12,08

# Спинодальная архитектура эпоксифенольных композиций

© Д.В. Новиков

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова,

Санкт-Петербург, Россия E-mail: dvnovikov65@mail.ru

Поступила в Редакцию 20 августа 2025 г. В окончательной редакции 20 августа 2025 г. Принята к публикации 29 августа 2025 г.

Методом электронной микроскопии изучено фазовое разделение в полимерных композиционных покрытиях, полученных на жести путем термического отверждения эквимолярной смеси эпоксидного (ЕО) и фенолформальдегидного (РО) олигомеров в этилцеллозольве при вариации количества ортофосфорной кислоты, химически взаимодействующей с ЕО и РО. Обсуждаются условия формирования и характерные черты спинодальной архитектуры эпоксифенольных композиций — кластеров двух взаимосвязанных фаз, обогащенных продуктами отверждения ЕО и РО соответственно. Показано, что спинодальный распад смеси, содержащей ЕО в виде монофосфатов, способен инициировать образование в композиции внутреннего перколяционного кластера сшитых молекул ЕО. Фрактальная микроструктура обеспечивает высокие показатели адгезионной прочности и химической стойкости покрытия.

**Ключевые слова:** эпоксифенольные защитные покрытия, электронная микроскопия, фазовое разделение, фрактальные кластеры, спинодальный распад.

DOI: 10.61011/FTT.2025.09.61628.232-25

#### 1. Введение

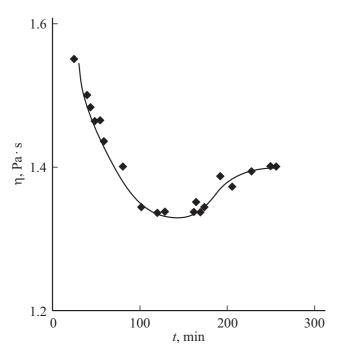
Для создания защитных покрытий на металлах используются эпоксифенольные композиции, формируемые обычно термическим отверждением смеси эпоксидного (ЕО) и фенолформальдегидного (РО) олигомеров в растворителе [1,2]. Они сочетают в себе свойства продуктов отверждения ЕО и РО в отдельности. Известно, что твердые эпоксидные смолы выступают как хорошие диэлектрики, обладают высокой адгезией ко многим материалам и стойкостью к действию агрессивных сред. В свою очередь, изделия на основе РО имеют хорошую химическую стойкость и твердость, но уступают в эластичности [2]. Поэтому важной технологической задачей является регулирование структуры сшитых полимерных композиций при выборе способа сопряжения компонентов. Эта задача представляет особый интерес и в теоретическом аспекте вследствие плохой совместимости ЕО и РО олигомеров в растворе.

Для повышения совместимости компонентов перед получением эпоксифенольных композиций по стандартной рецептуре принято проводить форконденсацию раствора смеси ЕО и РО путем перемешивания в течение  $60-120\,\mathrm{min}$  при температуре  $T=393\,\mathrm{K}$ . На конечной стадии процесса вводится активная добавка — ортофосфорная кислота (PhAc), способствующая отверждению смеси [1–4]. Такой способ форконденсации жестко фиксирует рецептуру смеси, а также отличается продолжительностью и высоким энергопотреблением.

Известно, что при форконденсации отсутствует химическое взаимодействие между ЕО и РО, а происходит изменение состава и числа агрегатов молекул олигоме-

ров [1,3,4]. В работах [3-5] были изучены структурнокинетические аспекты этого процесса. В результате чего был установлен немонотонный вид кинетических кривых изменения вязкости  $\eta$  во времени t при сдвиговом течении растворов. Было показано, что ход кривых  $\eta(t)$  зависит от молярного отношения компонентов  $n_1(EO)/n_2(PO)$ , скорости сдвига g и температуры T [3,5]. С увеличением времени обычно наблюдается снижение вязкости, сменяемое последующим ростом, переходящим к насыщению [3,4]. На рис. 1 по данным работы [3] представлена кривая  $\eta(t)$  изменения вязкости раствора в ходе форконденсации смеси ЕО и РО при приготовлении лака EP-547 [6]. Минимум кривой  $\eta(t)$ при  $t \sim 120 \, \mathrm{min}$  (рис. 1) отвечает минимальному размеру частиц в растворе и определяет оптимальное время форконденсации [4] для получения наиболее однородной химической сетки сшитого полимера. По данным электронной микроскопии (ЕМ) [3], плотность такой сетки флуктуирует на масштабе порядка 50 nm. При  $t > 120 \, \text{min}$  проходят процессы укрупнения частиц в растворе [4] и усиливаются эффекты фазового разделения, что приводит к формированию неоднородной топологической структуры композиций.

Важно отметить, что в ходе форконденсации по классической схеме [4] обычно не рекомендуется введение в раствор добавок, способствующих ассоциации частиц. Например, PhAc и EO способны легко химически взаимодействовать друг с другом с образованием продуктов присоединения линейного и разветвленного строения [7,8] вплоть до сшитых гелей [8]. Поэтому в присутствии PhAc трансформируется кластерная структура раствора, и его вязкость существенно **1740 Д.В.** Новиков

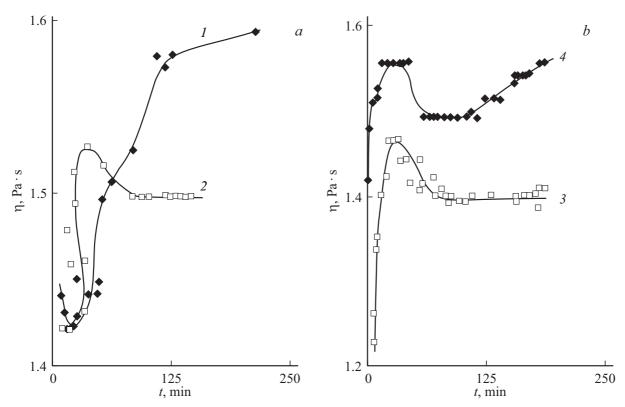


**Рис. 1.** Кинетическая кривая изменения вязкости  $\eta$  смеси ЕО и РО во времени t форконденсации. Смесь приготовлена по стандартной рецептуре лака EP-547. Соотношение олигомеров  $n_1(\mathrm{EO})/n_2(\mathrm{PO}) = 0.6$ . Скорость сдвига  $g = 81\,\mathrm{s}^{-1}$ , температура  $T = 393\,\mathrm{K}$ . По данным работы [3].

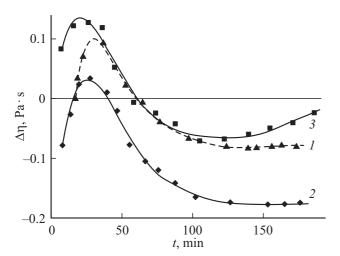
возрастает. По этой причине предлагается исключать использование PhAc при форконденсации и хранении растворов смеси EO и PO олигомеров [4]. Следует указать, что PhAc и PO также вступают в химическую реакцию между собой. Однако возможный прирост массы образующихся при этом частиц незначителен по сравнению с реакцией между PhAc и EO [9].

В работе [10] были подробно изучены зависимости  $\eta(t)$  при введении PhAc в раствор эквимолярной смеси олигомеров на начальном этапе форконденсации. Концентрация c PhAc, рассчитываемая по уравнению  $c=n_3/(n_1+n_2)$  с помощью чисел молей компонентов  $n_1(\mathrm{EO}),\ n_2(\mathrm{PO})$  и  $n_3(\mathrm{PhAc}),$  варьировалась в широком интервале значений c=0-0.6 [10]. Этот интервал более чем на порядок перекрывает значение c=0.05, обычно используемое для отверждения композиций [4].

На рис. 2 по данным работы [10] приведены кривые  $\eta(t)$  изменения вязкости растворов в ходе форконденсации смеси ЕО и РО с различным содержанием активной добавки PhAc. В отсутствии PhAc (рис. 2, кривая I) кривая  $\eta(t)$  имеет минимум около значения  $t=25\,\mathrm{min}$ , после чего наблюдается рост вязкости с замедляющейся скоростью. С этой точки зрения кривая I и кривая  $\eta(t)$  на рис. 1 подобны друг другу, а отличия между ними обусловлены разницей значений молярного отношения олигомеров и температуры. Введение



**Рис. 2.** Кинетические кривые изменения вязкости  $\eta$  смеси ЕО и РО во времени t форконденсации. Соотношение олигомеров  $n_1(\text{EO})/n_2(\text{PO}) = 1$ . Скорость сдвига  $g = 81 \, \text{s}^{-1}$ , температура  $T = 333 \, \text{K}$ . Содержание PhAc:  $c = 0 \, (I)$ , 0.09 (2), 0.13 (3) и 0.20 (4). По данным работы [10].



**Рис. 3.** Влияние PhAc на "избыточную" вязкость  $\Delta \eta$  смеси EO и PO в ходе форконденсации.  $n_1(\text{EO})/n_2(\text{PO})=1$ . Содержание PhAc: c=0.09 (I), 0.13 (2) и 0.20 (3). По данным работы [10].

РһАс в смесь олигомеров принципиально изменяет кривые  $\eta(t)$  (рис. 2, кривые 2-4). В этом случае кривые  $\eta(t)$  имеют максимум при  $t\sim 30\,\mathrm{min}$ , если концентрация c РһАс в смеси олигомеров  $(n_1/n_2=1)$  удовлетворяет интервалу значений c=0.07-0.20. За максимумом по шкале времени следует падение вязкости в пределах от 2% (c=0.07) до 5% (c=0.20), после чего вязкость либо достигает предельного значения (c<0.17), либо снова возрастает (c>0.17). В области значений 0< c<0.07 максимум на кривых  $\eta(t)$  отсутствует [5], и с ростом t стадия роста вязкости переходит в стадию насыщения.

Важную информацию о роли PhAc в процессе форконденсации дают кинетические зависимости "избыточной" вязкости  $\Delta \eta$  растворов смеси олигомеров (рис. 3). Величина  $\Delta \eta$  представляет собой разницу между значениями вязкости растворов, содержащих добавку PhAc и без нее (контрольный раствор).

Кривые  $\Delta \eta(t)$ , полученные при вариации концентрации c PhAc в растворе смеси олигомеров, имеют немонотонный вид с максимумом при  $t_{\rm max}=25-40\,{\rm min}$ . Точка экстремума лежит в верхней полуплоскости графиков функций  $\Delta \eta(t)$ . Это означает, что в присутствии PhAc на начальном этапе форконденсации вязкость раствора растет и в точке максимума превышает вязкость контрольного раствора. Это согласуется с ростом размера частиц [4]. Однако после достижения максимума вязкость испытывает резкое падение, и величина  $\Delta \eta$  становится отрицательной, что означает снижение вязкости по сравнению с контрольным раствором и свидетельствует о глубоких структурных изменениях, вызванных химическими превращениями в растворе [7,8].

Максимум на кинетических кривых  $\eta(t)$  и  $\Delta \eta(t)$  и последующее резкое падение вязкости при  $t>t_{\rm max}$  являются признаками происходящего в растворе смеси компонентов неравновесного фазового перехода упоря-

дочения при самоорганизации ансамбля частиц [11]. Механизм такого перехода предопределяет поведение вязкости на больших временах форконденсации (см. рис. 2 и 3). Особый интерес вызывает релаксация вязкости при ее падении к некоторому предельному значению (рис. 2, кривые 2 и 3; рис. 3, кривые 1 и 2). Достижение предельного значения вязкости свидетельствует об установлении квазистационарного равновесия между агрегатами молекул в растворе смеси олигомеров. При этом как сама предельная вязкость, так и время ее установления зависят от содержания PhAc, достигая минимума при безразмерной концентрации PhAc, равной  $c \sim 0.13$  (рис. 2, кривая 3). Время достижения устойчивого значения вязкости следует рассматривать как оптимальное время формирования раствора форконденсата перед его отверждением. Достижение кинетической устойчивости смеси компонентов, сокращение времени и энергопотребления являются основными преимуществами использования PhAc на начальной стадии процесса форконденсации. Однако эти преимущества имеют место при строгом контроле состава и вязкости рабочего раствора [10].

Объяснение кинетических зависимостей  $\eta(t)$  в отсутствии и при наличии PhAc в растворе смеси олигомеров требует различных подходов. Минимум на кривой  $\eta(t)$  (рис. 2, кривая 1) можно трактовать как результат суперпозиции процессов распада и образования агрегатов молекул разного типа [3], а объяснение максимума (рис. 2, кривые 2-4) должно затрагивать процессы самоорганизации частиц при фазовом разделении, наблюдаемом [10] после термического отверждения полимерных покрытий.

Фазовое разделение в растворе смеси ЕО и РО может индуцироваться [12] конкурентными химическими взаимодействиями PhAc с олигомерами при возникновении областей, сильно различающихся по подвижности частиц. Механизмы процесса разделения в этом случае должны предопределяться согласно [12] глубиной химического превращения и зависеть от времени t форконденсации и концентрации c PhAc.

В работе [10] методом ЕМ были обнаружены различные типы фазового разделения в химической пространственной сетке полимерных покрытий, полученных на жести при термическом отверждении растворов форконденсатов смеси ЕО и РО с различной концентрацией *с* PhAc. Время форконденсации составляло 120 min, т.е. было оптимальным согласно реокинетическим данным для рекомендованного значения  $c \sim 0.13$  (рис. 2 и 3). С уменьшением параметра c по данным [10] прослеживается постепенное усиление эффектов фазового разделения в покрытиях. Относительный избыток PhAc (c > 0.2) в растворе смеси олигомеров приводит к образованию в полимерной матрице отдельных включений — нанокластеров сшитых молекул РО. Интервал 0.04 < c < 0.2 соответствует микрофазной структуре покрытий, а в отсутствии PhAc полимерная композиция содержит протяженные, независимые друг от друга **1742 Д.В. Новиков** 

участки двух фаз, обогащенных продуктами отверждения EO и PO соответственно [10]. Важно отметить, что в работе [10] структурный анализ образцов полимерных композиций осуществлялся путем цифровой обработки изображений поверхности на масштабе  $R < 1.5\,\mu\mathrm{m}$ . Так как реальный масштаб неоднородностей в ряде образцов составляет несколько микрометров, полученные ранее результаты не могут составить полную картину эволюции микроструктуры полимерных композиций при изменении содержания PhAc в смеси олигомеров.

Отметим также, что в более поздней работе [13] была обнаружена требующая объяснения немонотонная зависимость полной поверхностной энергии  $\gamma$  полимерных покрытий от параметра c, причем минимум  $\gamma$  соответствует значению  $c\sim0.13$  и согласуется с максимальными значениями адгезионной прочности и химической стойкости покрытий [14].

В настоящей работе подробно изучены структурные аспекты фазового разделения в образцах эпоксифенольных композиций, полученных в работе [10]. Цель работы — объяснение немонотонного изменения свойств образцов по мере усиления в них эффектов фазового разделения, вызванного химическими реакциями в растворах форконденсата смеси олигомеров. Для этой цели получены корреляционные функции типа плотностьплотность для кластеров фаз в масштабном диапазоне  $0.5-4\mu m$ , изучены индикатрисы распределения плотности микрофаз и рассчитаны параметры микроструктуры полимерных композиций.

### 2. Методика эксперимента

В работе использовались образцы смол: эпоксидиановой Е-05 (ЕО) с эпоксидным числом 1.8 и фенолформальдегидной (РО) на основе дифенилопропана и формальдегида (Компания "Пигмент" Россия) со среднечисленной молекулярной массой 2850 и 1030 соответственно. На основе эквимолярной смеси олигомеров готовился раствор в этилцеллозольве концентрацией 20%, соответствующей образованию флуктуационной сетки зацеплений частиц [5]. Раствор подвергался форконденсации — стадии энергичного перемешивания раствора при  $T=333~\mathrm{K}$  в присутствии PhAc. Время форконденсации составляло 120 min. Введение PhAc в раствор осуществлялось в начальный момент форконденсации. Безразмерная концентрация PhAc варьировалась в диапазоне c=0-0.6.

Полимерные композиционные покрытия на жести толщиной  $4-6\,\mu{\rm m}$  формировались путем полива растворов форконденсатов на подложку с последующим их отверждением на воздухе в течение  $10\,{\rm min}$  при  $T=483\,{\rm K}$ .

Микроструктура полимерных покрытий изучалась с помощью электронно-микроскопического метода декорирования поверхности образцов наночастицами хлорида серебра, создаваемых при вакуумном термическом напылении [15]. Двумерные изображения угольных реплик подвергались цифровому статистическому

анализу межчастичных расстояний в ансамблях не менее 8000 наночастиц на площади  $\sim 80\,\mu\text{m}^2$ . Пространственные корреляции типа плотность—плотность исследовались с использованием радиальных функций g(R) и индикатрис относительной плотности распределения наночастиц по методикам [16,17].

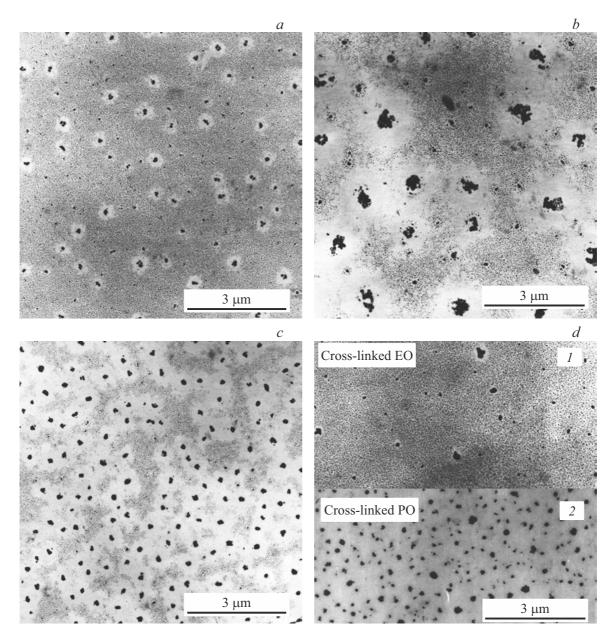
## 3. Результаты и их обсуждение

Декорированная хлоридом серебра поверхность полимерных покрытий содержит области локализации фракций мелких (размером 20—30 nm) и крупных (размером 150—500 nm) частиц AgCl (рис. 4). Неоднородная микроструктура поверхности обусловливает различную прочность связи наночастиц с функциональными группами сшитого полимера [16]. Хинонметидные группы, формирующиеся при отверждении композиций в присутствии PO, способствуют восстановлению хлорида серебра до зародышей металлического серебра — центров роста относительно крупных частиц AgCl. Скопления или ансамбли более мелких частиц AgCl отображают фазу, обогащенную сшитыми молекулами EO.

При отсутствии PhAc в ходе форконденсации раствора смеси олигомеров процесс отверждения композиции приводит к образованию протяженных областей локализации двух фаз, представляющих собой раздельно сшитые EO и PO (рис. 4,d). Относительный избыток PhAc ( $c \geq 0.2$ ) в растворе приводит к формированию химической сетки эпоксифенольной композиции с четко ограниченными включениями нанокластеров продуктов отверждения PO олигомера. Нанокластеры имеют почти сферическую форму и размер 400-600 nm (рис. 4,a). Так как сплошность полимерной матрицы не нарушается, можно заключить, что нанокластеры образуются по механизму нуклеации и роста в растворе форконденсата смеси олигомеров [18].

При уменьшении содержания PhAc до критического значения  $c^* \sim 1/6$  полимерная композиция приобретает лабиринтную структуру вследствие микрофазового разделения в растворе (рис. 4,c). Такая структура формируется взаимосвязанными кластерами двух фаз, корреляционная длина  $\xi$  которых составляет несколько микрометров. Величина  $\xi$  более чем на порядок превышает гидродинамический радиус агрегатов молекул в растворе каждого из двух олигомеров [3]. Такая архитектура композиции характерна для спинодального распада в бинарной системе [19] и формируется в ходе форконденсации раствора смеси олигомеров в момент достижения раствором предельной вязкости (рис. 2, кривые 2 и 3).

Переход к режиму спинодального распада смеси компонентов при критическом значении  $c^* \sim 1/6$  объясняется изменением структуры аддуктов PhAc и EO. В эквимолярной смеси олигомеров значение  $c^* \sim 1/6$  соответствует условию  $n_3/n_1 \sim 1/3$ , при котором на одну молекулу PhAc приходится три молекулы EO. Так как все три гидроксильные группы PhAc способны



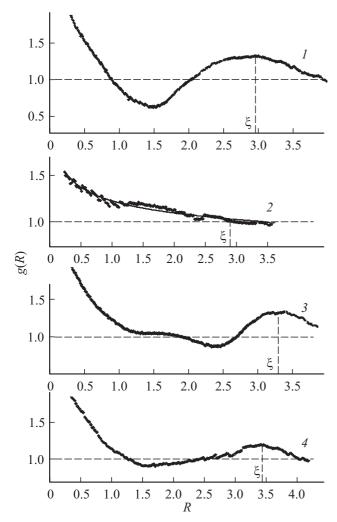
**Рис. 4.** Электронные микрофотографии декорированной хлоридом серебра поверхности образцов полимерных покрытий на жести. Содержание PhAc: c=0.20 (a), 0.13 (b), 0.09 (c) и 0 (d). На панели d: (1) и (2) — фрагменты поверхности, относящиеся к продуктам отверждения EO и PO соответственно.

реагировать с эпоксидными группами ЕО, то в растворе с высокой скоростью протекает реакция образования трехзамещенного монофосфата ЕО по схеме [8]:

Триэфир может подвергаться гидролизу с образованием ди- и моноэфиров [8]. При  $c>c^*$  раствор содержит сильно разветвленные олигофосфаты EO с высокой молекулярной массой [4].

Это затрудняет микрофазовое разделение в смеси олигомеров, а отверждение смеси приводит к образованию густой химической сетки полимера. Такая пространственная сетка имеет более низкую адгезию к подложке и более высокие внутренние напряжения, приводящие к снижению защитных характеристик полимерного покрытия [20].

Спинодальный распад смеси компонентов при условии  $c < c^*$  делает процесс структурообразования сшитого



**Рис. 5.** Радиальные функции g(R) типа плотность—плотность для кластеров фазы, обогащенной продуктами отверждения ЕО. Полимерные покрытия получены из растворов форконденсатов смеси олигомеров в режиме спинодального распада. Шаг сканирования изображения поверхности  $0.1\,\mu\mathrm{m}$ . Содержание PhAc: c=0.17 (I), 0.13 (2), 0.09 (3) и 0.04 (4).

полимера очень чувствительным к изменению состава, концентрации раствора и толщины полимерного слоя [16], а также природы подложки [13].

На рис. 5 представлены "крупнозернистые" [17] радиальные функции g(R) распределения плотности  $\rho$  ансамблей декорирующих наночастиц на поверхности образцов полимерных покрытий, полученных в режиме спинодального распада смеси компонентов в области значений параметра c=0.04-0.17. Функции g(R) относятся к кластерам фазы, обогащенной продуктами отверждения эпоксидного компонента.

Плотность  $\rho$  флуктуирует, и ее флуктуации в общем случае приводят к немонотонному изменению функций g(R) с ростом масштаба R. При этом корреляционные функции g(R) имеют максимум (рис. 5, кривые I,3 и I4), типичный для материалов с так называемой "спинодальной" архитектурой [21]. Положение максимума

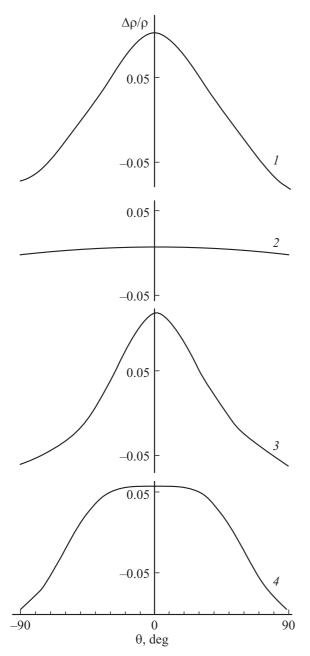
отвечает периоду  $\xi$  пространственной модуляции плотности кластеров фаз. Величина  $\xi$  находится в интервале  $3-3.5\,\mu\text{m}$ , а отношение площадей кластеров фаз составляет 2:3 в пользу фазы с преобладанием сшитых молекул PO.

В серии образцов полимерных покрытий выделяется образец, имеющий отличную от других топологическую структуру. Этот образец отвечает содержанию c = 0.13PhAc в смеси (рис. 4, b). В данном случае корреляции типа плотность-плотность описываются функцией g(R), спадающей по степенному закону  $g(R)\infty R^{D-2}$ для фрактальных объектов с фрактальной размерностью D [22] (рис. 5, кривая 2). Величина D составляет  $1.86 \pm 0.03$  и близка к размерности внутреннего перколяционного кластера частиц в двумерном пространстве (D = 91/48) [22]. Тело такого кластера сформировано сшитыми молекулами ЕО, а полости заполнены продуктами отверждения РО. При этом соотношение площадей фаз составляет 3:2 и является обратным относительно образцов сравнения. Такая инверсия фаз в пользу эпоксидной составляющей композита является энергетически выгодной, так как степень самоассоциации молекул ЕО в этилцеллозольве на два порядка выше по сравнению с РО [3]. Энергетически выгодная конфигурация фаз объясняет минимальное значение полной поверхностной энергии у данного полимерного покрытия в ряду изученных [13].

Фрактальная структура эпоксифенольной композиции на масштабе  $\xi$  отличается изотропным распределением плотности кластеров фаз. Об этом свидетельствуют индикатрисы относительного изменения плотности  $\Delta \rho/\rho$  распределения декорирующих частиц (рис. 6). Аксиальная текстура поверхности, обычно сопровождающая микрофазовое разделение в образцах покрытий (рис. 6, кривые 1,3,4), в этом случае полностью отсутствует (рис. 6, кривая 2).

Образование фрактальных структур при спинодальном распаде не является обязательным процессом. Однако в области перехода через спинодаль за счет самоорганизации кластеров фаз [23] могут возникать динамические фрактальные структуры [24]. Устойчивость таких структур может значительно возрастать в зависимости от состава фаз и соотношения их объемов, как это имеет место в рассматриваемом случае. "Спинодальные" структурированные материалы, благодаря их уникальным механическим свойствам, интенсивно исследуются в последнее время [21,25].

Важным обстоятельством является взаимосвязь содержания PhAc в растворе форконденсата смеси олигомеров и плотности фазы эпоксидного компонента в полимерной композиции. Об этом свидетельствует влияние управляющего параметра c на плотность квазирешетки декорирующих частиц, соотносимых с областями локализации сшитых молекул EO. Тип квазирешетки определяется координационным числом m и наиболее вероятным расстоянием r между частицами. Значения m и r, устанавливаемые по площади и положению пика

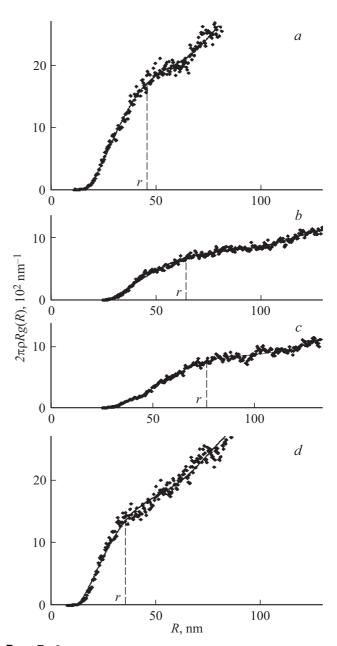


**Рис. 6.** Индикатрисы относительного изменения (по отношению к средней по поверхности) плотности  $\Delta \rho/\rho$  наночастиц AgCl на поверхности образцов полимерных покрытий. Полимерные покрытия получены из растворов форконденсатов смеси олигомеров в режиме спинодального распада. Содержание PhAc: c=0.17 (I), 0.13 (I), 0.09 (I) и 0.04 (I). Ось ординат (I) соответствует оси текстуры пленок — направлению с максимальным значением I0.

функции  $2\pi\rho Rg(R)$  радиального распределения частиц (рис. 7), позволяют рассчитать плотность квазирешетки [26].

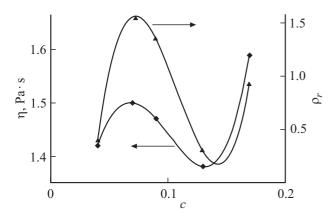
Расчет показывает, что в интервале 0.04 < c < 0.2 значений параметра c (в режиме спинодального распада смеси компонентов) фазе сшитого ЕО в композициях соответствуют изоморфные квадратные квазирешетки де-

корирующих частиц с одним координационным числом  $m\sim 4$  при различном шаге трансляции r (рис. 7,b,c). При c<0.04 и c>0.17 имеют место квазирешетки гексагонального типа  $(m\sim 6)$  с различной локальной плотностью частиц (рис. 7,a,d). Сравнение плотности квазирешеток декорирующих частиц в образцах покрытий позволило оценить значения относительной плотности  $\rho_r$  кластеров фазы сшитого EO в зависимости от содержания c PhAc в композиции. Относительно контрольного образца покрытия (c=0) величина  $\rho_r$  испытывает осцилляции по шкале параметра c и в интервале 0.04 < c < 0.2 изменяется в строгом соответ-



**Рис. 7.** Функции радиального распределения декорирующих частиц для кластеров фазы, обогащенной продуктами отверждения ЕО. Шаг сканирования изображения поверхности 6 nm. Содержание PhAc: c=0 (a), 0.04 (b), 0.13 (c) и 0.2 (d).

**Д.В.** Новиков



**Рис. 8.** Зависимости относительной плотности  $\rho_r$  (по отношению к контрольному образцу покрытия, полученного в отсутствие PhAc) фазы сшитого EO в композиции и предельной вязкости  $\eta$  форконденсата смеси олигомеров от параметра c.

ствии с предельной вязкостью  $\eta$  раствора форконденсата смеси олигомеров (рис. 8). Это является признаком устойчивости кластеров молекул в ходе формирования композиций. Глобальный минимум функции  $\rho_r(c)$ , как и следовало ожидать, соответствует фрактальной микроструктуре и минимуму полной поверхностной энергии полимерного покрытия.

#### 4. Заключение

Настоящая работа изменяет традиционные представления [4] о жесткой связи между однородной топологической структурой и улучшенными эксплуатационными свойствами эпоксифенольных защитных покрытий. Полученные результаты показывают, что высокие показатели адгезионной прочности и химической стойкости присущи микронеоднородным композициям типа взаимосвязанных кластеров двух фаз, обогащенных продуктами отверждения ЕО и РО соответственно. В этом случае длина  $\xi$  пространственных корреляций типа "плотность-плотность" для кластеров фаз составляет несколько микрометров и более чем на порядок превышает значение  $\xi$  флуктуаций плотности в единой химической сетке сшитого эпоксифенольного полимера [3,4]. Периодичность распределения и анизотропия плотности кластеров фаз позволяют говорить о так называемой "спинодальной" архитектуре композиций. Такой способ сопряжения составляющих композиции достигается при добавлении PhAc в раствор смеси олигомеров на начальной стадии процесса форконденсации под контролем мольного соотношения компонентов и изменения вязкости раствора во времени.

Активная добавка PhAc, взаимодействуя в растворе с молекулами олигомеров, избирательно снижает подвижность образующихся при этом частиц и, тем самым, способна структурировать систему компонентов по типу спинодального распада бинарной жидкости. Неравновесный фазовый переход (спинодальный распад)

в ходе форконденсации приводит к снижению вязкости раствора до устойчивого во времени предельного значения. Возможность и продолжительность такого перехода упорядочения существенно зависят от количества c добавки PhAc.

При вариации управляющего параметра c реализуются различные механизмы фазового разделения в растворе форконденсата смеси олигомеров, что обусловливает немонотонное изменение свойств в ряду образцов формируемых эпоксифенольных композиций.

Критическое значение  $c^* \sim 1/6$  безразмерной концентрации c PhAc отвечает преимущественному образованию монофосфатов EO в растворе эквимолярной смеси компонентов, в результате чего возможно формирование в эпоксифенольной композиции внутреннего перколяционного кластера сшитых молекул EO. Полости такого кластера заполнены продуктами отверждения PO. Фрактальная топологическая структура химической сетки сшитого полимера обеспечивает экстремум свойств покрытий, в частности, минимум полной поверхностной энергии [13], а также максимумы адгезионной прочности и химической стойкости [14].

### Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

# Список литературы

- [1] З.А. Кочнова, Т.А. Хрисанова, М.Ф. Сорокин. Лакокрасочные материалы и их применение **2**, 82 (1989).
- [2] А.П. Алиева, Ф.А. Мамедзаде, М.Н. Амирасланова. Промышленное производство и использование эластомеров 1, 8 (2018).
- [3] А.Н. Красовский, Д.В. Новиков, В.Н. Филиппов, В.Д. Запорожец, Л.Ш. Нигманова. ЖПХ 76, 304 (2003).
- [4] З.А. Кочнова, С.Ю. Тузова, Е.И. Ахметьева, И.Ю. Горбунова, Г.М. Цейтлин. Высокомолек. соед. 48A, 1990 (2006).
- [5] А.Н. Красовский, В.Н. Филиппов. ЖПХ 76, 1000 (2003).
- [6] Лакокрасочные материалы для защиты консервной тары / Под ред. С.М. Лялюшко. НИИТЭХИМ, М. (1981). 35 с.
- [7] М.Ф. Сорокин, З.А. Кочнова, Л.П. Николаев, Л.П. Петрова. Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева **110**, 63 (1980).
- [8] M. Vybornyi, Y. Vyborna, R. Haner. Chem. Soc. Rev. 48, 4347 (2019).
- [9] М.А. Устиновская, М.В. Крыловская. Успехи в химии и химической технологии XXXII, 13, 100 (2018).
- [10] А.Н. Красовский, Д.В. Новиков, В.Н. Филиппов. ЖПХ 77, 1382 (2004).
- [11] J.H. Simmons, P.B. Macedo, A. Napolitano, W.K. Haller. Discuss. Faraday. Soc. **50**, 155 (1970).
- [12] R. Williams, B.A. Rosenberg, J-P. Pasco. Adv.Polym.Sci. 128, 95 (1997).
- [13] А.Н. Красовский, С.В. Мякин, Д.В. Новиков, Л.Ш. Боридько, В.А. Корниенко. В книге: Традиции и инновации. Материалы научной конференции, посвященной 187-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) (2015). С. 36.

- [14] В.Н. Филиппов. Автореф. канд. дис. СПбГУКиТ, СПб (2004). 28 с.
- [15] Г.И. Дистлер, В.П. Власов, Ю.М. Герасимов. Декорирование поверхности твердых тел. Наука, М. (1976). 111 с.
- [16] Д.В. Новиков, А.Н. Красовский, В.Н. Филиппов. ФТТ 56, 2246 (2014).
- [17] Д.В. Новиков. ФТТ 66, 799 (2024).
- [18] Heterophase Network Polymers: Synthesis, Characterization, Properties. Eds. B.A. Rosenberg, G.M. Sigalov. Taylor & Francis Books. London (2001). 336 p.
- [19] Ю.С. Липатов, В.В. Шилов. Успехи химии LIII, 1197 (1984).
- [20] И.И. Курмакова, В.А. Огарев. Лакокрасочные материалы и их применение. **4**, 7 (1986).
- [21] M. Hsieh, B. Endo, Y. Zhang, J. Bauer, L. Valdevit. JMPS 125, 401 (2019).
- [22] Е. Федер. Фракталы / Пер. с англ. Ю.А. Данилова, А.М. Шукурова. Мир, М. (1991). 254 с. [J. Feder. Fractals. Plenum Press, N.Y., London (1988). 260 р.].
- [23] Д.В. Новиков. ФТТ 60, 1829 (2019).
- [24] А.В. Антонов, Н.Ф. Бункин, А.В. Краснослободцев, А.В. Лебедев, Г.А. Ляхов, А.И. Маляровский. ЖЭТФ **104**, 2761 (1993).
- [25] F. Senhora, E. Sanders, G. Paulino. Adv. Mater. 34, 26 (2022).
- [26] Д.В. Новиков, А.В. Варламов. Поверхность. 10, 95 (1993).

Редактор А.Н. Смирнов