

Микрофазовое разделение в сшитом эпоксифенольном полимере

© Д.В. Новиков¹, А.Н. Красовский², В.Н. Филиппов²

¹ Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: dvnovikov65@mail.ru

(Поступила в Редакцию 18 марта 2014 г.)

Методом электронной микроскопии с использованием декорирования хлоридом серебра изучено микрофазовое разделение на поверхности образцов сшитого эпоксифенольного (EP) полимера, полученного отверждением композиции оксидианового олигомера (EO) и фенолформальдегидного олигомера (PO). Показано, что сшитому EP-полимеру соответствует квазирешетка наночастиц AgCl смешанного типа, состоящая из двух подрешеток. Образование простых решеток частиц обусловлено микрофазовым разделением по типу нуклеации и роста фрактальных кластеров сшитого EO; спинодального распада в бинарной системе; образования взаимопроникающих полимерных сеток, отображаемых суперпозицией двух решеток частиц или двух бесконечных кластеров фаз (сшитого EO и PO соответственно).

1. Введение

В работе [1] были представлены результаты исследования структуры сшитого эпоксифенольного (EP) полимера, полученного в виде покрытий на жести. Химическая сетка в полимерных покрытиях формировалась в результате термического отверждения композиции, содержащей смесь оксидианового олигомера (EO) и фенолформальдегидного олигомера (PO), растворитель и катализатор отверждения (фосфорную кислоту). Важно отметить, что молекулам EO и PO отвечает различная степень самоассоциации в растворе [2], и в ходе отверждения полимерных покрытий полностью однородная химическая сетка не образуется. Возникающие неоднородности, являющиеся результатом микрофазового разделения в сшитом EP-полимере, оказывают существенное влияние на адгезионную прочность и химическую стойкость покрытий [1].

В работе [1] для анализа структуры поверхности покрытий была использована электронно-микроскопическая методика декорирования хлоридом серебра [3]. Было показано, что в результате вакуумного термического напыления хлорида серебра образование и рост наночастиц AgCl происходят под влиянием функциональных групп сшитого полимера [1,4]. Хинонметидные функциональные группы, формирующиеся при отверждении полимерных покрытий в присутствии PO, способствуют восстановлению AgCl до зародышей металлического серебра, являющихся центрами роста крупных декорирующих частиц. Скопления более мелких частиц AgCl отображают фазу сшитого EO. Различие размеров частиц, соответствующих двум фазам раздельно сшитых EO и PO, четко проявляется при изучении полимерных покрытий, полученных из смеси олигомеров в отсутствие фосфорной кислоты [4].

В работе [1] были рассчитаны корреляционные длины микронеоднородностей в полимерных покрытиях, одна-

ко не были затронуты такие важные аспекты исследования, как получение пространственных корреляционных функций для кластеров фаз, определение типа микрофазового разделения, идентификация микрофаз, в том числе фазы сшитого EP-полимера, анализ структуры и условий формирования взаимопроникающих полимерных сеток.

В настоящей работе с использованием параметров ближнего порядка в квазирешетке декорирующих наночастиц рассмотрен способ выделения из общего ансамбля частиц так называемых решеточных кластеров, сопоставляемых с конкретными микрофазами в полимерных покрытиях. Цель работы — исследование кластерной структуры покрытий, отображающей микрофазовое разделение в сшитом EP-полимере.

2. Объекты и методы исследования

Использовались образцы EO и PO (Холдингвая компания „Пигмент“, Россия) со среднечисленной молекулярной массой 2850 и 1030 соответственно [1]. Эквимольная смесь олигомеров готовилась в виде растворов в этилцеллозольве с концентрацией $c = 18–30\%$. Растворы подвергались форконденсации — стадии длительного энергичного перемешивания при температуре 333 К в присутствии фосфорной кислоты. Затем растворы выливались на пищевую жель и отверждались на воздухе в течение 10 min при 483 К. Толщина полимерных покрытий на жести составляла 6–15 μm [1].

Поверхность покрытий декорировалась путем вакуумного (при давлении 10^{-3} Pa) термического напыления хлорида серебра [3]. Наночастицы AgCl отделялись от поверхности с помощью опорной угольной реплики и изучались в просвечивающем электронном микроскопе EMV100L (рис. 1). Наночастицы имеют довольно широкое распределение по размерам (20–500 nm), от-

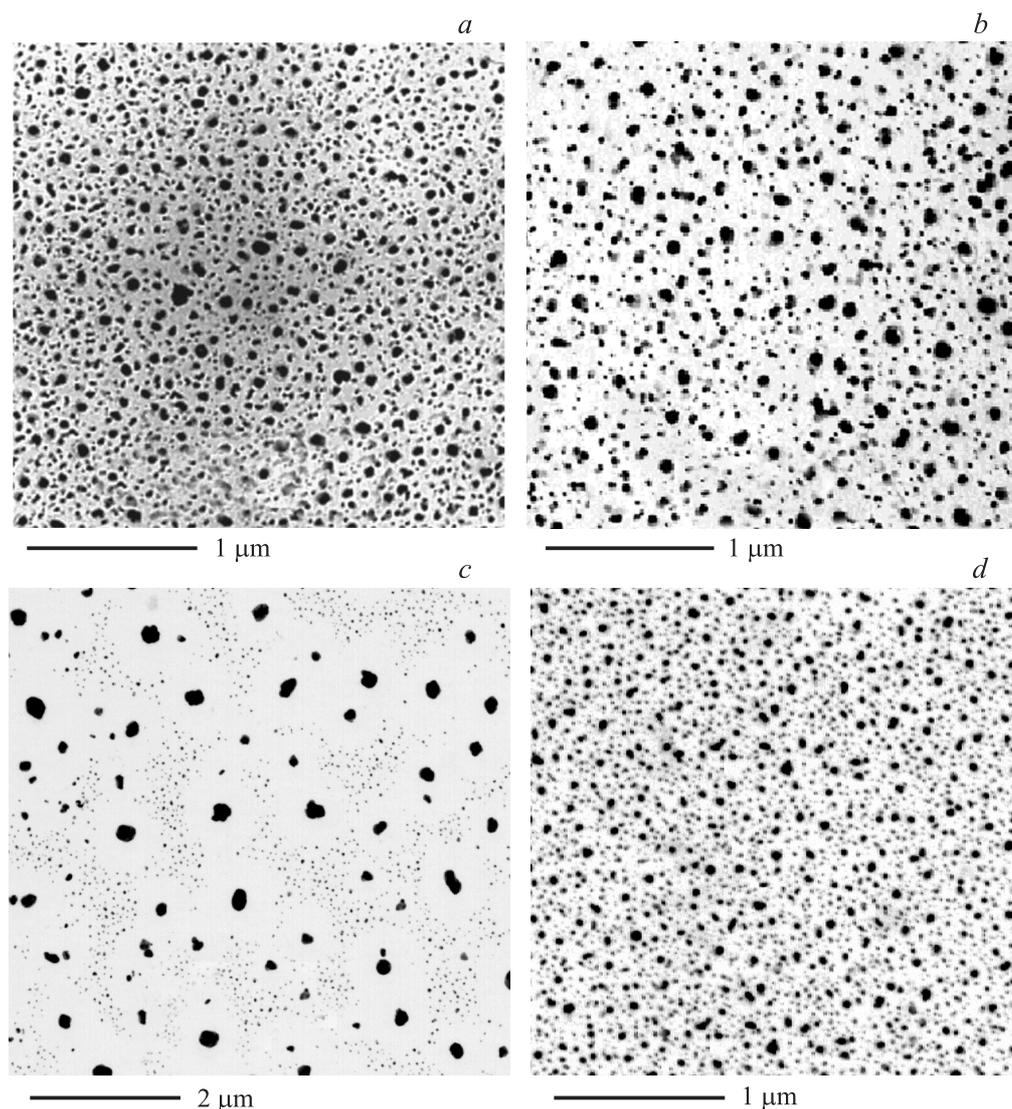


Рис. 1. Электронные микрофотографии наночастиц AgCl на декорированной поверхности полимерных покрытий. Образцы покрытий получены из растворов форконденсата смеси EO и PO с концентрацией c 20 (a), 23 (b, c) и 30% (d).

ражающее неоднородный энергетический микрорельеф поверхности.

Микрофазы на поверхности полимерных покрытий отображались ансамблями пространственно коррелированных между собой частиц. Идентификация таких ансамблей осуществлялась с помощью процедуры построения решеточных кластеров — групп частиц, последовательно отбираемых из общего ансамбля (двумерной квазирешетки частиц). Группировка частиц проводилась по результатам измерения расстояния l от выбранной частицы до ближайшей к ней. Решеточные кластеры включали в себя частицы, удаленные от ближайших соседей на расстояние, не превышающее l . Задаваемый параметр l варьировался в диапазоне 30–80 nm с шагом 5 nm. Координаты частиц получались по данным компьютерной оцифровки положений центров не менее 3000 частиц в двумерном изображении декорированной поверхности. С ростом l увеличиваются средний размер

решеточных кластеров и степень Ω заполнения ими поверхности, а корреляции между частицами ослабевают. Последнее выражается в уменьшении интенсивности и уширении первого пика радиальной функции $g(R)$ распределения частиц в кластерах (рис. 2).

Ближний порядок частиц характеризовался величиной так называемой информационной энтропии S , определяемой шириной распределения частиц по координационному числу: $S/k = -\sum p_i \ln p_i$, где k — постоянная Больцмана, p_i — статистический вес (вероятность) i -го числа ближайших соседей в „координационной сфере“ частицы [5]. Радиус r_s „координационной сферы“ определялся с помощью функции $g(R)$ [5,6] (рис. 2). Величину r_s использовали также для расчета степени Ω заполнения кластерами поверхности, выражая Ω как относительную долю двумерного пространства, занимаемую окружностями радиуса $r_s/2$ с центрами в частицах [6]. Отметим, что погрешность расчета параметров S/k и Ω задается

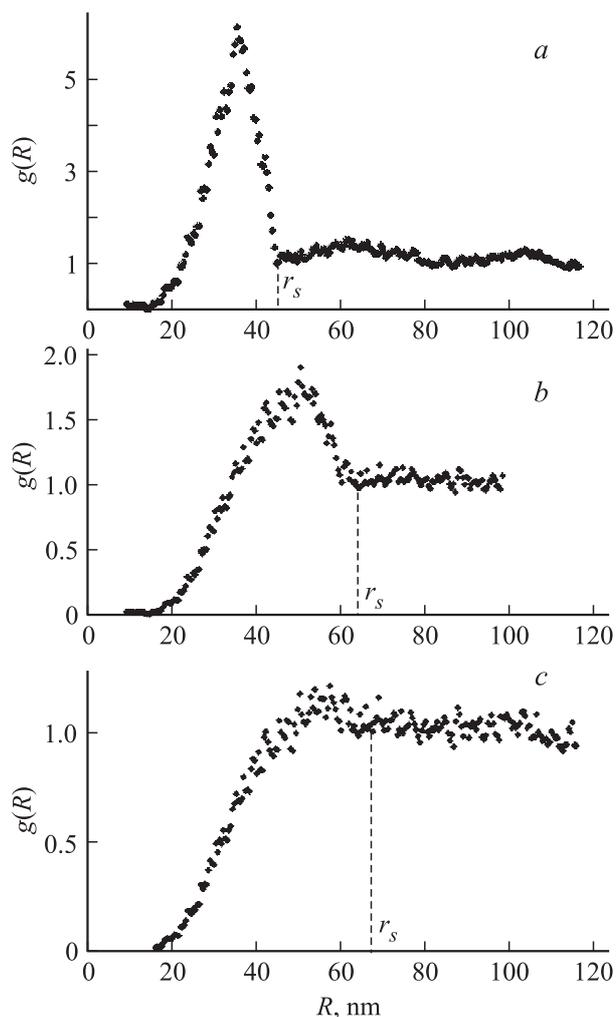


Рис. 2. Радиальные функции $g(R)$ распределения частиц AgCl в общем ансамбле (с), а также в отобранных из него кластерах при $l = 40$ (а) и 50 nm (b). Образец покрытия соответствует $c = 20\%$.

погрешностью определения параметра r_s , и в области $\Omega = 0.2-0.6$ она минимальна, поскольку функция $g(R)$ имеет резкий максимум (рис. 2, а, b).

Зависимость $S(\Omega)$ для решеточных кластеров сравнивалась с рассчитанной по данным [7] аналогичной зависимостью для модели случайной адсорбции RSA (random sequential adsorption) [8]. Согласно [7], модель RSA реализуется в компьютерном эксперименте на декорированной золотом поверхности пленки из атактического полистирола в результате последовательного отбора декорирующих наночастиц из общего ансамбля в порядке увеличения их размера. Зависимость $S(\Omega)$ для модели RSA характеризуется монотонным ростом параметра S/k от 0 до 2 по мере увеличения плотности распределения частиц или параметра Ω (рис. 3, а, с, кривая 1).

Для образцов полимерных покрытий зависимости $S(\Omega)$ не являются монотонными (рис. 3, а–с, кривые 2–4): они имеют точку перегиба, слева от которой

по шкале Ω отклоняются от модели RSA, а справа с ростом Ω приближаются к модельной кривой. Такой вид кривых связан со скачкообразным изменением ближнего порядка по мере роста решеточных кластеров и обусловлен наличием пространственно коррелированных групп или ансамблей наночастиц AgCl, степень Ω^* заполнения поверхности которыми определяется по положению точки перегиба. В области $\Omega = 0.2-0.6$ из-за малой погрешности расчета зависимости $S(\Omega)$ величина Ω^* определяется графически с высокой степенью надежности.

Соотнесение ансамблей наночастиц AgCl с конкретными микрофазами проводилось с учетом кривых распределения частиц по размерам, радиальных функций $g(R)$ распределения частиц и кластеров, а также фрактальных свойств последних. Функции $g(R)$ для кластеров рассчитывались по методике [9] при увеличении шага сканирования плотности распределения частиц.

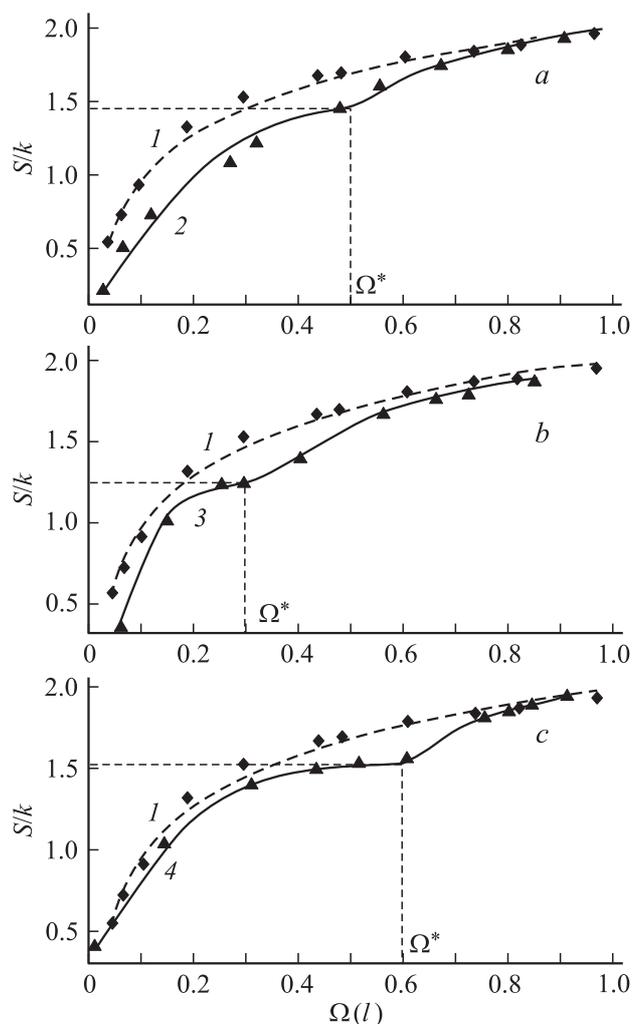


Рис. 3. Зависимости $S(\Omega)$ для решеточных кластеров наночастиц AgCl (кривые 2–4) на поверхности покрытий, полученных из растворов форконденсата смеси ЕО и РО с концентрацией $c = 20$ (а), 23 (b) и 30% (с). Кривая 1 соответствует модели RSA.

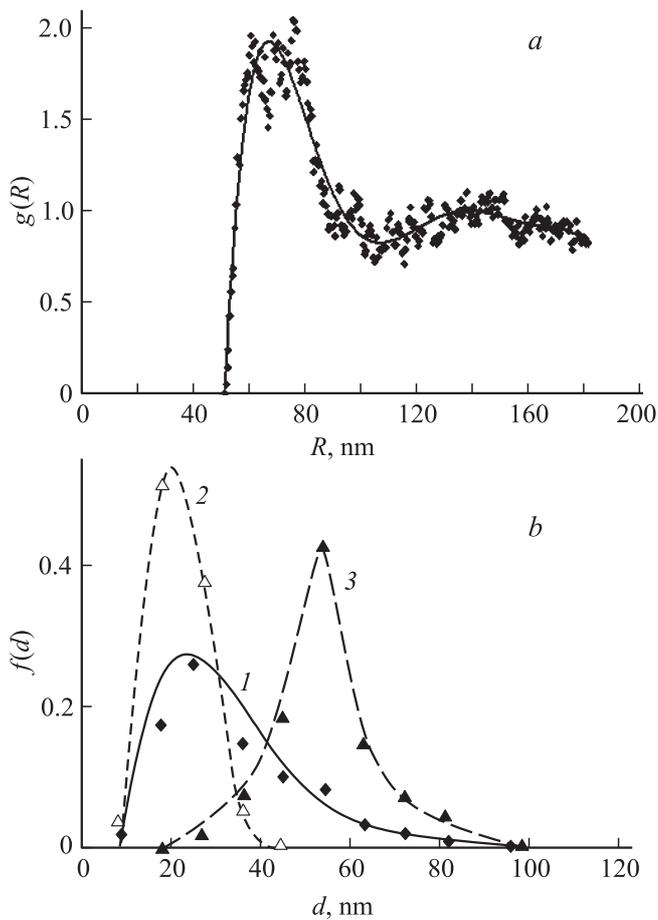


Рис. 4. *a*) Радиальная функция $g(R)$ распределения частиц AgCl, относящихся ко второму ансамблю. *b*) Кривые $f(d)$ распределения частиц AgCl по размерам: 1 — для общего ансамбля, 2 — для первого ансамбля, 3 — для второго ансамбля. Образец покрытия соответствует $c = 20\%$.

3. Результаты и их обсуждение

Условия совмещения ЕО и РО в шитом ЕР-полимере определяются концентрацией c раствора форконденсата олигомеров при поливе им подложки с последующим отверждением.

По данным вискозиметрии [1] так называемой пороговой концентрации c_{tr} ($c_{tr} \approx 20\%$) раствора соответствует бесконечный кластер частиц (олигомерных молекул). При этом концентрационная кривая поверхностного натяжения $\sigma(c)$ на межфазной границе раствор форконденсата ЕО и РО—воздух имеет локальный минимум [1].

Структура поверхности полимерного покрытия, полученного при $c = c_{tr}$, отображается двумя ансамблями частиц или двумя бесконечными решеточными кластерами, вложенными друг в друга (рис. 1, *a*). Для обнаружения первого кластера использовалась компьютерная программа группировки частиц по параметру l с построением зависимости $S(\Omega)$, имеющей точку перегиба при $\Omega^* \approx 0.5$ (рис. 3, *a*, кривая 2). Второй кластер получался вычитанием первого из общего ансамбля частиц. Оба

кластера занимают равные доли поверхности, равномерно заполняя ее.

Декорирующие частицы AgCl в каждом из двух ансамблей формируют свою отдельную квазирешетку: радиальные функции $g(R)$ частиц характеризуются резкими максимумами вблизи 50 nm (рис. 2, *b*) для первого и 70 nm (рис. 4, *a*) для второго ансамбля, при этом функция $g(R)$ для общего ансамбля частиц имеет размытый максимум (рис. 2, *c*). Кривые $f(d)$ распределения частиц по размерам в каждом из двух ансамблей имеют симметричный гауссов вид с максимумами вблизи 20 и 60 nm, в то время как кривая $f(d)$ для общего ансамбля асимметрична (рис. 4, *b*). Таким образом, два ансамбля частиц формируются независимо друг от друга и отображают две различные фазы: фазы раздельно шитых ЕО и РО, или две фазово-разделенные взаимопроникающие полимерные химические сетки (IPN). При этом мелкая фракция частиц AgCl соответствует шитому ЕО, а крупная — шитому РО.

Функции $g(R)$ для кластеров фаз (рис. 5, *a*) имеют максимум, отвечающий корреляционной длине $\xi \approx 400$ nm и свидетельствующий о периодической структуре фазово-разделенных IPN [10]. Общий ансамбль частиц для двух IPN характеризуется такой же пространственной периодичностью (рис. 5, *b*), а ближний порядок в каждом из двух ансамблей частиц отвечает нагретому твердому телу [5] со значением $S/k \approx 1.4$ (рис. 3, *a*). С этой точки зрения общий ансамбль частиц подобен сверхструктурному твердому раствору.

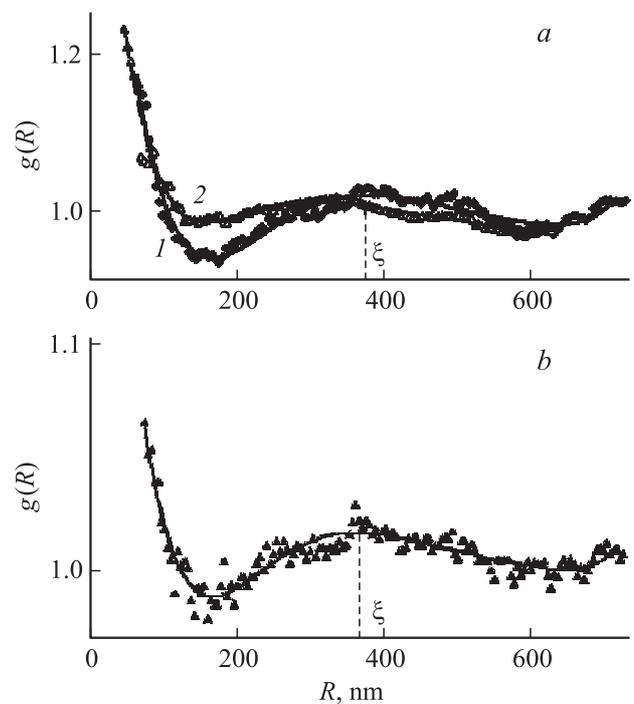


Рис. 5. Радиальные функции $g(R)$ распределения ансамблей частиц AgCl, относящихся к фазе шитого ЕО (1) и фазе шитого РО (2) на поверхности покрытия, полученного при $c = 20\%$ (*a*), и радиальная функция $g(R)$ распределения общего ансамбля частиц AgCl на поверхности этого покрытия (*b*).

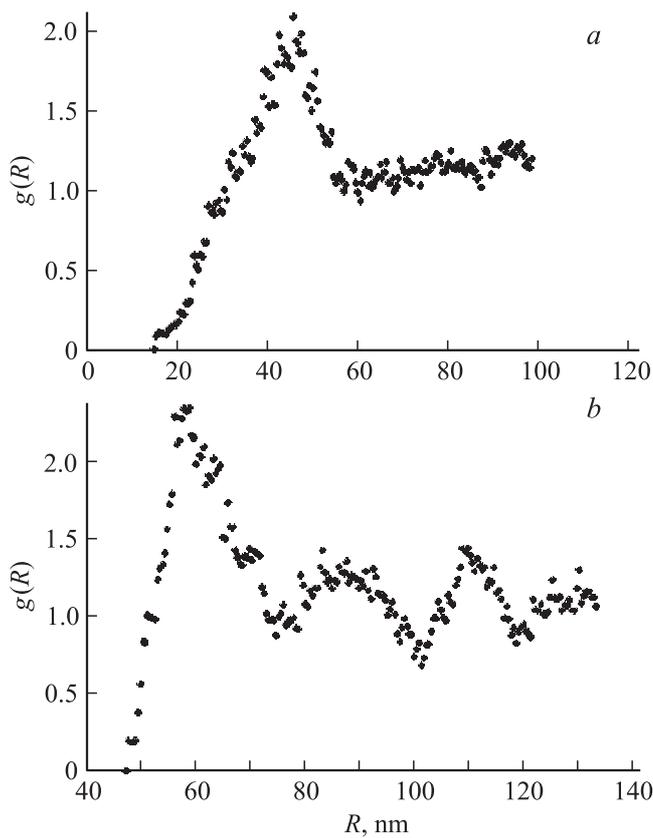


Рис. 6. Радиальные функции $g(R)$ распределения частиц AgCl, относящихся к фазе сшитого ЕО (а) и фазе ЕР-полимера (б). Образцы покрытия соответствуют $c = 23$ и 30% .

Начальный участок функций $g(R)$ для кластеров фаз имеет степенную асимптотику $g(R) \sim R^{D-2}$, справедливую для фрактальных кластеров с хаусдорфовой размерностью D [6,11]. Поэтому две IPN можно представить периодическим чередованием самоподобных блоков — фрагментов химических сеток сшитых ЕО и РО, для которых величина D составляет 1.72 ± 0.02 и 1.79 ± 0.02 , а эффективный размер равен 160 и 150 nm соответственно. В растворе форконденсата смеси олигомеров при $c \approx c_{tr}$ агрегаты частиц характеризуются значением D , также близким к 1.7 [1]. Подобное соответствие значений D флуктуаций плотности в твердом полимере и агрегатов частиц в растворе с концентрацией c_{tr} было установлено нами ранее [9,12] при изучении перехода от раствора к пленкам атактического полистирола.

На изображениях декорированной поверхности полимерных покрытий, полученных из растворов форконденсата смеси олигомеров при $c < c_{tr}$ и $c > c_{tr}$, присутствуют неоднородности структуры субмикронного (рис. 1, б, д) и микронного (рис. 1, с) масштаба.

Неоднородности субмикронного масштаба отображаются ансамблями более мелких (~ 20 nm) частиц AgCl. Функция $g(R)$ частиц в таких ансамблях (рис. 6, а) практически идентична таковой для частиц, соответствующих кластерам фазы сшитого ЕО при $c = c_{tr}$ (рис. 2, б). С ростом c увеличивается степень Ω заполнения поверх-

ности кластерами: при $c = 23\%$ имеет место чередование конечных кластеров ($\Omega^* = 0.3$, рис. 3, б) с периодом $L \approx 250$ nm (рис. 7, а), а при $c = 30\%$ существует бесконечный кластер ($\Omega^* = 0.6$, рис. 3, с). Функции $g(R)$ таких кластеров имеют характерные особенности. Для конечных кластеров функция $g(R)$ осциллирует около прямой $g(R) = 1$ (рис. 7, а) и на начальном участке имеет асимптотику $g(R) \sim R^{-0.25}$, соответствующую размерности кластеров $D = 1.75$. В случае бесконечного кластера функция $g(R)$ монотонно убывает при $R > \xi$, где $\xi \approx 300$ nm — корреляционная длина (рис. 7, б), по закону $g(R) \sim R^{-0.1}$ для внутреннего перколяционного кластера размерностью $D = 1.9$ [11]. Такой кластер является однородно неупорядоченным, и для функции $g(R)$ справедливо выражение [13]

$$g(R) \cong (D/2\Omega)(R/R_0)^{-0.1},$$

где R_0 — радиус инерции участков цепей между узлами химической сетки сшитого ЕО. Расчет приводит к значению $R_0 = 8$ nm, которое хорошо согласуется с данными [14] для образца ЕО молекулярной массы ~ 3000 .

Кластеры фазы сшитого ЕО соседствуют с кластерами, которые можно идентифицировать как фазу сшитого

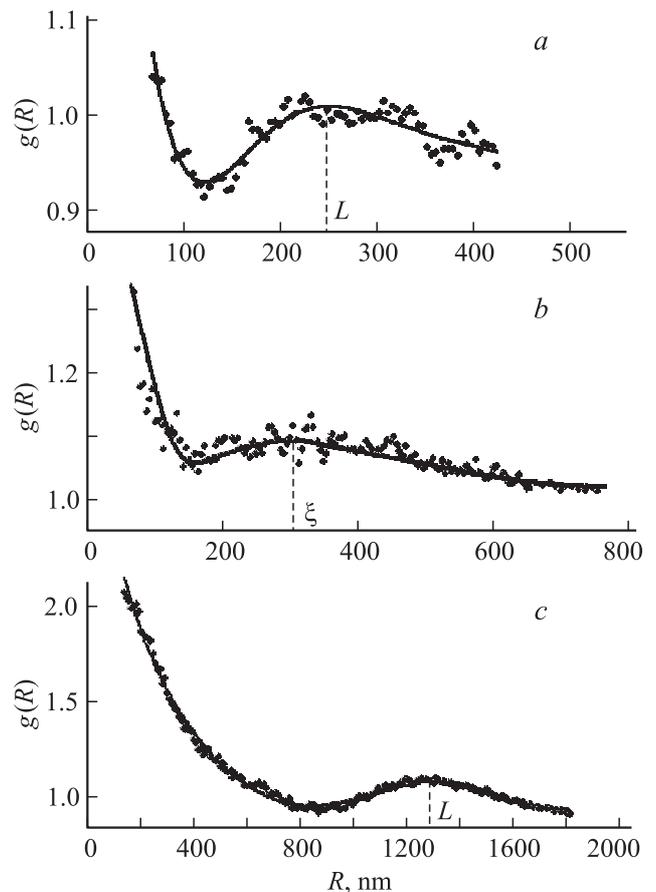


Рис. 7. Радиальные функции $g(R)$ распределения кластеров фазы сшитого ЕО на субмикроннеоднородных участках образцов покрытий, отвечающих $c = 23$ (а) и 30% (б), а также на микроннеоднородных участках при $c = 23\%$ (с).

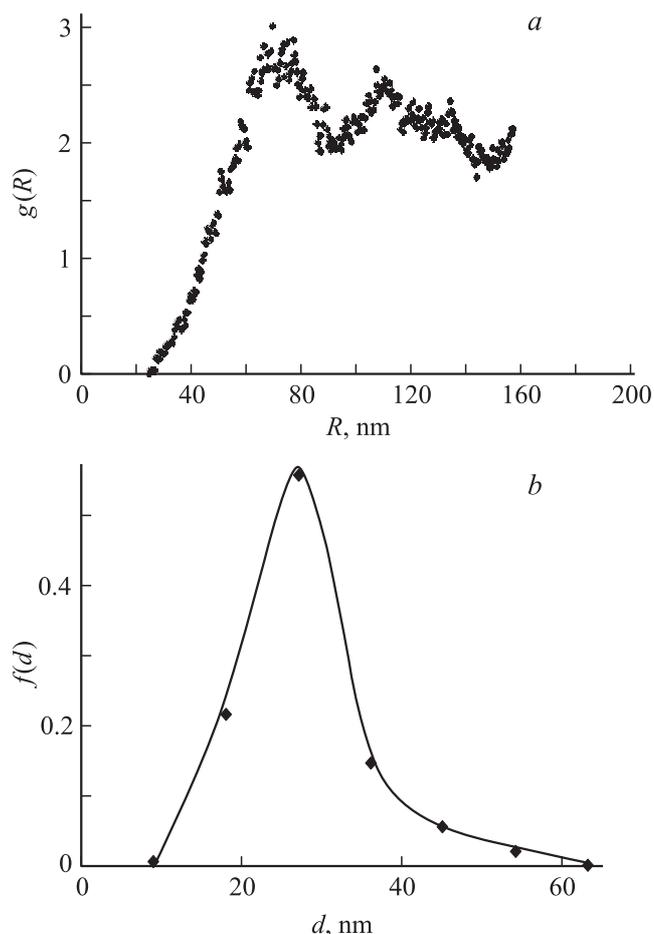


Рис. 8. Радиальная функция $g(R)$ (a) и кривая $f(d)$ распределения по размерам (b) мелкой фракции частиц AgCl на микро неоднородном участке поверхности покрытия, отвечающего $c = 23\%$.

EP-полимера. Функция $g(R)$ частиц AgCl для этой фазы (рис. 6, b) может быть представлена суперпозицией двух функций $g(R)$, первые пики которых отвечают наиболее вероятному расстоянию между частицами, равному 55 и 85 nm, а последующие пики (110 и 170 nm) соответствуют удвоению первых. Таким образом, формирование неоднородной структуры субмикронного масштаба происходит по типу нуклеации и роста кластеров фазы шитого EO в шитом EP-полимере.

Образование неоднородностей микронного масштаба происходит по типу спиноподобного распада в бинарной системе. Такому механизму соответствует совмещение протяженных областей локализации мелкой и крупной фракций частиц AgCl. Размер частиц между фракциями различается более чем на порядок (рис. 1, c). При этом доли кластеров фаз на поверхности образцов существенно отклоняются от 0.5 в большую или меньшую сторону. Как правило, наблюдается пространственная модуляция в распределении плотности кластеров фаз с периодом $L \approx 1.2 \mu\text{m}$ (рис. 7, c).

Состав кластеров фаз в пространственно модулированных структурах отличается от состава шитых

олигомеров вследствие спиноподобного распада бинарной композиции. Так, функция $g(R)$ мелкой фракции частиц AgCl (рис. 8, a) по сравнению с функцией $g(R)$ для шитого EO (рис. 2, b) характеризуется уширением первого пика и ростом наиболее вероятного расстояния между частицами. При этом ближний порядок частиц соответствует жидкости или твердому раствору со значением $S/k \approx 1.7$ [5]. Функция $f(d)$ распределения частиц по размерам изменяется подобно $g(R)$ и отклоняется от гауссова вида (рис. 8, b). Такие особенности указывают на формирование химической сетки шитого EO в присутствии малых количеств PO.

Можно полагать, что микрофазовое разделение происходит в растворе смеси олигомеров и затем фиксируется в твердом теле при термическом отверждении полимерного покрытия. Различия размера и состава кластеров фаз объясняются двумя известными [15] механизмами их формирования: нуклеацией и ростом кластеров EO в смеси олигомеров с последующим сшиванием молекул, а также спиноподобным распадом бинарной композиции.

Особый случай представляет образование фазово-разделенных IPN из раствора смеси олигомеров с концентрацией c_{tr} . Данный концентрационный режим весьма критичен, поскольку отклонение концентрации раствора от c_{tr} всего на один процент делает невозможным формирование IPN в шитом полимере. По-видимому, образование IPN при переходе от раствора к твердому телу является следствием специфической структуры перколяционного кластера частиц в растворе [1]. Остов такого кластера должны составлять как агрегаты EO, так и агрегаты PO, имеющие сходные топологические характеристики, в частности величину размерности D .

Структура EP-полимера в виде IPN шитых олигомеров обеспечивает максимальную химическую стойкость покрытий в агрессивных средах и их высокую адгезию к подложке [1].

4. Заключение

В настоящей работе развит методический подход к анализу структуры и состава кластеров микрофаз на поверхности полимерных материалов. В основе методики лежит декорирование поверхности дискретными наночастицами, например AgCl, имеющими химическое сродство к функциональным группам макромолекул. Высокая чувствительность процессов образования и роста декорирующих наночастиц к изменению энергетического микрорельефа поверхности позволяет связать пространственно коррелированные группы частиц с конкретными микрофазами и описать структуру полимера в рамках представлений о решеточных кластерах в двумерной квазирешетке частиц. При этом локальная структура квазирешетки, представляемая функцией $g(R)$ частиц, зависит от состава микрофаз и типа фазового разделения.

Характер совмещения EO и PO при отверждении полимерного материала, а также топологическая структура

сшитого ЕР-полимера в существенной степени предопределяются концентрационным режимом перехода от раствора смеси олигомеров к твердому телу. Этот вывод согласуется с результатами наших работ [6,12,13] по изучению эволюции кластерной структуры растворов макромолекул при получении из них полимерных пленок и покрытий.

Список литературы

- [1] А.Н. Красовский, В.Н. Филиппов, Д.В. Новиков. ЖПХ **80**, 1190 (2007).
- [2] А.Н. Красовский, Д.В. Новиков, В.Н. Филиппов, В.Д. Запорожец. ЖПХ **76**, 304 (2003).
- [3] Г.И. Дистлер. Изв. АН СССР. Сер. физ. **32**, 1044 (1968).
- [4] А.Н. Красовский, Д.В. Новиков, В.Н. Филиппов. ЖПХ **77**, 1382 (2004).
- [5] J.M. Ziman. Models of disorder. Cambridge Univ. Press, London (1979). 480 p. [Дж. Займан. Модели беспорядка. Мир, М. (1982). 529 с.]
- [6] Д.В. Новиков, А.Н. Красовский. ФТТ **54**, 382 (2012).
- [7] Д.В. Новиков. ЖПХ **81**, 157 (2008).
- [8] E.L. Hinrichsen, J. Feder, T. Jossang. J. Stat. Phys. **44**, 793 (1986).
- [9] Д.В. Новиков, А.Н. Красовский. ФТТ **53**, 2242 (2011).
- [10] Ю.С. Липатов, Л.М. Сергеева. Взаимопроникающие полимерные сетки. Наук. думка, Киев (1979). 154 с.
- [11] J. Feder. Fractals. Plenum Press, NY-London (1988). 260 p. [Е. Федер. Фракталы. Мир, М. (1991). 254 с.]
- [12] Д.В. Новиков, А.Н. Красовский, Н.А. Осмоловская, В.И. Ефремов. ФТТ **49**, 364 (2007).
- [13] Д.В. Новиков, А.Н. Красовский. ФТТ **54**, 1582 (2012).
- [14] А.А. Благонравова, А.И. Непомнящий. Лакокрасочные эпоксидные смолы. Химия, М. (1970). 248 с.
- [15] Heterophase network polymers: synthesis, characterization, properties / Eds В.А. Rosenberg, G.M. Sigalov. Taylor & Francis Books, London (2001). 336 p.