

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 6

УДК 541(64+24):532.72

## ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ НА ДИФФУЗИЮ В НИХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

*С. А. Ненахов, А. Е. Чалых, А. Т. Санжаровский*

Приведены результаты экспериментальных исследований диффузии и растворимости органических растворителей и пластификаторов в эпоксидных смолах (полигидроксиэфирах) в широком диапазоне изменения их молекулярных весов, температур, составов бинарной системы. Установлено, что величина молекулярного веса эпоксидной смолы оказывает существенное влияние на диффузионные параметры бинарной системы во всех областях составов. В области разбавленных растворов  $0,9 \leq \varphi_1$  ( $\varphi_1$  — объемная доля растворителя) основное влияние на коэффициенты взаимодиффузии оказывают размеры и форма дифундирующих молекул полимера, в то время как коэффициенты самодиффузии низкомолекулярных веществ практически не зависят от молекулярного веса макромолекул. В средней области составов ( $0,6 \leq \varphi_1 \leq 0,9$ ) на характер зависимости коэффициентов взаимодиффузии от молекулярного веса эпоксидной смолы существенное влияние оказывают термодинамические параметры системы. В области  $\varphi_1 < 0,5$  коэффициенты взаимодиффузии и самодиффузии растворителей близки между собой, а их изменение с молекулярным весом эпоксидных смол связано с изменением внутренней подвижности цепей в полимерной матрице. В рамках теории свободного объема предложена количественная интерпретация экспериментальных данных.

Исследование диффузии и сорбции низкомолекулярных веществ в эпоксидных смолах и компаундах на их основе посвящено довольно много работ [1—7]. Однако большинство из них носит сугубо прикладной, часто случайный характер. Это делает невозможным сопоставление и обобщение результатов, полученных разными авторами, без проведения систематических экспериментальных исследований на модельных представителях этого класса полимерных материалов. Среди таких исследований наиболее важными, с нашей точки зрения, являются: установление зависимости скорости диффузии низкомолекулярных веществ от молекулярного веса эпоксидных линейных смол; изучение влияния процесса отверждения на различных стадиях на диффузионные и сорбционные свойства эпоксидных матриц; выяснение закономерностей диффузии отвердителей в линейных и отверженных смолах; исследование влияния природы отвердителя, его концентрации, распределения вдоль цепи и в объеме полимера на диффузию низкомолекулярных веществ.

Данная работа посвящена первой из указанных проблем, а именно, изучению диффузии и растворимости органических растворителей и пластификаторов в линейных эпоксидных смолах — полигидроксиэфирах (ПГЭ) различных молекулярных весов в широком диапазоне температур и концентраций. Следует отметить, что проблема влияния молекулярного веса макромолекул на диффузионные свойства полимерной матрицы имеет самостоятельное значение для физической химии полимеров. Она не нова для экспериментальной практики, однако анализ литературных данных [8—11] показывает, что эта проблема в настоящее время далека от своего окончательного решения в связи с тем, что для большинства исследованных систем характер зависимости скорости диффузии низкомолекулярных

веществ в полимерах от их молекулярного веса не установлен. Исключение составляют системы поливинилхорид — диоктилфталат [12] и полидиметилсилоксан — его олигомеры [13], для которых было обнаружено уменьшение коэффициентов взаимодиффузии  $D_v$  и самодиффузии  $D^*$  при переходе от олигомеров к полимерам. Интересно отметить, что в системе полистирол — циклогексанон (ЦГ) [14] в средней области концентраций  $0,6 < \varphi_1 < 0,9$  было установлено возрастание  $D_v$  с ростом молекулярного веса цепей. Теоретическое рассмотрение полученных зависимостей не проводилось.

Исследования проводили на образцах ПГЭ\* с  $\bar{M}=380, 450, 600, 1000, 2,8 \cdot 10^3, 19 \cdot 10^3, 26 \cdot 10^3, 50 \cdot 10^3, 66 \cdot 10^3$ . Молекулярные веса смол с  $\bar{M} \leq 2,8 \cdot 10^3$  определяли эбулиометрически, с  $\bar{M} > 2,8 \cdot 10^3$  — вискозиметрически. Высокомолекулярные образцы ПГЭ использовали в виде пленок толщиной  $80-100 \text{ мкм}$ , приготовленных из растворов 5%-ной концентрации в ЦГ на тefлоновой подложке. Для удаления следов ЦГ пленки подвергали длительной выдержке в вакууме  $10^{-5} \text{ тор}$  при  $70-80^\circ$ . Остаточное содержание растворителя в образцах не превышало 0,02%.

Диффузию дигидрофталата (ДБФ) и ЦГ в ПГЭ изучали микроинтерференционным методом [5]. Методика проведения опытов, обработки интерферограмм и построения кривых распределения концентрации по координате диффузии не отличалась от описанной ранее [16]. Измерения выполняли в области  $\varphi_1=0,05-0,95$  и в интервале температур  $20-80^\circ$ .

$D_v$  рассчитывали по кривым распределения концентрации по расстоянию методом Матано — Больцмана [15, 16]. Точность определения  $D_v$  в средней области концентраций составляла 7–10%, в крайних — 12–15%.  $D^*$  рассчитывали по уравнению [17]

$$D_v = D^* [(1-\varphi_1) + \varphi_1(x - 2\chi(1-\varphi_1))], \quad (1)$$

где  $x = \bar{v}_1/\bar{v}_2$  ( $\bar{v}_1$  и  $\bar{v}_2$  — парциальные мольные объемы низкомолекулярного вещества и ПГЭ соответственно);  $\chi$  — константа Хаггинса, которую определяли для исследованных систем по диффузионным данным [18].

При диффузионных измерениях было установлено, что в бинарной системе ДБФ — ПГЭ имеет место фазовое расслоение. По кривым распределения концентрации для различных температур и  $\bar{M}$  ПГЭ были определены температурно-концентрационные области совместимости ДБФ с ПГЭ или диаграммы фазового состояния бинарной системы.

**Коэффициенты диффузии в растворах эпоксидных смол.** Из рис. 1 видно, что значения  $D^*$  в системах ПГЭ — ДБФ и ПГЭ — ЦГ изменяются по мере увеличения концентрации растворителя монотонно, тогда как  $D_v$  в системах ПГЭ — ЦГ изменяются по кривым со слабо выраженным максимумом, а в системе ПГЭ — ДБФ при  $\bar{M} > 1000$  — по кривым с минимумом. При  $\varphi_1 < 0,3$   $D_v \approx D^*$ , при  $\varphi_1 \rightarrow 1$   $D_v$  экстраполируются в координатах  $\lg D_v - \varphi_1$  к величинам  $D_v \approx 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ , близким по порядку величин к обычным значениям коэффициентов диффузии многих полимеров с  $\bar{M} \geq 10^4$  в предельно разбавленных растворах [19].

С повышением температуры значения  $D_v$  возрастают. При этом, если в системе ПГЭ — ЦГ характер концентрационной зависимости  $D_v$  остается прежним, в системе ПГЭ — ДБФ наблюдается постепенное вырождение минимума.

Изменение молекулярного веса полимера от  $2 \cdot 10^4$  до  $6 \cdot 10^4$  слабо скавивается на значениях  $D_v$  и  $D^*$  в концентрированных растворах. При  $\bar{M} < 2 \cdot 10^4$  роль молекулярного веса начинает проявляться во всей области составов, и  $D$  возрастает по мере уменьшения  $\bar{M}$ . При этом в системе ПГЭ — ДБФ с уменьшением  $\bar{M}$  ПГЭ минимум на кривых становится менее выраженным, при  $\bar{M} \leq 2,8 \cdot 10^3$  он пропадает.

Различия в характере концентрационной зависимости  $D_v$  в растворах ПГЭ в ДБФ и ЦГ можно объяснить, исходя из термодинамических параметров исследованных растворов. Действительно, сопоставление зависимости  $\lg D_v - \varphi_1$  с диаграммами фазового состояния (рис. 1) растворов ПГЭ в ДБФ показывает, что температурно-концентрационная область, в которой проводили измерения на этой системе, близка к ее верхней критиче-

\* Большая часть объектов исследования представлена Ф. М. Смеховым.

ской температуре. Минимум на кривых  $\lg D_v - \varphi_1$  близок к максимуму бинодали на диаграмме фазового состояния. Константа Хаггинса этой системы в разбавленных растворах для различных  $\bar{M}$  лежит в интервале  $\chi=0,5-0,75$ . В то же время растворы ПГЭ в ЦГ термодинамически устойчивы во всей области температур и составов,  $\chi=0,33-0,45$ .

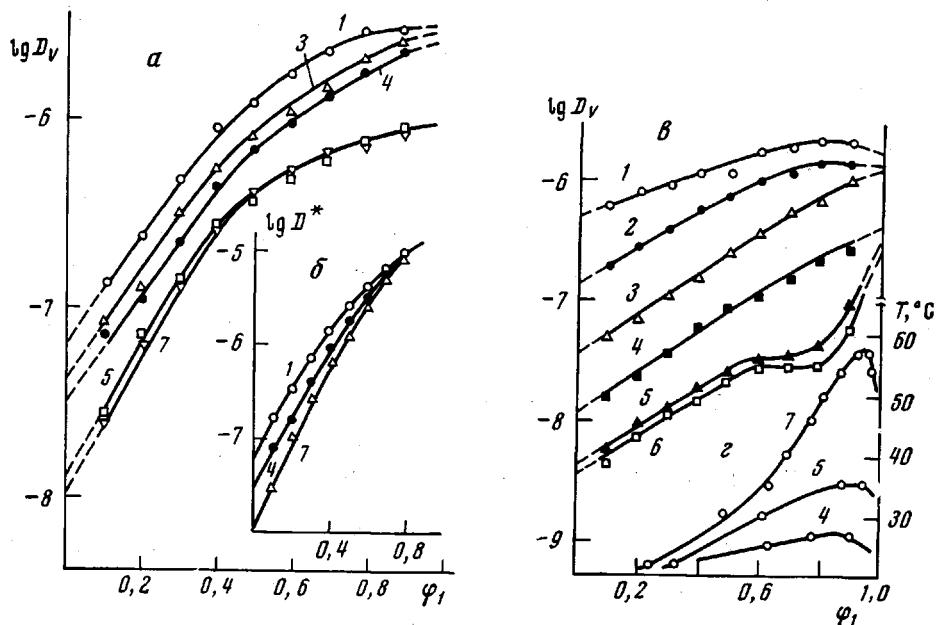


Рис. 1. Зависимость  $D_v$  (а, в) и  $D^*$  (б) ЦГ при  $35^\circ$  (а, б) и ДБФ при  $70^\circ$  (в) от состава ПГЭ с  $M=380$  (1), 450 (2), 600 (3), 1000 (4), 19 000 (5), 50 000 (6) и 66 000 (7) и диаграмма фазового состояния системы ПГЭ – ДБФ (в)

Экспериментальные данные по концентрационной зависимости для исследованных систем удовлетворительно (рис. 2) описываются уравнением Фуджиты [20], следующим из представлений теории свободного объема

$$\left( \lg \frac{D^*}{D_0^*} \right)^{-1} = \frac{2,3}{B} f + \frac{2,3}{B\beta} f^2 \frac{f}{\varphi_1}, \quad (2)$$

где  $D^*$  и  $D_0^*$  – коэффициенты диффузии растворителя при любой  $\varphi_1$  и при  $\varphi_1=0$  соответственно,  $f$  – доля свободного объема полимера при  $\varphi_1=0$ ,  $B$  – постоянная,  $\beta=f_1-f$ ,  $f_1$  – доля свободного объема чистого растворителя. Угол наклона прямых  $2,3f^2/B\beta$  и отрезок  $2,3f/B$ , отсекаемый ими от оси ординат, закономерно изменяются с уменьшением  $\bar{M}$  ПГЭ. Рассчитанные по этим параметрам уравнения с учетом  $f_1$ , определяемой независимым путем по температурной зависимости вязкости ДБФ [21] и ЦГ [22], доли свободного объема ПГЭ разных  $\bar{M}$  представлены на рис. 2. Видно, что  $f$  не зависит от природы диффундирующего низкомолекулярного вещества и с увеличением  $\bar{M}$  уменьшается, асимптотически приближаясь в области больших значений  $M$  к постоянной величине  $f=0,032$ , близкой к общепринятыму значению (0,025) для аморфных полимеров в стеклообразном состоянии.

**Влияние молекулярного веса.** Анализ опытных данных, представленных на рис. 3 в двойных логарифмических координатах, показывает, что условно можно выделить три области составов в бинарной системе, в которых изменение  $D$  от  $\bar{M}$  макромолекул, образующих диффузионную среду, отличается по характеру. Во-первых, это область сравнительно разбавленных растворов, где зависимость  $D_v(\bar{M})$  описывается аналитическим

выражением,

$$D_v = K_D \bar{M}^{-b}, \quad (3)$$

где  $K_D$  и  $b$  – постоянные для данной системы полимер – растворитель. Для системы ПГЭ – ДБФ  $K_D = 1 \cdot 91 \cdot 10^{-6}$  и  $b = 0,54$ , для системы ПГЭ – ЦГ  $K_D = 2,89 \cdot 10^{-6}$  и  $b = 0,28$ . Коэффициент самодиффузии растворителей в этой области не зависит от  $\bar{M}$  полимеров. Для  $\bar{M}$  ПГЭ  $> 19 \cdot 10^3$  эта область простирается от 0 до  $0,9 \phi_i$ , для  $\bar{M}$  ПГЭ  $< 19 \cdot 10^3$  ее положение сдвигается, в соответствии с [19], в область предельно разбавленных растворов  $\phi_i \gg 0,98$ .

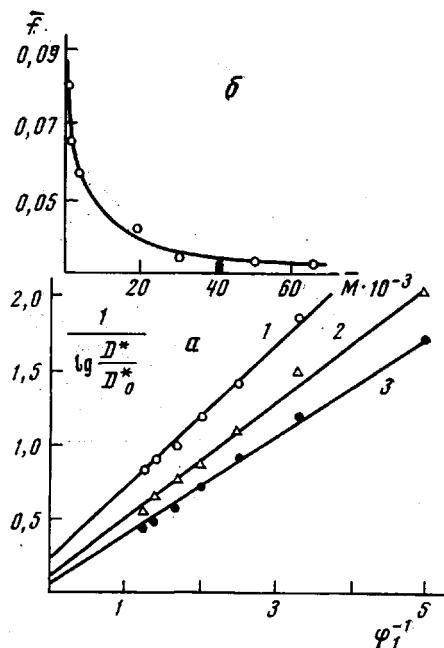


Рис. 2. Зависимость  $D^*$  ЦГ от состава в координатах уравнения (2) (а) и средней доли свободного объема ПГЭ от молекулярного веса (б) при  $70^\circ$  и  $M = 380$  (1), 600 (2) и 1000 (3)

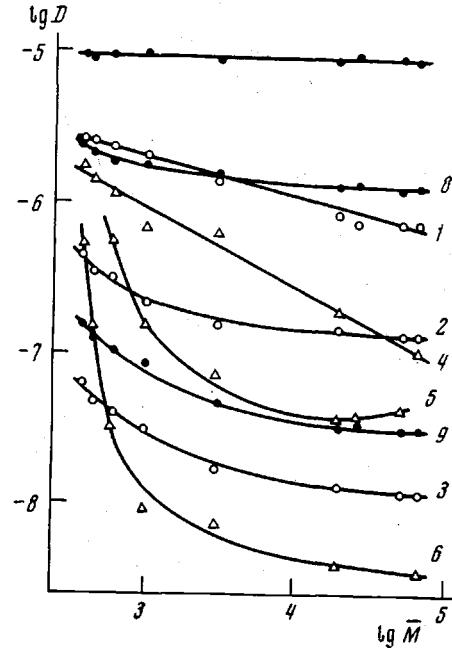


Рис. 3. Зависимость  $D_v$  (1–6) и  $D^*$  (7–9) ЦГ (1–3, 7–9) и ДБФ (4–6) от молекулярного веса ПГЭ при  $\phi_i = 0,9$  (1); 0,3 (2); 0 (3, 6); 0,95 (4); 0,7 (5); 0,8 (7); 0,5 (8) и 0,1 (9)

Во-вторых, область концентрированных растворов  $\phi_i < 0,06$ , где  $D_v \approx D^*$  и  $D_v$  с увеличением  $\bar{M}$  убывает по вогнутой кривой, стремясь асимптотически к некоторому постоянному значению, которое достигается при  $\bar{M} \approx 1 \cdot 10^5$ .

Наконец, область средних концентраций, в которой зависимость  $D_v$  от  $\bar{M}$  может приобретать различный характер в зависимости от соотношения между диффузионной подвижностью компонентов и термодинамическими характеристиками системы. Например, эта область имеет место в системе ПГЭ – ДБФ, где в интервале концентраций  $0,6 < \phi_i < 0,75$  наблюдается некоторое возрастание  $D_v$  с ростом молекулярного веса, и отсутствует в системе ПГЭ – ЦГ, для которой проявляются лишь два вида зависимостей  $D$  от  $\bar{M}$ , характерные для крайних областей составов.

Различный характер зависимостей  $D_v$  от  $\bar{M}$  в этих областях составов бинарной системы обусловлен тем, что коэффициенты взаимодиффузии несут информацию о подвижности различных компонентов системы. В зоне разбавленных растворов  $D_v$  характеризует диффузионное движение полимерных молекул в низкомолекулярной жидкости. Поэтому здесь естественна связь коэффициента диффузии с размерами и формой диффунди-

рующих молекул ПГЭ. В области концентрированных растворов  $D_0$  определяется индивидуальной подвижностью молекул низкомолекулярного вещества, т. е. диффузионными свойствами полимерного тела, образованного макромолекулами различного молекулярного веса.

Изменение коэффициентов взаимодиффузии в области концентрированных растворов и самодиффузии растворителя во всей области концентраций бинарной системы можно описать количественно, воспользовавшись теорией свободного объема. Согласно этой теории скорость диффузии низкомолекулярных веществ определяется средним свободным объемом диффузионной среды  $\bar{f}$  [20]

$$\lg \frac{D}{D_0} = \frac{B}{2,3} \left( \frac{1}{f_0} - \frac{1}{\bar{f}} \right), \quad (4)$$

где  $f_0$  — средний свободный объем полимерного тела в некотором стандартном состоянии и соответствующий ему  $D_0$ ,  $B$  — постоянная. Для расчета  $\bar{f}$  и его изменения с изменением молекулярного веса макромолекул введем понятие локального свободного объема  $f_i$ , приходящегося на отдельный структурный элемент макромолекулы. Тогда, очевидно,  $\bar{f}$  можно определить как сумму произведений локальных свободных объемов на число структурных элементов макромолекулярных цепей в единице объема  $N_i$

$$\bar{f} = \sum f_i N_i \quad (5)$$

Из статистической теории [23] и результатов численных экспериментов [24] следует, что броуновское движение макромолекул можно рассматривать как движение структурных элементов двух типов: звеньев и свободных концов. Интенсивность движения последних значительно выше интенсивности движения основной цепи [23, 24]. Это позволяет приписать концевым группам макромолекул локальный свободный объем  $f_k$ , отличный от  $f_z$  звеньев основной цепи. Тогда

$$\bar{f} = f_k N_k + f_z N_z, \quad (6)$$

где  $N_k$  и  $N_z$  — число концов и звеньев макромолекул в единице объема. Соотношение (6) можно привести к виду

$$\bar{f} = \bar{f}_k \varphi_k + \bar{f}_z \varphi_z = \bar{f}_z + (\bar{f}_k - \bar{f}_z) \varphi_k, \quad (7)$$

где  $\varphi_k$  и  $\varphi_z$  — объемные доли концов и звеньев макромолекул;  $\bar{f}_k$  и  $\bar{f}_z$  — доли свободного объема матриц, образованных молекулами тождественными концам макромолекул, и макромолекулами с бесконечно большим молекулярным весом соответственно, т. е. при  $P \rightarrow \infty$ , где  $P$  — степень полимеризации.

Объемную долю концевых групп макромолекул в первом приближении можно связать со степенью полимеризации соотношением

$$\varphi_k = \frac{2V_k}{V_\infty} \frac{1}{P} = \frac{2V_k M_k}{V_\infty} \frac{1}{M}, \quad (8)$$

где  $V_k$  и  $V_\infty$  — удельные объемы гидрированного мономера и полимера соответственно,  $M_k$  — молекулярный вес звена. Тогда, подставив уравнение (8) в соотношение (7), получим окончательно для полимерной матрицы

$$\bar{f} = \bar{f}_z + \beta \frac{2V_k M_z}{V_\infty} \frac{1}{M} = \bar{f}_z + \beta' \frac{1}{M} \quad (9)$$

В растворах полимеров определенного состава изменение с молекулярным весом макромолекул можно, очевидно, описать выражением

$$\bar{f}(\varphi_2) = \bar{f}_z(\varphi_2) + \frac{\beta' \varphi_2}{M}, \quad (10)$$

где  $\varphi_2$  — объемная доля полимера в растворе,  $\bar{f}(\varphi_2)$  и  $\bar{f}_\infty(\varphi_2)$  — средние доли свободного объема раствора с молекулярным весом  $\bar{M}$  и  $\bar{M} \rightarrow \infty$  соответственно. Простое сравнение уравнений (9) и (10) показывает, что по мере уменьшения объемной доли полимера в растворе влияние молекулярного веса макромолекул будет снижаться, при этом характер зависимости  $D$  от  $\bar{M}$  останется прежним.

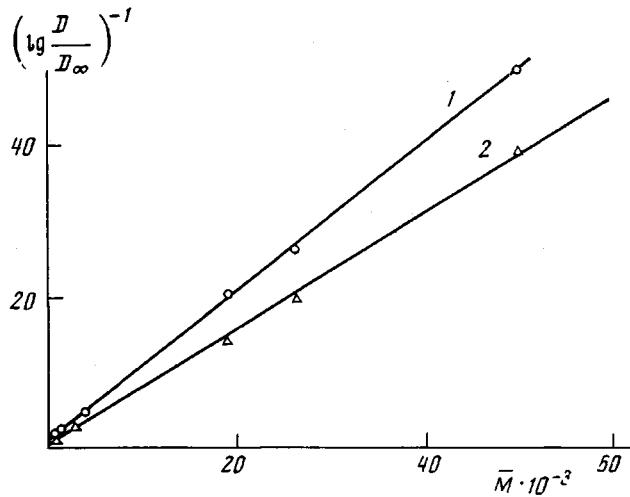


Рис. 4. Зависимость  $D$  от молекулярного веса ПГЭ в координатах уравнения (11) для ЦГ (1) и ДБФ (2)

Подтверждением справедливости уравнения (9) может служить представленная на рис. 2 зависимость доли свободного объема ПГ от молекулярного веса.

Подставив выражение (9) в уравнение (4) и принимая  $f_0=f_\infty$ , получим соотношение, связывающее изменение диффузионных свойств полимерной матрицы с ее молекулярным весом

$$\lg D = \lg D_\infty + \frac{B_1}{2,3f} \frac{\beta' \frac{1}{\bar{M}}}{f + \beta' \frac{1}{\bar{M}}} \quad (11)$$

или

$$\frac{1}{\lg \frac{D}{D_\infty}} = \frac{2,3}{B_1} f + \frac{2,3}{B_1 \beta'} f^2 \bar{M}$$

При  $\bar{M} \geq M, f > \beta' \frac{1}{\bar{M}}$  соотношение (11) с достаточной степенью точности можно записать в более простом виде

$$\lg D = \lg D_\infty + \frac{B_1 \beta'}{2,3f^2} \frac{1}{\bar{M}} \quad (12)$$

Экспериментальные данные удовлетворительно описываются этими уравнениями (рис. 4), что, по нашему мнению, достаточно убедительно свидетельствует об определяющем влиянии концевых групп макромолекул на диффузионные свойства ПГЭ при изменении их молекулярного веса.

В заключение следует отметить, что доля свободного объема, приходящаяся на концевые группы макромолекул ПГЭ, равна 0,09. Эта величина совпадает с долей свободного объема эпоксидной смолы с молекулярным весом 380. Необходимо также заметить, что зависимость скорости диффузии низкомолекулярных веществ от молекулярного веса полимеров может быть чувствительна к МВР макромолекул диффузационной матрицы. Можно ожидать, что асимметричное МВР вызовет заметный разброс опытных данных, представленных в координатах уравнения (11).

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
1 III 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Б. Тростянская, А. Р. Бельник, А. М. Пойманов, П. Г. Бабаевский, Высокомолек. соед., A12, 1778, 1970; A14, 467, 1972.
2. М. М. Михайлов, Влагопроницаемость органических диэлектриков, Госэнергоиздат, 1960.
3. А. Р. Бельник, Диссертация, 1972.
4. R. Steinhaus, Kunststoffe, 55, 768, 1965.
5. С. А. Рейтлингер, Сб. Успехи химии и технологии полимеров, Гос. технич. изд-во химич. лит-ры, 1960, вып. 3, стр. 184.
6. R. M. Barrer, J. A. Barrie, R. S. Wong, Polymer, 9, 609, 1968.
7. Г. В. Самсонов, Е. Б. Тростянская, Г. Э. Елькин, Сорбция органических веществ, «Наука», 1969.
8. С. А. Рейтлингер, Ж. общ. химии, 14, 420, 1944.
9. J. Hays, G. Park, Trans. Faraday Soc., 51, 1134, 1955.
10. Y. Ito, Chem. High. Polymer Japan, 63, 855, 1960.
11. E. Stuart, J. Polymer Sci., A2, 739, 1964.
12. L. C. Grotz, J. Appl. Polymer Sci., 9, 207, 1965.
13. Y. E. Tanner, Macromolecules, 4, 749, 1971.
14. P. R. Paul, V. Movicherk, D. R. Kett, J. Appl. Polymer Sci., 15, 1553, 1971.
15. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Докл. АН СССР, 161, 1146, 1965.
16. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 8, 1902, 1966.
17. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Научные труды МТИЛП, 1964, сб. 30, стр. 202.
18. М. И. Арцис, А. Е. Чалых, Г. Е. Заиков, Ю. В. Мусеев, Высокомолек. соед., A15, 127, 1973.
19. В. Н. Цветков, С. Я. Френкель, В. Е. Эскин, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1968.
20. H. Fujita, Fortschr. Hochpol. Forsch., 3, 1, 1961.
21. К. Тиниус, Пластификаторы, «Химия», 1964.
22. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
23. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 408.
24. Н. К. Балабаев, А. Г. Гриевцов, Э. Э. Шноль, Численные эксперименты по моделированию движения молекул, ч. 3, Ин-т прикл. матем. АН СССР, Препринт, № 4, 1972.