

УДК 691.175

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО ЛАТЕКСА

© 2013 Ю.Г. Иващенко, Н.Н. Фомина, Н.А. Иващенко, Н.В. Хаюк

Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина

Поступила в редакцию 26.11.2013

Исследованы особенности формирования надмолекулярной структуры покрытий на основе бутадиен-стирольного латекса, модифицированного добавками-загустителями. Интерпретированы индивидуальные рентгенографические рефлексы сомономеров. Выявлены изменения их интенсивности при модификации латекса. Рассчитана рентгеновская степень кристалличности сополимера исходных и модифицированных покрытий.

Ключевые слова: *бутадиен-стирольный латекс, покрытие, модификаторы, надмолекулярная структура*

Современными исследованиями в области строительного материаловедения доказано, что конечные свойства любого композиционного материала в большой степени определяются спецификой формирования его на каждом структурном уровне. Применительно к лакокрасочным покрытиям процессы пленкообразования из композиции и особенности формирующейся надмолекулярной структуры напрямую влияют как на защитные, так и на декоративные свойства получаемого покрытия.

Цель работы: исследовать особенности формирования надмолекулярной структуры полимерных покрытий из композиций на основе бутадиен-стирольного (БС) латекса марки БС-50 по ГОСТ 15080.

Материалы и методы. Для обеспечения хороших реологических показателей композиций латекс модифицировался добавками-загустителями. Выбор добавок осуществлялся, исходя из заведомо различного принципа воздействия на БС латекс, а также учитывалась возможность их полифункциональности и доступность. Были выбраны следующие реагенты:

1. Жидкое стекло (ЖС) натриевое по ГОСТ 13078 – водорастворимый неорганический полимер. Загущающее действие жидкого стекла основывается на создании «мостиковых» связей между латексными частицами, по принципу действия традиционных загустителей.
2. Перманганат калия (ПК) в виде 0,1-молярного водного раствора $KMnO_4$ – окислитель алкенов, его загущающее действие на латексную систему предположительно объясняется образованием вязких двухатомных спиртов в системе, при параллельном уменьшении степени ненасыщенности полибутадиеновых звеньев БС сополимера.

3. Перманганат калия (ПК) в виде 0,1-молярного водного раствора $KMnO_4$ – окислитель алкенов, его загущающее действие на латексную систему предположительно объясняется образованием вязких двухатомных спиртов в системе, при параллельном уменьшении степени ненасыщенности полибутадиеновых звеньев БС сополимера.
4. Продукт «Эдос» (ЭД) по ТУ 2493-003-13004749 – представляет собой смесь производных 1,3-диоксана. Загущающее действие предположительно основано на формировании водородных связей между собственными эфирными группами и молекулами воды дисперсионной среды.

Вязкость композиции считалась равной рабочей консистенции по достижении диаметра расплыва условного объема композиции, равного 50 см, что соответствует расплыву 175 см по вискозиметру Суттарда. Надмолекулярная структура покрытий, сформированных из исходного и модифицированного различными добавками-загустителями БС латекса, рассматривалась при помощи рентгенофазового анализа (РФА). Следует отметить, что анализ рентгенодифракционных картин аморфных полимеров, коими являются сополимеры бутадиена со стиролом, представляет собой довольно сложную и неоднозначную задачу в силу нерегулярности строения, многообразия возможных конфигураций и конформаций макромолекул сополимера. В равновесных условиях дискретных устойчивых надмолекулярных структур в аморфных полимерах не существует, и речь может идти, по-видимому, лишь о незначительной, флуктуационной по своему характеру упорядоченности, размытой как геометрически, так и во времени. Поэтому количественная оценка размеров и соотношения элементов надмолекулярной структуры сополимера, основанная лишь на данных РФА, представляет собой довольно сложную задачу. Тем не менее, РФА дает сравнительную оценку изменения структурных элементов по положению и интенсивности дифракционных пиков на рентгенограмме, а также процентное соотношение упорядоченных и

*Иващенко Юрий Григорьевич, доктор технических наук, профессор. E-mail: psk@sstu.ru
Фомина Наталья Николаевна, кандидат технических наук, доцент. E-mail: fominapani@rambler.ru
Иващенко Наталья Александровна, инженер
Хаюк Нина Васильевна, ассистент*

неупорядоченных областей в сополимере на рентгеновском уровне (рентгеновская степень кристалличности). Зная «предысторию» исследуемого образца полимера и целенаправленно воздействуя на него с целью изменения надмолекулярной структуры, можно идентифицировать некоторые рефлексы с элементами последней.

С целью интерпретации рефлексов индивидуальных сомономеров БС сополимера предварительно производилась съемка дифрактограмм полибутадиена, состоящего из смеси структурных изомеров, и полистирола. Дифракционная картина полибутадиена представляет собой аморфное гало с максимумом рассеяния при межплоскостных расстояниях $d=4,6 \text{ \AA}$, что при съемке на Fe K_{α} -излучении соответствует углам дифракции $2\Theta=24^{\circ}$. Дифракционная картина полистирола вырисовывается в виде двух аморфных гало с максимумами рассеяния при межплоскостных расстояниях $d=4,4 \text{ \AA}$ и $8,6 \text{ \AA}$, что при съемке на Fe K_{α} -излучении соответствует углам дифракции $2\Theta=25^{\circ}$ и $12,0^{\circ}$ соответственно. На кривой интенсивности рентгеновского рассеяния БС сополимера (рис. 1) обнаружилось два аморфных гало с размытыми максимумами. Более интенсивное гало (I) имеет максимум при $2\Theta=24-25^{\circ}$ и, вероятно, показывает наложение индивидуальных картин рассеяния сомономеров в данной области. Менее интенсивное гало (II) имеет очень пологий максимум в области $2\Theta=12-14^{\circ}$ и может служить доказательством присутствия в сополимерной системе полистирольных микроблоков. Таким образом, о процессах в полистирольных звеньях БС сополимера можно судить по изменению положения и интенсивности рефлексов в области углов $2\Theta=12-14^{\circ}$. Рентгеновская степень кристалличности БС сополимера, рассчитанная согласно общепринятым методикам [1-2], составляет 2,3%, что свидетельствует о низкой доле регулярно упакованных на рентгеновском уровне молекул по отношению к полностью неупорядоченным молекулам. Рентгенодифрактограммы были также получены с пленок на основе БС латекса, структурированного различными загустителями. Расчет рентгеновской степени кристалличности (рис. 2.) показал, что добавка ЭД приводит к росту кристалличности сополимера, а добавки ПК и ЖС не влияют на этот параметр.

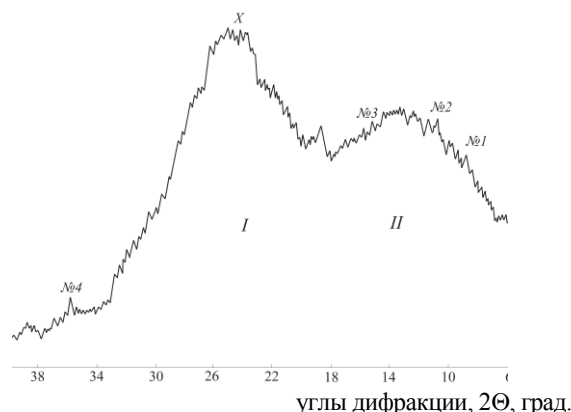


Рис. 1. Рентгенодифрактограмма исходного БС сополимера

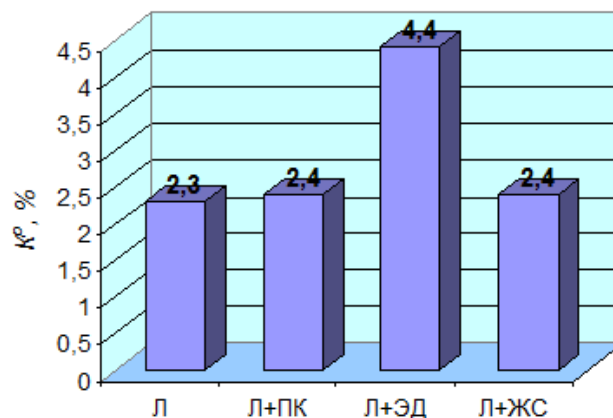


Рис. 2. Изменение рентгеновской степени кристалличности (K^r) БС сополимера (Л) при введении добавок-загустителей (ПК, ЭД, ЖС)

Сопоставляя рентгенодифракционные картины индивидуального БС сополимера и содержащего добавки-загустители, можно условно выделить следующие характерные области рассеяния:

1. Область малых углов $2\Theta=6-11^{\circ}$ с «плавающим» максимумом №1 в области углов $2\Theta=8-10^{\circ}$ ($d=13-15 \text{ \AA}$).
2. Область углов $2\Theta=11-14^{\circ}$ с устойчивым максимумом №2 при $2\Theta=12^{\circ}$ ($d=9 \text{ \AA}$).
3. Область углов $2\Theta=14-21^{\circ}$ с набором рефлексов, наибольшую интенсивность из которых имеет устойчивый максимум №3 при $2\Theta=15,5-16^{\circ}$ ($d=7-8 \text{ \AA}$).
4. Область углов $2\Theta=21-32^{\circ}$ с широким максимумом X, сходящимся при $2\Theta=24-25^{\circ}$ ($d=4,4-4,7 \text{ \AA}$), являющимся основным рефлексом БС сополимера [1].
5. Область углов $2\Theta=32-44^{\circ}$, где полимерная фаза имеет значимый устойчивый рефлекс №4 с максимумом при $2\Theta=36-36,5^{\circ}$ ($d=2,8-3,3 \text{ \AA}$).

Таблица 1. Изменения относительных интенсивностей рентгенографических рефлексов индивидуального и содержащего добавки-загустители БС сополимера

Рефлекс, при углах дифракции 2Θ , град	Относительная интенсивность рефлекса, $J/J_x \cdot 100$ на рентгенодифрактограмме БС сополимера,			
	индивидуально	с загустителем		
		ПК	ЭД	ЖС
№1 ₈₋₁₀	0,535	0,558	1,365	0,615
№2 ₁₂	1,553	3,628	6,673	1,282
№3 _{15,5-16}	0,402	0,837	2,528	0,769
№4 _{35,5-36,5}	0,700	0,488	4,045	0,513

Первичные рентгенодифрактограммы были подвергнуты математической обработке. Предварительно аппроксимирован фон прямой линией, касательной к точкам дифракционной кривой при углах рассеяния $2\Theta=6^{\circ}$ и $2\Theta=38^{\circ}$. Далее над фоном выделялись площади аморфных гало и определялись интегральные интенсивности максимумов

каждой области. Относительные интенсивности рефлексов рассчитывались делением абсолютной интегральной интенсивности рефлекса (J) на абсолютную интегральную интенсивность основного рефлекса сополимерной фазы $X(J_x)$ (табл. 1).

Из сопоставления картин распределения относительных интенсивностей рентгеновского рассеяния сравниваемых пленок видно, что в целом введение любой структурирующей добавки в латекс отражается на его дифрактограмме тенденцией к усилению интенсивности всех рефлексов. Так, на рентгенодифрактограмме сополимера с добавкой ЭД (где имеет место физико-химическое воздействие на БС сополимер) резко усиливаются все рефлексы, и в особенности очень четко и интенсивно вырисовывается рефлекс №2. Так как изменения рентгеновского рассеяния сополимерной пленкой при углах дифракции $2\Theta=12-14^\circ$ отражают структурные изменения в полистирольных микрообластях, следовательно, усиление рефлекса №2 свидетельствует об агрегировании полистирольных звеньев при введении добавки ЭД. Это, а также общее увеличение K^p данного образца объясняет нарастание внутренних напряжений и растрескивание при формировании БС сополимерных пленок с добавкой ЭД [3]. Чисто физическое структурирование добавкой ЖС слабо влияет на распределение интенсивностей рефлексов БС сополимера.

Физико-химическое структурирование сополимера добавкой ПК [3] отражается в заметном усилении интенсивностей рефлексов №2 и №3, однако, не в такой степени, как в случае добавки ЭД. Это позволяет утверждать, что добавка ПК, в силу высокой реакционной способности по всей цепи БС сополимера, способствует равномерному протеканию сшивочных процессов во всем объеме композиции и способствует повышению микроблочности формирующейся БС сополимерной пленки. Поэтому улучшение реологических свойств композиций путем создания

сшитых структур на стадии латекса при воздействии на БС сополимер добавки ПК не приводит к резкому росту внутренних напряжений в пленках при оптимальных концентрациях добавки.

Выводы: рентгенографические данные свидетельствуют о значимых изменениях в надмолекулярной структуре при наличии химического воздействия на БС сополимер, и о незначительных – при наличии физических процессов взаимодействия. Физическое структурирование (в случае добавки ЖС) приводит, с одной стороны, к улучшению реологических характеристик и агрегативной устойчивости латекса за счет изменения свойств дисперсионной среды, а с другой к падению защитных свойств получаемых покрытий. Физико-химическое структурирование (в случае добавок ПК и ЭД) приводит к улучшению реологических свойств композиций путем создания сшитых структур на стадии латекса, что дополнительно способствует повышению микроблочности и степени кристалличности формирующейся БС сополимерной пленки. При этом добавка ПК, в силу высокой реакционной способности по всей цепи БС сополимера, способствует равномерному протеканию сшивочных процессов во всем объеме композиции, а добавка ЭД действует избирательно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Мартынов, М.А. Рентгенография полимеров / М.А. Мартынов, К.А. Вылегжанова. – Л.: Химия, 1972. 96 с.
2. Пентин, Ю.А. Физические методы исследования в химии / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. – М.: Мир, 2009. 688 с.
3. Иващенко, Ю.Г. Модификация реологических показателей латексных композиций / Ю.Г. Иващенко, Н.Н. Фомина // Актуальные вопросы строительства: м-лы Междунар. науч.-техн. конф.: в 2 ч. Ч. 2. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2007. С. 328-331.

FEATURES OF THE FORMATION OF SUPRAMOLECULAR STRUCTURE OF COVERINGS ON THE BASIS OF BUTADIENE-STYRENE LATEX

© 2013 Yu.G. Ivaschenko, N.N. Fomina, N.A. Ivaschenko, N.V. Hayuk

Saratov State Technical University named after Yu.A. Gagarin

Features of formation of supramolecular structure of coverings on the basis of butadiene-styrene latex modified by additives-thickeners are investigated. Individual radiographic reflexes of somonomers are interpreted. Changes of their intensity at latex modification are revealed. X-ray degree of crystallinity of copolymer of the initial and modified coverings is calculated.

Keywords: *butadiene-styrene latex, covering, modifiers, supramolecular structure*

Yuriy Ivaschenko, Doctor of Technical Sciences, Professor. E-mail: psk@sstu.ru; Nataliya Fomina, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor. E-mail: fominanani@rambler.ru; Nataliya Ivaschenko, Engineer; Nina Hayuk, Assistant