

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ УМЕРЕННО ТОНКИХ ПЛЕНОК,
ФОРМИРУЕМЫХ РАССЛОЕНИЕМ СМЕСИ
ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ**

Стрекачинская Л.С., Викторова Т.И., Верхоланцев В.В.

В последние годы в литературе обсуждаются возможности своеобразного приема получения послойно неоднородных полимерных покрытий, структурно подобных многослойным, заключающегося в самопроизвольном расслоении на подложке смесей несовместимых пленкообразователей при испарении общего растворителя [1–3]. Для управления процессом расслоения, регулирования структуры и свойств покрытий необходимо помимо учета общих закономерностей расслоения полимеров и их растворов (обобщенных, в частности в работах [4–6]) оценить влияние скорости испарения растворителя, смачивания подложки и, возможно, других факторов, специфических для технологии нанесения покрытий.

Расслоение изучали в нанесенных на твердые поверхности каплях (размером до 1,5 мм) и пленках (толщиной до 150 мкм) на примере смесей двух олигомеров и олигомера с полимером, характеристики которых приведены в табл. 1. Общим

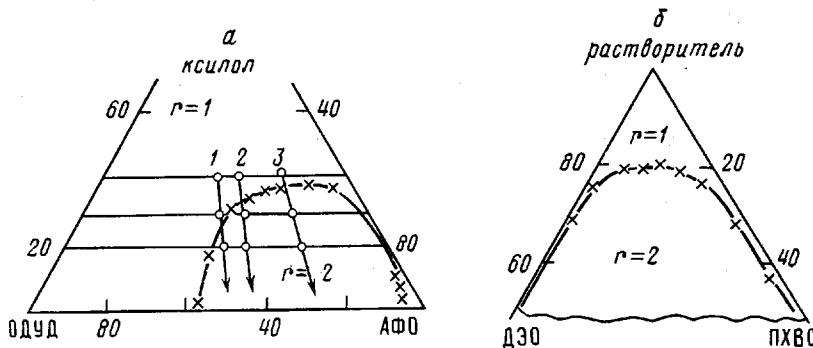


Рис. 1. Фрагменты фазовых диаграмм трехкомпонентных систем ОДУД – АФО – ксиол (а) и ДЭО – ПХВС – смешанный растворитель (б); 1–3 – композиции различного состава (табл. 2); r – число фаз

растворителем для смеси олигодиенуретандиоксида (ОДУД) и анилиноформальдегидного олигомера (АФО) служил ксиол, а для смеси дианового эпоксиолигомира (ДЭО) с перхлорвиниловой смолой (ПХВС) – смесь ксиола с ацетоном (4:3). Фазовые диаграммы тройных систем, полученные регистрацией бинодальных точек нефелометрически, приведены на рис. 1; стрелками указано изменение суммарного состава композиции при испарении растворителя.

Расслоение в каплях и пленках оценивали по строению сколов после отверждения композиций в присутствии полиэтиленполиамина (20 вес.%) с использованием оптического микроскопа, а структуру сколов – на сканирующем микроскопе JSM-50. Процесс отверждения считали завершенным через 48 ч, после чего проводили оценку структуры и свойств пленок. В качестве подложки использовали обезжиренную сталь, стекло и слюду. Для регулирования скорости испарения растворителя применяли специальную кювету [3]. Состав слоев оценивали по содержанию эпоксидных групп. Микротвердость измеряли прибором ПМТ-3 при 20°; микронеровность поверхности оценивали на профилографе-профилометре.

Из данных табл. 2 следует, что даже при расслоении в макрообъемах в течение 30 сут путем медленного испарения растворителя из композиций 1–3 (рис. 1) до его остаточного содержания 2–3% состав слоев (верхнего – обогащенного ОДУД и нижнего – обогащенного АФО), а в некоторых случаях и относительная толщина «отстают» от равновесных значений.

Микроскопически и методом оценки микротвердости различных участков сколов растекшихся капель было установлено, что неравновесность

состава является следствием включений частиц (размером 1–20 мкм) соседней фазы, не успевших отслоиться ввиду возрастания вязкости при испарении растворителя (в макрообъеме) или развития процесса отверждения (в случае капель). Наиболееенную микрогетерогенность наблюдали в «переходном слое» на границе расслоившихся фаз (рис. 2). При расслое-

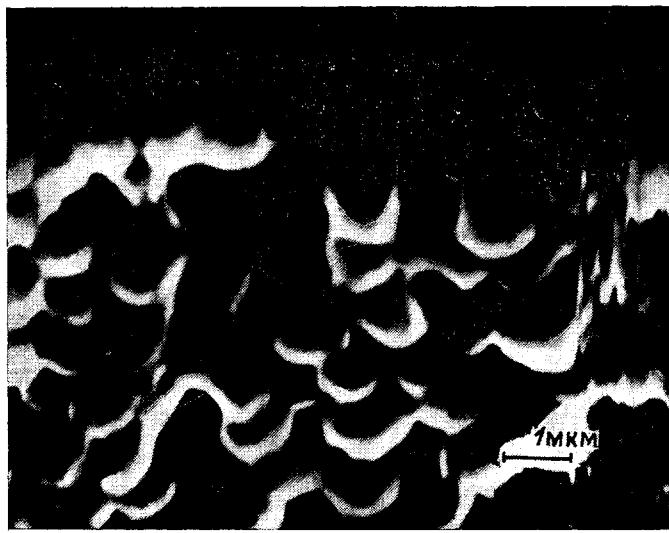


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок поперечного скола расслоившейся смеси ОДУД – АФО на участке переходного слоя

ния в макрообъемах в процессе медленного испарения растворителя толщина переходного слоя была невелика и составляла несколько мкм. В рас текшихся каплях, когда вязкость возрастала не только вследствие испарения растворителя, но также и из-за отверждения, толщина переходного

Таблица 1

Основные характеристики объектов исследования

Образец	\bar{M}_w	$\eta, \text{ Па}\cdot\text{s}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$\rho, \text{ кг}/\text{м}^3 \cdot 10^{-3}$	$\vartheta, \%$	$\delta, (\text{МДж}/\text{м}^3)^{1/2}$
АФО	350	0,35(25)	1,16	30,0	20,1
ОДУД	4500	25,0(50)	0,95	2,6	17,0
ДЭО	950	2	1,08	9,9	20,9
ПХВС	57000	—	1,47	—	20,0

Примечание. η — вязкость, ρ — плотность, ϑ — содержание эпоксидных групп, δ — параметр растворимости.

слоя увеличивалась до десятков и сотен мкм (рис. 3). При измерении микротвердости в этом слое соседствовали участки с преобладанием каучука ОДУД (отпечаток после измерения быстро «восстановливается»), а также участки с микротвердостью 240–250 МПа, превышающей микротвердость слоя с преобладанием АФО (130–150 МПа).

Еще более неравновесные структуры наблюдали при формировании умеренно тонких плёнок из смесей ОДУД – АФО – отвердитель при различной скорости испарения растворителя (рис. 4). Хотя порядок расположения слоев сохраняется, все три слоя (примыкающий к подложке — обогащенный АФО, переходный и внешний — обогащенный ОДУД) образовывались лишь при малых скоростях испарения растворителя; при быстром испарении наблюдали только один слой — гетерогенный, структурно

аналогичный переходному (содержащий по всей толщине включения частиц каучука ОДУД). Такое различие в структурообразовании мы назвали соответственно макро- и микрорасслоением, хотя между этими структурами можно провести лишь условную границу. Качественно эти данные находятся в соответствии с результатами, приведенными в работе [7]: при высокой скорости испарения общего растворителя из раствора смеси не-

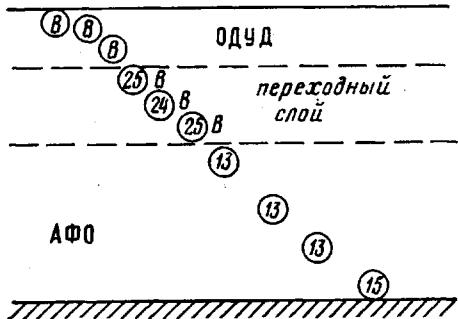


Рис. 3

Рис. 3. Схема поперечного разреза отверженной растекшейся капли (толщиной 1 мм); цифры соответствуют значениям микротвердости ($n \cdot 10^{-1}$ МПа); индекс В — указывает на то, что отпечаток восстанавливается

Рис. 4. Зависимость суммарной толщины внутреннего h_i и переходного h_m слоев (1) и микронеровности поверхности R_a (2) от начальной скорости испарения w растворителя (толщина слоя 90 мкм; весовое соотношение ОДУД : АФО : ксиол = 30 : 30 : 40)

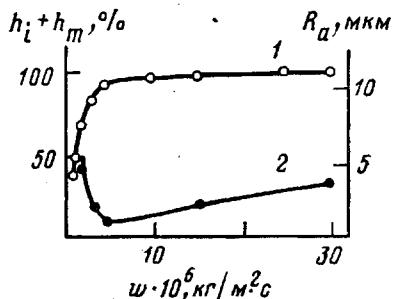


Рис. 4

совместимых полимеров наблюдали формирование почти гомогенных пленок, а при низкой — гетерогенных. Оценка микропрофиля поверхности указывает на наличие микроподъемов (размером 5 мкм) при микро- и макрорасслоении, причем с повышением скорости испарения растворителя поверхность слоя, обогащенного ОДУД, становится все более неоднородной за счет «задержавшихся» на ней включений частиц фазы, обогащенной АФО.

Таблица 2

Состав слоев после испарения общего растворителя (ксиола)
из 70%-ных растворов смеси ОДУД — АФО

АФО : ОДУД, вес. %	Содержание АФО *, об. доля	Относительная толщина слоя
По фазовой диаграмме		
75 : 25	0,96/0,43	0,59/0,41
57 : 43	0,96/0,43	0,27/0,73
50 : 50	0,96/0,43	0,13/0,87
Экспериментальные значения		
75 : 25	0,89/0,42	0,60/0,40
57 : 43	0,91/0,35	0,30/0,70
50 : 50	0,88/0,32	0,22/0,78

* В числителе приведены величины, относящиеся к нижнему, а в знаменателе — к верхнему слою.

При одинаковой скорости испарения растворителя в процессе формирования пленки изменение соотношения между пленкообразователями в направлении эквивалентного способствует переходу от микро- к макрорасслоению, что иллюстрирует данные рис. 5 на примере смесей ДЭО — ПХВС.

В описанных выше экспериментах порядок расположения слоев соответствовал соотношению плотностей преобладающих в них олигомеров.

Для оценки влияния подложки, т. е. соотношения влияния гравитационных и поверхностных сил (смачивания) на расположение слоев, использовали «перевернутые» капли (капли, лежащие под поверхностью), растекшиеся на подложке. При формировании структуры в растекшихся каплях разной толщины на стали (рис. 6) до толщины 700 мкм различаются два слоя, а в более толстых каплях — три, причем два из них имеют одинаковый состав (обогащены ОДУД, имеющим меньшую плотность). Та-

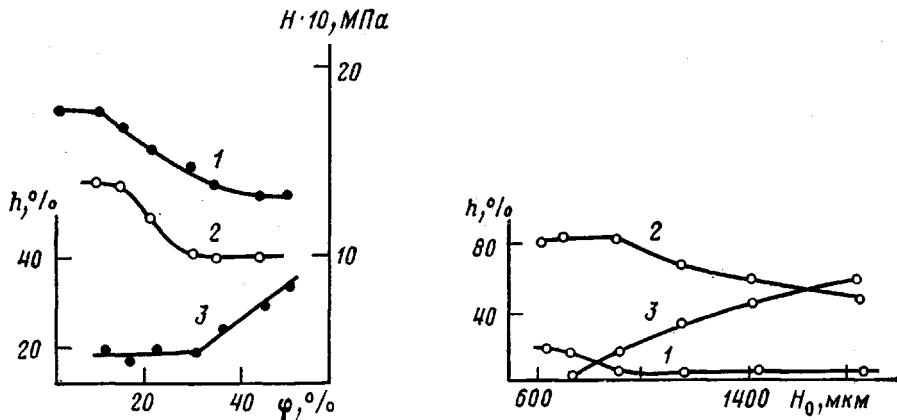


Рис. 5

Рис. 6

Рис. 5. Зависимость микротвердости в поперечных сколах нижнего (1) и верхнего (2) слоев и относительная толщина верхнего слоя (3) в зависимости от содержания ПХВС φ в смеси с ДЭО (толщина слоя 100 мкм)

Рис. 6. Зависимость относительной толщины слоев в «перевернутой» капле ОДУД: АФО=57:43 (по весу) на стальной поверхности: 1 — внешний слой (обогащен ОДУД); 2 — внутренний или средний слой (обогащен АФО); 3 — примыкающий к подложке слой в случае трехслойной структуры (обогащен ОДУД)

ким образом, поверхность стали удерживает за счет сил смачивания более «тяжелый» слой, обогащенный АФО, с толщиной до 700 мкм. Изменение природы подложки качественно не меняло картины: отвечающая инверсии фаз толщина капли из той же композиции на стекле составляла 600 мкм, на слюде 500 мкм. Эти значения толщины слоя, как мы полагаем, не следует связывать с дальнодействием поверхностных сил; более вероятно предположение, связывающее ориентирующее влияние подложки на расположение слоев разного состава с избирательным смачиванием подложки одной из фаз (в данном случае фазы, обогащенной АФО или, ЭДО). Несложный расчет, основанный на оценке условия равенства между потенциальной энергией удержания более тяжелого слоя и разницей работы адгезии фаз равновесного состава к стали по рис. 6 показывает, что для удержания более тяжелого слоя толщиной 700 мкм сверху в перевернутой капле достаточно, чтобы разница работы адгезии составляла $\sim 2 \text{ МДж/м}^2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Funke W. J. Oil and Colour Chemists Assoc., 1976, v. 59, № 11, p. 398.
2. Funke W., Schmittner M. Deutsche Farben — Zeitschrift, 1976, B. 30, № 11, S. 506.
3. Грозинская З. П., Стрекачинская Л. С., Верхоланцев В. В. Лакокрасочные материалы и их применение, 1979, № 5, с. 30; 1980, № 4, с. 13.
4. Scott L. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, № 2, p. 279.
5. Hsu C. C., Prauznitz J. M. Macromolecules, 1974, v. 7, № 2, p. 320.
6. Кулезнеев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 304 с.
7. Бакеев Н. Ф., Берестнева З. Я., Жарикова З. Ф., Каждан Н. В. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 9, с. 2128.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт
лакокрасочной промышленности

Поступила в редакцию
8.IX.1983