

Иващенко Ю. Г., д-р техн. наук, проф.,
Фомина Н. Н., канд. техн. наук, доц.

Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СТАРЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО ЛАТЕКСА

fominanani@rambler.ru

В работе исследовались процессы старения покрытий на основе бутадиен-стирольного латекса. Старение инициировалось термическим способом и ультрафиолетовым облучением. Выявлено, что независимо от способа инициирования, окисление протекает по полибутадиеновым микрообластям и приводит к падению общей ненасыщенности системы, при этом УФ-облучение является более агрессивным агентом.

Ключевые слова: Бутадиен-стирольный латекс, покрытия, процессы старения

При разработке покрытий строительного назначения одной из важнейших задач является оценка их долговечности в специфических эксплуатационных условиях. Натурные исследования долговечности покрытий выливаются в большие временные затраты. Ускоренные испытания долговечности покрытий сводятся к установлению эмпирических зависимостей изменений свойств покрытий от времени или количества циклов испытаний. Критерием достоверности полученного срока службы является адекватность лабораторных испытаний натурным, то есть точность испытаний определяется правильностью трансформации эксплуатационных воздействий в лабораторные режимы. Ускоренные испытания, предлагаемые стандартами, не всегда адекватно моделируют условия работы покрытия. Рядом авторов предлагаются новые методики ускоренных испытаний покрытий, усовершенствованные и максимально приближенные к конкретным климатическим и эксплуатационным условиям. Выявление эмпирических закономерностей позволяет прогнозировать срок службы покрытия, однако не объясняет первопричин старения. В то же время, знание первопричин и закономерностей процесса старения позволит сократить, а в некоторых случаях исключить необходимость проведения испытаний на срок службы, а также позволит разработать способы повышения срока службы покрытий.

Старение полимеров происходит под действием кислорода, тепла, света, озона, механических воздействий, радиации, агрессивных сред и т.д. Причем действие всех этих факторов в подавляющем большинстве случаев происходит в присутствии кислорода [1-2]. Поэтому преобладающим в реальных условиях старения процессом является окисление полимеров, при этом структурные изменения вызываются в основном двумя конкурирующими процессами – деструкцией и структурированием. Оба процесса идут параллельно, и зачастую сопровождаются возникновением внутренних напряжений в

покрытии, и как следствие растрескиванием пленок и отслаиванием их от подложек [3-4].

В данной работе исследовались процессы старения покрытий на основе бутадиен-стирольного (БС) латекса марки БС-50. Микроструктура БС сополимера латекса БС-50 определяет его подверженность окислительным процессам [5]. При высоком содержании бутадиена в составе сополимера процессы окисления интенсифицируются, так как наиболее реакционноспособными центрами сополимерной цепи являются α -метиленовые группы и двойные С=С связи полибутадиеновых фрагментов, вследствие низкой энергии связи С-Н и π -связи С=С соответственно (табл. 1). Причем, двойные связи полибутадиена в главной цепи (структуры *цис*-1,4- и *транс*-1,4-строения) окисляются быстрее, чем двойные связи боковых винильных групп (структуры 1,2- типа присоединения) [6-7].

Известно, что процесс окисления эластомеров протекает по механизму цепных свободно-радикальных реакций и носит автокаталитический характер, описывающийся S-образной кривой. Иницирующими агентами, как правило, являются тепловая, световая (световые кванты видимого света имеют энергию порядка 300 кДж/моль, а кванты УФ света – 390 кДж/моль) или механическая энергии [2,7]. Представляло интерес оценить характер и степень окисления БС сополимера при различных способах инициирования. Изменения в микроструктуре БС сополимера при окислении исследовались чувствительным к таким процессам методом ИК спектроскопии [8-9].

Первоначально исследовались пленки исходная (рис. 1) и подвергнутая естественному старению в течение 20 суток. Сравнение ИК спектров для них показало идентичность картин распределения характеристических групп сополимера. Следовательно, можно было полагать, что активной стадии окисления сополимера предшествует индукционный период накопле-

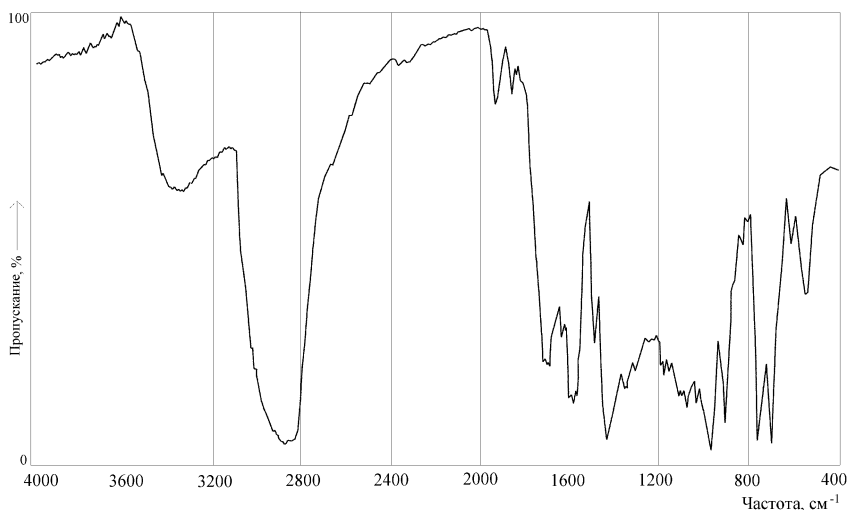


Рис. 2. ИК спектр БС сополимера, подвергнутого тепловой обработке

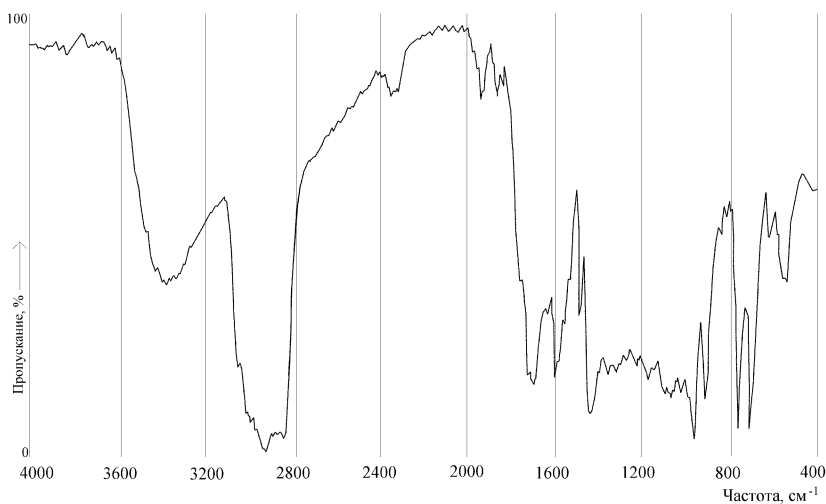
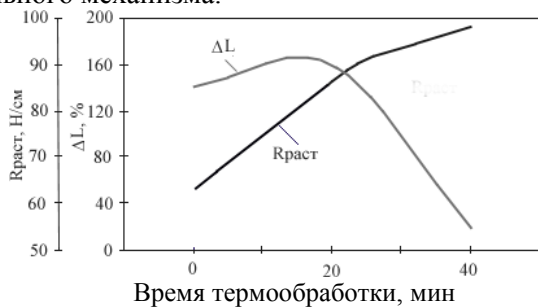


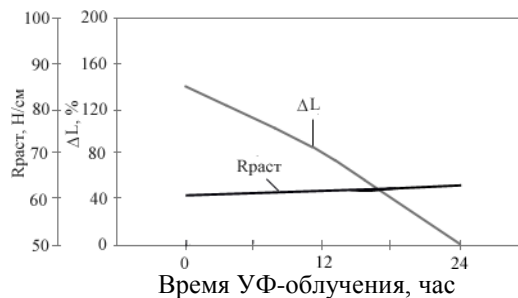
Рис. 3. ИК спектр БС сополимера, подвергнутого УФ-облучению

Сравнение спектров позволяет утверждать, что процессы термоиницированного и фотоиницированного окисления БС сополимера схожи. Однако в спектре УФ-облученного образца поглощение кислородсодержащих групп явно интенсивнее, чем в спектре термически окисленного, что свидетельствует о большей глубине его окисления в явно выраженных условиях радикального механизма.

Исследование деформационно-прочностных свойств пленок показало (рис. 4), что термическое воздействие на БС сополимер в большей степени способствует структурированию системы, нежели ультрафиолетовое облучение, что проявляется в усилении свойств пленок, по крайней мере, на начальных стадиях старения.



а)



б)

Рис. 4. Изменение прочности и эластичности латексной пленки:
а) при термоокислении; б) при фотоокислении.

Обобщая исследования окислительных процессов в БС сополимере, можно утверждать, что процессы термо- и фотоокисления БС сополимера схожи, и могут быть представлены рядом структурных превращений (табл. 2). Возникающие алифатические и ароматические альдегиды и кетоны в условиях термо- и фотоокисле-

ния претерпевают превращение в соответствующие карбоновые кислоты, что и демонстрируют ИК спектры образцов. В случае кетонов дальнейшему окислению подвержены связи, непосредственно примыкающие к карбонильной группе. Имеет место деструкция субстрата.

Таблица 2

Структурные превращения в бутадиен-стирольном сополимере, вызванные окислением

<p>Структурные превращения в 1,2-полибутадиене</p>	<p>исходный радикал</p> <p>образование перекисей</p> <p>образование гидроперекисей</p> <p>образование нового радикала</p> <p>разрыв алкоксирадикала</p> <p>структурирование</p>
<p>Структурные превращения в 1,4-полибутадиене</p>	<p>исходный радикал</p> <p>образование перекисей</p> <p>образование гидроперекисей</p> <p>образование нового радикала</p> <p>разрыв алкоксирадикала</p> <p>структурирование</p>
<p>Структурные превращения в полистироле</p>	<p>исходный радикал</p> <p>образование перекисей</p> <p>образование гидроперекисей</p> <p>образование нового радикала</p> <p>разрыв алкоксирадикала</p>

Таким образом, независимо от способа инициирования окисление протекает по полибутадиеновым микрообластям и приводит к образованию ассоциатов карбоновых кислот и падению общей ненасыщенности системы. При этом солнечный свет будет являться наиболее агрессивным агентом, вызывающим старение полимерных покрытий на основе БС латекса.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Швейцер Ф.А. Коррозия пластмасс и резин. Пер. с англ. под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. С-Пб.: НОТ, 2010. 640 с.
2. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. С-Пб.: Изд-во НОТ, 2011. 422 с.

3. Зубов П.И., Сухарева Л.А. Структура и свойства полимерных покрытий. М.: Химия, 1982. 256 с.
4. Сухарева Л.А. Долговечность полимерных покрытий. М.: Химия, 1984. 240 с.
5. Еркова Л.Н., Чечик О.С. Латексы. Л.: Химия, 1983. 224 с.
6. Крыжановский В.К., Николаев А.Ф. Технология полимерных материалов. С-Пб.: Профессия, 2008. 544 с.
7. Догадкин Б.А., Донцов А.А. Химия эластомеров. М.: Химия, 1981. 376 с.
8. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2009. 688 с.
9. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. Т. I, II. М.: Мир, 1983. 288 с.
10. Иващенко Ю.Г., Федотова О.В., Карпова Н.Н. Методы ИК спектроскопии и термического анализа в идентификации процессов старения полимерных покрытий на основе бутадиен-стирольного латекса / Проблемы строительного материаловедения: 1-е Соломат. чтения: Материалы Всерос. науч.-техн. конф. // Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2002. С. 98-101.