

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И СВОЙСТВ ПЕНТАФТАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

*B. C. Маркина, Л. М. Крылова, М. Р. Киселев,
Л. А. Сухарева, М. И. Калякина, П. И. Зубов*

Отверждение пентафталевых покрытий связано с одновременным протеканием сложных химических и физико-химических процессов, обусловленных окислением, полимеризацией, структурообразованием и др. [1—3].

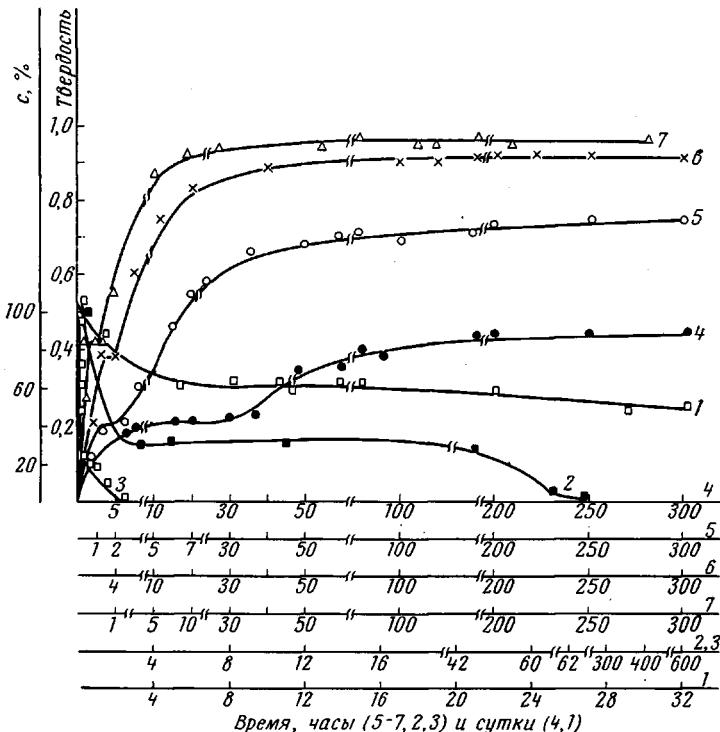


Рис. 1. Изменение концентрации двойных связей с (1—3) и твердости (4—7) при формировании пентафталевых пленок при 20 (1, 4); 80 (2, 5); 120 (3, 6) и 180° (3, 7)

В данной работе изучали влияние условий формирования на структурные превращения, протекающие при отверждении пентафталевых пленок.

Объектом исследования являлся лак ПФ-069 на основе пентафталевого полимера, представляющего собой продукт конденсации фталевого ангидрида, пентаэритрита иmono- и диглицеридов льняного масла. Формирование пленок осуществляли при температурах 20, 80, 120 и 180°. Структуру и свойства покрытий изучали методами, описанными в работах [4, 5]. Исследование характера структурных превращений на отдельных стадиях формирования пентафталевых покрытий при различных температурах проводили с помощью метода ИК-спектроскопии.

Из рис. 1 (кривые 1—3) видно, что пленкообразование покрытий при 20° в течение 5 суток сопровождается израсходованием двойных связей до 30, после 30 суток — до 40%; при отверждении покрытий при 80° в течение 3 час. наблюдается израсходование двойных связей до 50, а после

30 час. — до 70%; при отверждении пленок при 180° в течение 5 мин. происходит исчезновение двойных связей до 60, а после 15 мин. — до 80%.

Одной из существенных характеристик, раскрывающей процессы отверждения пленок, служит показатель твердости. Представляло интерес исследовать твердость покрытий в процессе формирования пентафталевых лаковых пленок при различных температурных режимах. Из рис. 1 (кривые 4—7) видно, что после достижения определенной величины твердости она остается неизменной в течение некоторого периода, зависящего от температуры.

Кривые рис. 1, отражающие кинетику изменения двойных связей и твердости при различных режимах формирования пленки, имеют различный характер. Для выяснения причины этого различия было проведено определение внутренних напряжений в процессе формирования пентафталевых покрытий.

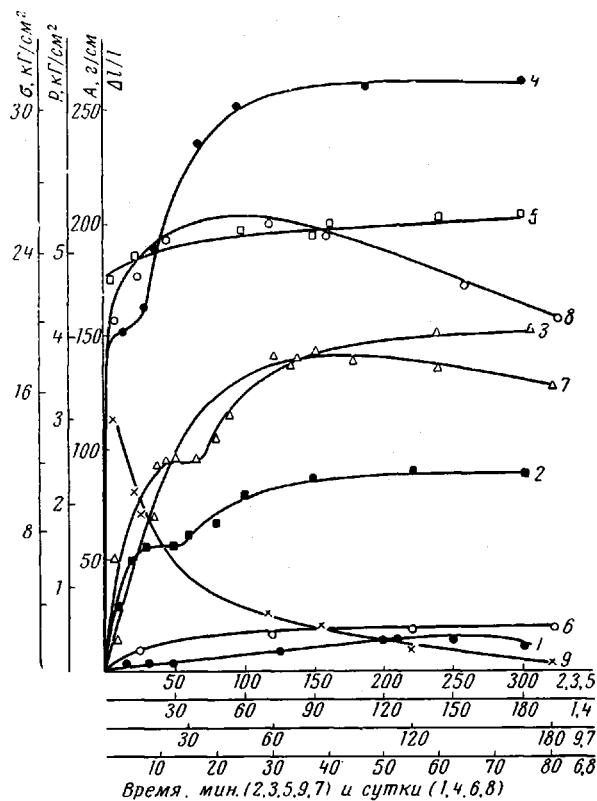


Рис. 2. Изменение внутренних напряжений σ (1—3), адгезии A (4, 5), прочности на разрыв P (6, 7) и удлинения $\Delta l/l$ (8, 9) при формировании пентафталевых покрытий при 20° (1, 4, 6, 8); 40° (2) и 60° (3, 5, 7, 9)

Из рис. 2 (кривые 1—3) видно, что после достижения определенного значения внутренние напряжения остаются постоянными, а затем снова увеличиваются. Время достижения и сохранения постоянного значения физико-механических свойств растет с уменьшением температуры отверждения пленок, что связано, по-видимому, с различным характером процессов формирования надмолекулярных структур в пентафталевых пленках на различных этапах пленкообразования.

Электронно-микроскопические исследования проводили для двух крайних случаев: покрытий, отверженных при 180° , когда период постоян-

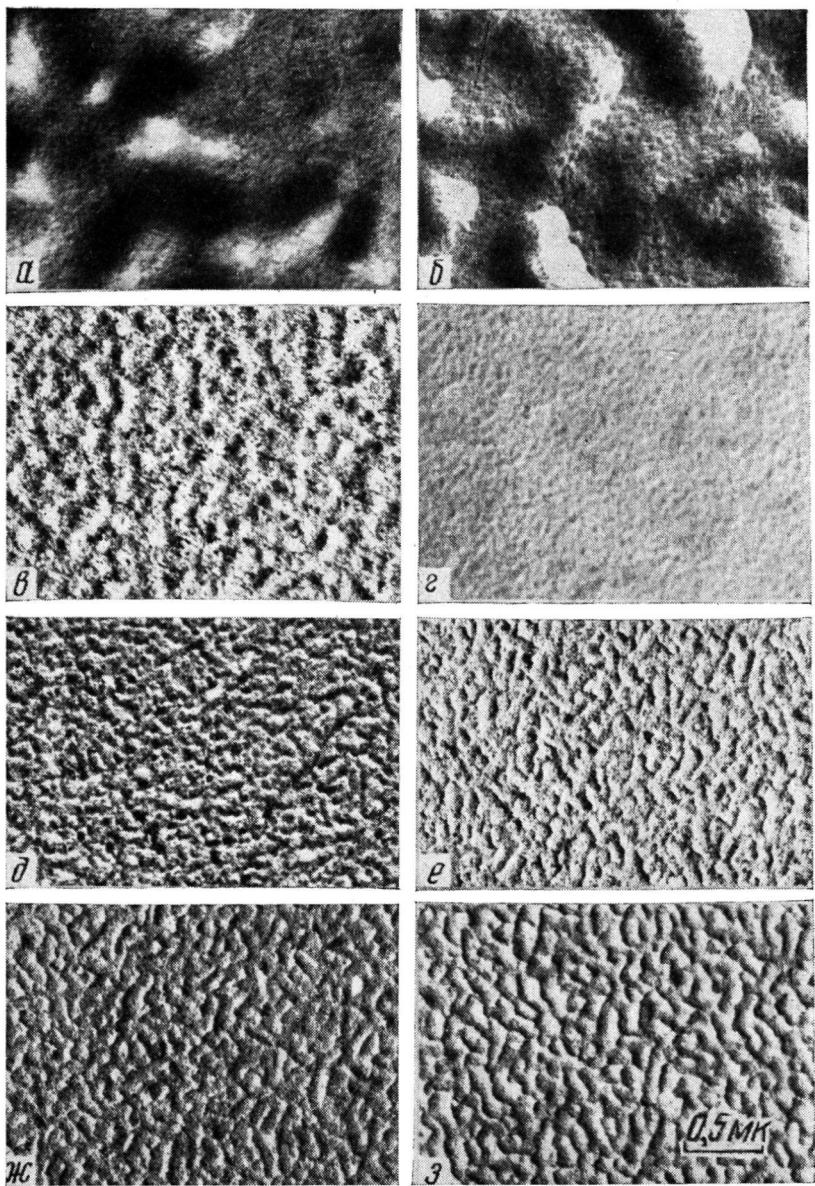


Рис. 3. Микрофотографии реплик, снятых с поверхности пентафталевых покрытий, сформированных при 20 (a — e) и 180° (d — z) в течение 5 (a); 15 (b); 20 (c) и 150 суток (g); 5 (d) и 15 мин. (i); 1 (ж) и 3 час. (o); $\times 20\,000$

ства физико-механических свойств очень мал и практически не проявляется, и для покрытий, отвержденных при 20°, когда этот период измеряется сутками.

На рис. 3 приведены микрофотографии реплик, снятых с поверхности покрытий, сформированных при температурах 20 (a — e) и 180° (d — z) при различных временных режимах отверждения. Как было показано выше (рис. 1, кривая 4), полное отвержение пентафталевых пленок при 20° осуществляется в течение 250 суток. Процессы структурообразования имеют место с первого момента отверждения пленок (рис. 3, a — e); на начальных стадиях формирования (a), когда еще обеспечена высокая подвижность макромолекул, возникают отдельные крупные хаотически расположенные

надмолекулярные образования анизодиаметричного типа. На следующей стадии пленкообразования (15 суток) происходит упорядочение образующихся структур и уменьшение их размера, что наглядно видно на микрофотографии (б). Увеличение степени спшивки пентафталевых пленок до 60% приводит к образованию сетчатой структуры из асимметричных структурных элементов (в). Размер и форма надмолекулярных структур резко отличаются от структур, имеющих место на начальных стадиях отверждения пленки (б и в).

Дальнейшее протекание химических процессов приводит к повышению твердости пленок до 0,4 (рис. 1, кривая 4) и увеличению спшивки до 80%, при этом процесс структурообразования затормаживается и характер надмолекулярных структур остается неизменным.

Интересные экспериментальные данные были получены при изучении структурных превращений в процессе формирования пленок при 180°. При отверждении покрытий в течение 5 мин. имеет место структура в виде мелких глобул, образующих полосы (рис. 3, д). Полученные данные по кинетике твердости (рис. 1, кривая 7) и содержанию растворимого вещества показывают, что процесс пленкообразования пентафталевых покрытий при 180° практически заканчивается через 15 мин. на 80%. Это подтверждается данными ИК-спектроскопии.

Однако, несмотря на то, что химические превращения, способствующие образованию спшивок, в основном закончены, процессы структурообразования продолжаются: наблюдается некоторое упорядочение структурных элементов с образованием полосатых структур во всем объеме пленки (рис. 3, ж и з). Это сопровождается увеличением адгезии, внутренних напряжений, прочности и уменьшением относительного удлинения (рис. 2).

Таким образом, отверждение пентафталевых пленок сопровождается как химическими процессами, так и процессами структурообразования. Оба процесса протекают одновременно, начиная с начальных стадий пленкообразования. Однако сопоставление структурных превращений с кинетикой изменения физико-механических свойств свидетельствует о том, что значительная часть химических связей образуется при формировании надмолекулярных структур.

Выводы

1. Изучено отверждение пентафталевых покрытий при различных температурных режимах и показано, что в процессе формования покрытий наряду с химическими реакциями имеют место структурные превращения.

2. Показано, что пространственная сетка в пентафталевых покрытиях образуется из надмолекулярных структур, на формирование которых затрачивается большая часть химических связей.

Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию
29 I 1971

Государственный научно-исследовательский
институт лакокрасочной промышленности

ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Зубов, В. С. Голикова, Л. А. Сухарева, Докл. АН СССР, 161, 864, 1965.
2. М. И. Каракина, З. Я. Берестнева, Н. В. Майорова, В. А. Каргин, Лакокрасочные материалы и их применение, 1967, № 6, 20.
3. К. Найдек, Е. Гейсаг, Plaste und Kautschuk, 15, 151, 1968.
4. М. Б. Константинопольская, М. И. Каракина, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 998, 1965.
5. П. И. Зубов, М. Р. Киселев, Л. А. Сухарева, Докл. АН СССР, 176, 336, 1967.