрированных растворов и характером возникающих из них надмолекулярных структур представляло интерес исследование концентрационной и сдвиговой зависимости вязкости.

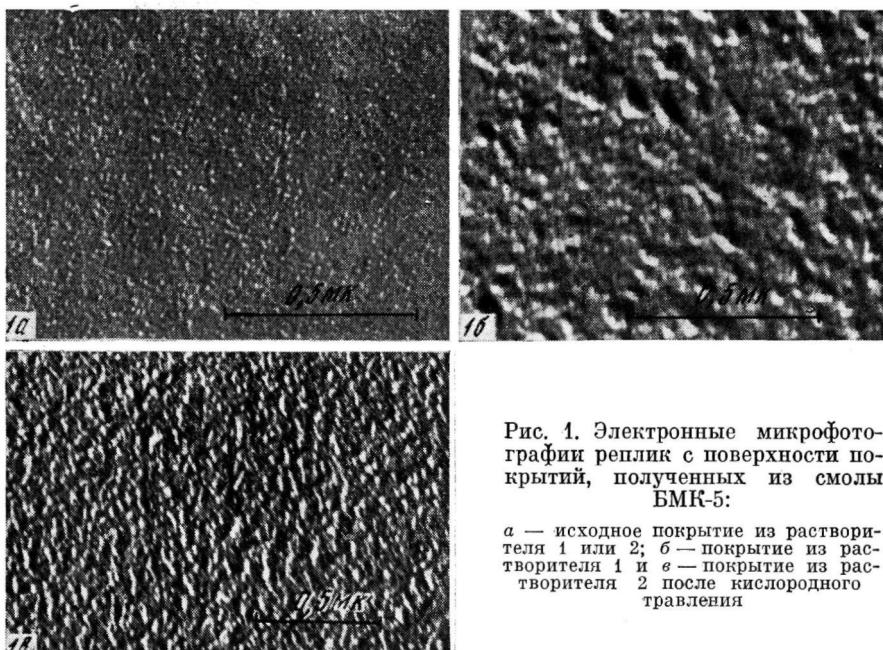


Рис. 1. Электронные микрофотографии реплик с поверхности покрытий, полученных из смолы БМК-5:

а — исходное покрытие из растворителя 1 или 2; б — покрытие из растворителя 1 и в — покрытие из растворителя 2 после кислородного травления

Результаты исследования концентрационной и сдвиговой зависимостей вязкости растворов сополимера в растворителях 1 и 2 представлены на рис. 2. С увеличением концентрации сополимера в растворителе 2, начиная с концентрации 35 %, наблюдается резкое возрастание вязкости, причем в этом же интервале концентраций с увеличением градиента скорости сдвига вязкость раствора сополимера в растворителе 2 уменьшается гораздо сильнее, чем в растворителе 1. Более свернутая конформация макромолекул в разбавленных растворах и резкое возрастание вязкости в концентрированных растворах свидетельствуют о том, что внутри- и межмолекулярные взаимодействия в полимере являются более выгодными, чем взаимодействие с растворителем [11].

По-видимому, немонотонное возрастание вязкости концентрированных растворов сополимера в растворителе 2 и ее значительное уменьшение с увеличением градиента скорости сдвига обусловлены процессами структурообразования в концентрированных растворах вследствие усиления межмолекулярного взаимодействия.

В свою очередь, силы межмолекулярного взаимодействия могут препятствовать протеканию процессов структурообразования, поэтому в покрытиях, полученных из «худшего» растворителя, надмолекулярные структуры меньше по размерам и плотнее, чем из «лучшего» растворителя.

Для покрытий, сформованных из различных растворителей и различающихся размером и характером надмолекулярных структур, исследовали устойчивость к процессам термоокислительной и фотохимической деструкции.

Изучение ИК-спектров пленок сополимера, полученных из различных

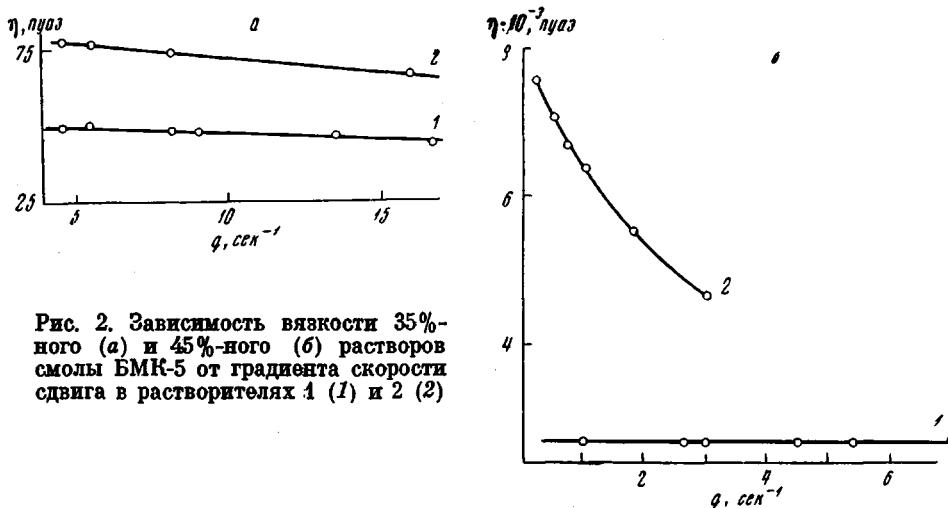


Рис. 2. Зависимость вязкости 35%-ного (а) и 45%-ного (б) растворов смолы БМК-5 от градиента скорости сдвига в растворителях 1 (1) и 2 (2)

растворителей, показало, что процессы старения в обоих случаях имеют одинаковый характер, но различаются по скорости (рис. 3). Основным процессом распада является деполимеризация пленкообразующего с отщеплением мономерных звеньев, которая в присутствии кислорода воздуха сопровождается окислением пленкообразующего и отщепленного мономера [12]. Вследствие протекания этих процессов и испарения летучих продуктов распада наблюдается равномерное уменьшение интенсивности поглощения всех полос спектра, за исключением области $3000-3500 \text{ см}^{-1}$. В этой области интенсивность полос поглощения несколько возрастает из-за накопления продуктов окисления, содержащих OH-группы. Возрастание интенсивности полосы поглощения в области $2500-2700 \text{ см}^{-1}$, а также титрование растворов сополимера спиртовым раствором щелочи свидетельствуют о том, что группы OH входят в состав карбоксильных групп [13, 14].

Относительное изменение оптической плотности полос поглощения валентных колебаний групп C=O для покрытий с различной надмолекулярной структурой представлено на рис. 4. Из этих данных видно, что процессы термоокислительной и фотохимической деструкции различаются по скорости для покрытий одного и того же химического строения, но имеющих различный характер надмолекулярной структуры. Более устойчивыми к процессам деструкции являются покрытия с более мелкой и плотной надмолекулярной структурой, полученные из худшего растворителя.

Об устойчивости покрытий к процессам старения можно также судить по скорости потери летучих продуктов деструкции или по уменьшению веса покрытий. Зависимость уменьшения веса покрытий, полученных из различных растворителей, от времени старения их в везерометре представлена на рис. 5. Эти данные показывают, что уменьшение веса покрытий за одинаковое время облучения ниже для покрытия, полученного из худшего растворителя.

Следовательно, покрытия на основе одного и того же пленкообразующего с более мелкой и плотной надмолекулярной структурой имеют более высокую устойчивость к процессам термоокислительного и фотохимического старения, чем покрытия с более крупной надмолекулярной структурой.

Микрофотографии реплик с поверхности покрытий, полученных из различных растворителей, после старения в течение 20 час. представлены на рис. 6.

Из данных рис. 6 видно, что покрытия из худшего растворителя в процессе старения имеют более мелкую и плотную глобуляторную структуру в сравнении с покрытиями, полученными из лучшего растворителя.

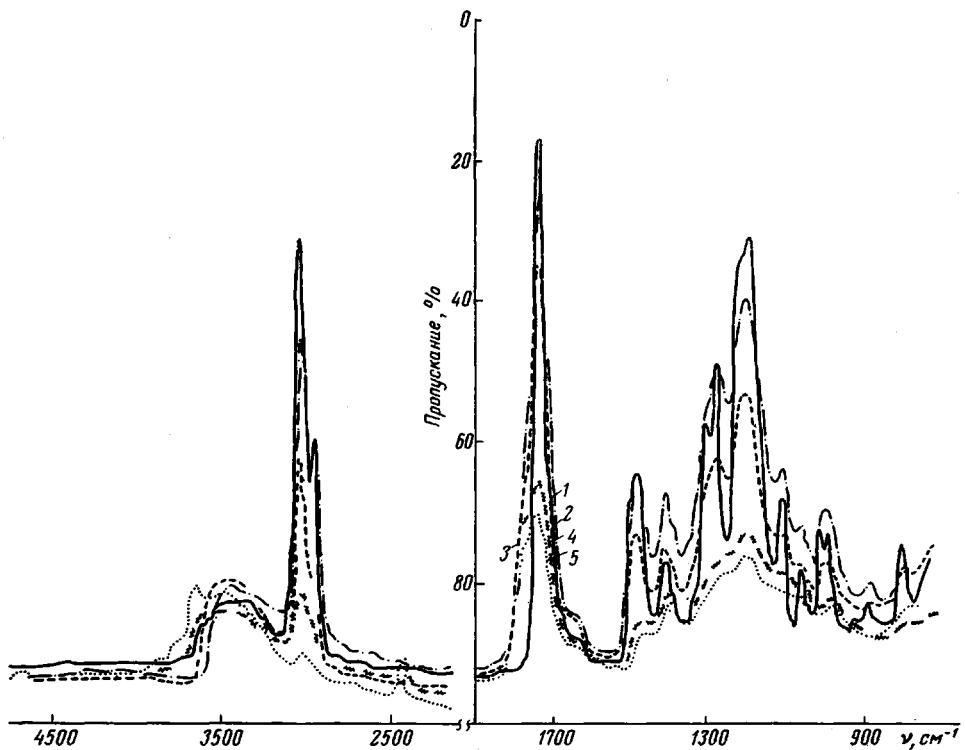


Рис. 3. Изменение ИК-спектра пленки из смолы БМК-5 при старении в везерометре ИП-1-3:

1 — исходная пленка; 2 — после 5 час. старения пленки из растворителя 2; 3 — то же из растворителя 1; 4 — после 15 час. старения пленки из растворителя 2; 5 — то же из растворителя 1

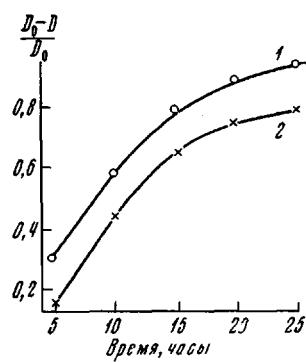


Рис. 4

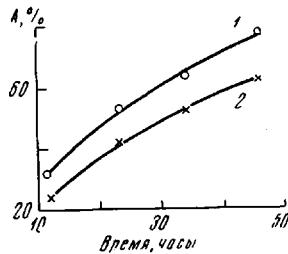


Рис. 5

Рис. 4. Изменение оптической плотности в зависимости от времени старения пленок БМК-5 в аппарате ИП-1-3 для полосы поглощения валентных колебаний групп CO; пленка из растворителей 1 (1) и 2 (2)

Рис. 5. Зависимость весовых потерь покрытий (A) из смолы БМК-5 от времени облучения; покрытие из растворителей 1 (1) и 2 (2)

Следует отметить, что при наблюдении в поляризационный микроскоп различия в структуре покрытий, полученных из различных растворителей, после их старения в везерометре не обнаруживаются.

Таким образом, из изложенного вытекает, что размер надмолекулярных структурных образований, возникающих при формировании полимерных покрытий, оказывает влияние не только на физико-механические свойства покрытий, но и на их устойчивость к процессам термоокислительного и фо-

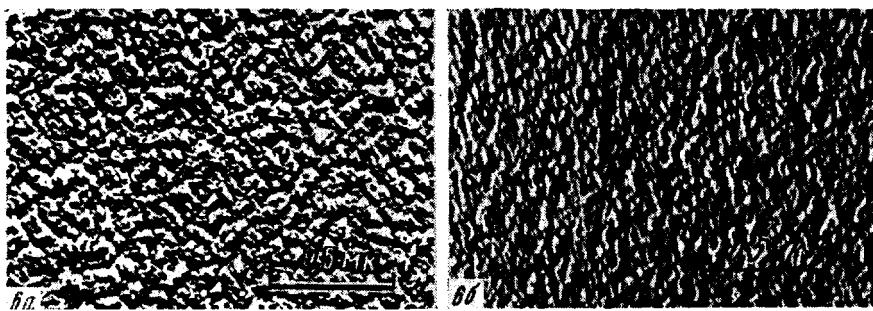


Рис. 6. Электронные микрофотографии реплик с поверхности покрытий из смолы БМК-5 после облучения в течение 20 час. в аппарате ИП-1-3; покрытие из растворителей 1 (а) и 2 (б)

тохимического старения, причем более устойчивыми к старению являются покрытия с более мелкой и плотной надмолекулярной структурой.

Выражаем благодарность В. А. Каргину за интерес, проявленный при обсуждении данной работы.

Выводы

Исследование процессов структурообразования и старения в покрытиях на основе смолы БМК-5, полученных из различных растворителей, показало, что в покрытиях, сформованных из термодинамически «плохого» растворителя, образуются более мелкие и плотные надмолекулярные структуры. В покрытиях, полученных из термодинамически «хорошего» растворителя, образуются более крупные агрегаты, состоящие из мелких глыбул.

Установлено, что покрытия с более мелкой и плотной надмолекулярной структурой, устойчивее к процессам термоокислительной и фотохимической деструкции.

Научно-исследовательский институт
технологии лакокрасочных покрытий
Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию
10 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Зубов, М. Р. Киселев, Л. А. Сухарева, Докл. АН СССР, 176, 336, 1967.
2. П. И. Зубов, Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, Колloidн. ж., 28, 645, 1966.
3. Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., А9, 1857, 1967.
4. В. А. Каргин, М. И. Каракина, З. Я. Берестнева, Н. В. Майорова, Докл. АН СССР, 170, 369, 1966.
5. М. И. Каракина, М. Б. Константинопольская, Н. В. Майорова, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Колloidн. ж., 29, 348, 1967.
6. М. И. Каракина, Н. А. Майорова, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Лакокрасочные материалы и их применение, 1967, № 3, 34.
7. Л. А. Сухарева, П. И. Зубов, М. Р. Киселев, Высокомолек. соед., Б10, 92, 1968.
8. Е. А. Каневская, С. В. Якубович, М. Г. Фейман, Т. Л. Каменецкая, В. А. Локуциевский, IX Congress, FATIPEC, 1968, p. 22.
9. М. Р. Киселев, Э. И. Евко, В. М. Лукьянович, Заводск. лаб., 32, 201, 1966.
10. К. З. Гумаргалиева, Е. М. Белавцева, М. Р. Киселев, Е. И. Евко, В. М. Лукьянович, Высокомолек. соед., 8, 1742, 1966.
11. П. И. Зубов, Ю. С. Липатов, Е. А. Каневская, Докл. АН СССР, 141, 387, 1964.

12. Н. Г р а с с и, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959.
13. С. F. Bersch, M. R. Harvey, G. B. A c h n a m e r, J. Res. Nat. Bur. Standards,
60, 481, 1958.
14. I. E. Campbell, J. Polymer Sci., 18, 461, 1955.
-

EFFECT OF SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF THE COATINGS
FROM BUTYLMETHACRYLATE-METHACRYLIC ACID COPOLYMER
ON THE RESISTANCE TO AGING PROCESSES

[*E. A. Kaneveskaya, A. M. Shchepilov, P. I. Zubov*

S u m m a r y

Structures and aging in the coatings based on the resin BMA-5 prepared from different solvents have been studied. In the coatings prepared from the poor solvent fine and dense structures are formed, from the good one the larger aggregates made up of the fine globulae are observed. The coatings with the fine and dense supermolecular structure are more stable in course of thermooxidative and photochemical degradation.
