

УДК 541.64:532.72

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
НА СТРУКТУРУ И ДИФФУЗИОННЫЕ СВОЙСТВА
ПОЛИЭПОКСИДОВ

*Чалых А. Е., Ненахов С. А., Салманов В. А.,
Михайлова С. С., Толстая С. Н., Ходан А. Н.*

Методами электронной микроскопии, электронно-зондового микроанализа и сорбционно-десорбционным исследовано влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на структуру отверженных эпоксидных смол (ЭС) и диффузию в них паров воды. Определены две области концентраций, в которых характер влияния ПАВ различен. В области малых добавок ПАВ ($c \leq 0,5$ вес.%) изменение структуры и свойств не имеет четко выраженной тенденции, в области $c > 0,5$ вес.% наблюдается монотонное изменение диффузионных и структурных характеристик по мере увеличения содержания ПАВ вплоть до области фазового разделения в системе ЭС – ПАВ. Результаты исследований интерпретированы в предположении двух эффектов действия ПАВ: пластифицирующего и эффекта, связанного с модификацией структуры. На основе теории свободного объема предложены соотношения, описывающие изменение диффузионных свойств ЭС с плотностью и содержанием ПАВ.

Известно, что малые добавки различных веществ, в том числе ПАВ, являются эффективным средством воздействия на физико-химические и реологические свойства полимеров, их расплавов и растворов [1–5]. Тем не менее систематических исследований, устанавливающих соотношение между структурой аморфных полимерных матриц, содержащих добавки этих веществ и их свойствами, до сих пор не проводили. Имеющиеся в литературе сведения по этой проблеме носят преимущественно качественный характер и в большинстве случаев ограничены простой констатацией экспериментально установленных фактов.

Данная работа посвящена исследованию влияния ряда ПАВ на сорбционные, диффузионные и структурные характеристики пространственно-спиральных эпоксидных смол.

В качестве объектов исследования были использованы композиции на основе отверженной полиэтиленполиамином (10 вес.%) эпоксидной смолы ЭД-20, «модифицированные» традиционные ПАВ: карбоновыми кислотами – стеариновой (СК), миристиновой (МК), каприловой (КК) и их солями – олеатом цинка (ОЛЦ), октадециламином (ОДА) и пентилтриметиламмонием бромистым (ПТАБ). Содержание ПАВ в композициях изменяли от 0,1 до 5 вес.%. Исследования проводили на пленках толщиной 30–50 мкм, которые получали из растворов ингредиентов в смеси растворителей на поверхности фторопласта. Отверждение образцов проводили по ступенчатому температурно-временному режиму: 6 час. при 20, 2 часа – 120 и 2 часа – 80°. После отверждения образцы вакуумировали при 80° в течение длительного времени с постепенным понижением температуры до комнатной. Остаточное содержание низкомолекулярных примесей в образцах не превышало 0,05%.

Изучение диффузии и сорбции паров воды проводили на весах Мак-Бена с кварцевой спиралью чувствительности 0,5–0,8 мг/мм. Все измерения выполнены при 25° в интервале активностей паров воды 0,5–0,9. Коэффициенты диффузии рассчитывали по начальным D_n и конечным D_k участкам кинетических кривых по уравнениям

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{l} \left(\frac{D_n t}{\pi} \right)^{\frac{l}{4}} \quad (1)$$

$$\ln \left(1 - \frac{M_t}{M_\infty} \right) = \ln \left(\frac{8}{\pi^2} \right) - D_k t \left(\frac{\pi}{l} \right)^2, \quad (2)$$

где M_t и M_∞ – количество сорбированной воды в момент времени t и в состоянии сорбционного равновесия, l – толщина образца. Поскольку кинетическая кривая сорбции для всех образцов псевдонармальная, $D_h > D_k$, использовали средние значения $\bar{D} = (D_h + D_k)/2$. Погрешность в определении $\sim 8\%$.

Надмолекулярную структуру образцов исследовали на электронном микроскопе УЭМВ-100к. Для выявления структуры использовали метод структурного травления поверхности пленок в плазме ВЧ кислородного разряда [6]. Распределение ПАВ в матрице определяли методом электронно-зондового микроанализа на электронном микроскопе JSM-U3. Локальность микроанализа для выбранного режима просмотра (ускоряющее напряжение 15 кВ) 1,5 мкм. Плотность образцов (с точностью $\pm 0,005$ г/см³) определяли в градиентной колонне (гептан – CCl₄) при $30 \pm 0,05^\circ$. Совместимость ЭС с ПАВ определяли методом оптической интерферометрии [7].

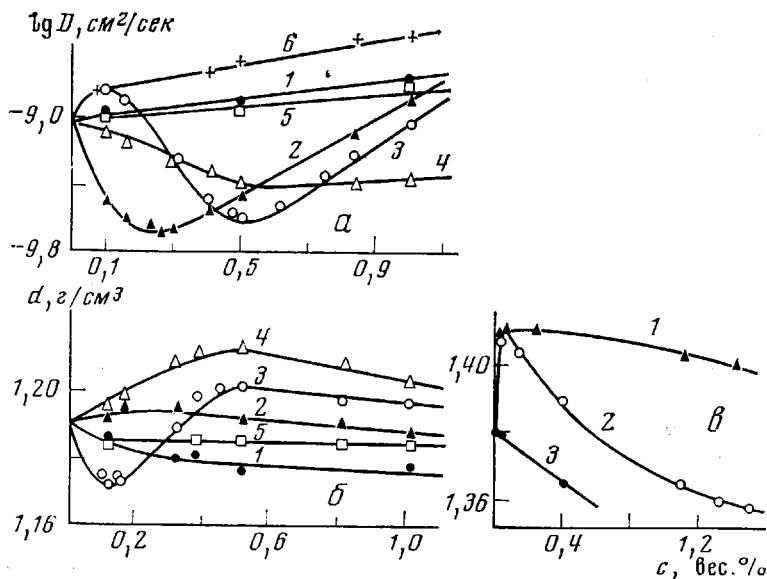


Рис. 1. Зависимости коэффициентов диффузии воды (а) в ЭС, плотности ЭС (б) от концентрации ПАВ и плотности ПВХ от концентрации пластификатора (в):

а, б: 1 – МК, 2 – СК, 3 – ОДА, 4 – ЦТАБ, 5 – ОЛЦ, 6 – КК; в: 1 – дизооктилфталат, 2 – трикремилфосфат, 3 – трикрезилфосфат и бутилкарбонат свинца

Рассмотрение экспериментальных данных (рис. 1) позволяет выделить две концентрационные области содержания модифицирующих добавок: область малых добавок ($c \leq 0,5\%$) и область большого содержания ПАВ ($c > 0,5\%$). Для первой характерно отсутствие четко выраженной тенденции в изменении свойств матрицы: коэффициенты диффузии воды с изменением c увеличиваются для КК, МК, ОЛЦ, уменьшаются для СК, ЦТАБ и для ОДА колеблются около исходного значения; растворимость h воды и плотность d образцов также претерпевают в этой области весьма разнообразные изменения. Во второй области D , h и d изменяются единым образом: для всех образцов плотность по мере увеличения содержания ПАВ уменьшается, D и h возрастают. Следует отметить, что подобное поведение диффузионных свойств полимерных матриц, содержащих небольшие добавки низкомолекулярных веществ, и изменение их плотности не является специфической особенностью исследованных нами систем. Аналогичные зависимости наблюдались и в пластифицированных полимерах [8, 9], лишь область их проявления сдвинута в сторону большего содержания низкомолекулярного компонента (рис. 1).

Анализ результатов электронно-микроскопического исследования показал, что для всех изученных систем независимо от содержания ПАВ типична глобулярная надмолекулярная организация. Введение ПАВ приводит лишь к изменению наиболее вероятного размера глобул R^* и их спектра размеров (рис. 2). Содержание глобул ($\varphi_{\text{гл}}$ — объемная доля глобул; $\varphi_{\text{гл}}$ рассчитывали в предположении сферичности частиц $\varphi_{\text{гл}} = \frac{4}{3} \pi R^3 N$,

N — число глобул в единице объема) изменяется от 0,15 до 0,43. Для исходного образца $\varphi_{\text{гл}}=0,19$, а $d_{\text{ес}}=1,194 \text{ г}/\text{см}^3$. Между $\varphi_{\text{гл}}$ и плотностью образ-

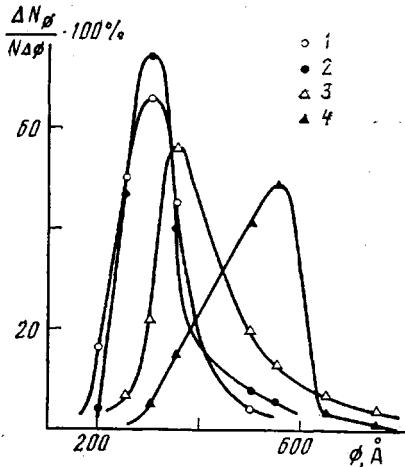


Рис. 2. Кривые распределения глобул ЭС по размерам ($\phi=2R$) в зависимости от концентрации и природы ПАВ:

1 — исходная ЭС; 2 — МК 1,0; 3 — ЦТАБ 0,1; 4 — ЦТАБ 1,0 вес.%

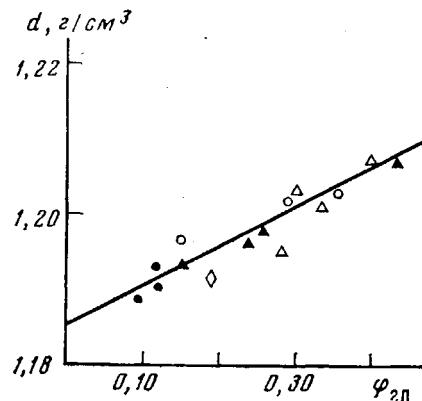


Рис. 3. Зависимость плотности модифицированной ЭС от объемной доли глобул. Обозначения те же, что и на рис. 1

цов имеет место линейная зависимость $d=d_0+b\varphi_{\text{гл}}$ (рис. 3), b — постоянная. Экстраполяция этой зависимости к $\varphi_{\text{гл}} \rightarrow 1$ и $\varphi_{\text{гл}} \rightarrow 0$ позволила оценить плотность полимерного вещества в глобулах $d_{\text{гл}}$ и межглобулярном пространстве d_m . Оценки показали, что $d_m^{35^\circ}=1,185$, а $d_{\text{гл}}^{35^\circ}=1,240 \text{ г}/\text{см}^3$.

Исследование распределения ПАВ, содержащих в молекулах атомы Br и Zn в матрице ЭС показало, что в объемах, на один-два порядка превышающих размеры глобул, имеет место неравномерное распределение ПАВ, обусловленное, по-видимому, процессами, протекающими на стадии формирования системы. Отклонение концентрации ПАВ по поверхности от среднего значения составляет 15—20 %.

Прежде чем приступить к рассмотрению влияния ПАВ на свойства отверженной ЭС, установим соотношение между диффузионными и структурными параметрами аморфной стеклообразной полимерной матрицы. С этой целью воспользуемся представлениями теории свободного объема [10, 11], распространив область ее действия и на стеклообразное состояние пространственно-сплошного полимерного тела [12]. По нашему мнению, нет принципиальной разницы в механизме диффузии достаточно крупных по размеру молекул низкомолекулярных веществ в средах ниже и выше температуры стеклования: и в том и в другом случае перемещение диффундирующими молекулами осуществляется в результате появления вблизи нее микрополости соответствующих размеров [13]. Количество микро-

* Поскольку в процессе структурного травления размеры структурных элементов уменьшаются [7], речь идет об эффективных размерах глобул R и их количестве в единице объема.

полостей в единице объема диффузионной среды определено и в общем случае не зависит от температуры, содержания низкомолекулярного вещества, плотности упаковки макромолекул, давления и т. д. Согласно [13, 14], количественное соотношение между D и долей микрополостей — долей свободного объема полимерной матрицы f ,дается выражением

$$\lg D = \lg A - \frac{B}{2,3f}, \quad (3)$$

где A и B — постоянные. Исходя из этого, различие между состояниями полимерной матрицы выше и ниже T_c состоит в том, что тепловое движение фрагментов макромолекул, ответственное за диффузионное перемещение молекул низкомолекулярного компонента, осуществляется на разном надмолекулярном уровне организации полимерной матрицы. При $T > T_c$ процесс диффузии происходит в среде с равновесной упаковкой (либо близкой к ней) цепей, тогда как при $T < T_c$ — при неравновесной, хотя и квазистационарной, структурной организации диффузионной среды. В этом случае естественно допустить

$$f = f_t + f_v, \quad (4)$$

где f_t и f_v — доли свободного объема, связанные с тепловой подвижностью фрагментов макромолекулярных цепей и неравновесностью матрицы соответственно. Очевидно, что f_v определяется предысторией образца, а f_t — его химической природой, составом, внешними условиями. Можно говорить, что f_v создает тот структурный, дефектный уровень, на котором проявляется действие f_t .

Совершенно очевидно, что D является функцией f интегральной структурной характеристики образца, связанной с его плотностью. Действительно, по определению [11]

$$f = 1 - \frac{d}{d_0} \quad (5)$$

Здесь d_0 — плотность полимера при 0° К. Если в качестве стандартного состояния выбрать некоторое состояние полимера при $T > 0$ ° К и с D_s , d_s и f_s , то

$$f = 1 - (1 - f_s) \frac{d}{d_s} \quad (6)$$

Подставив это выражение в (3), после преобразований, получим

$$\lg \frac{D}{D_s} = \frac{B}{2,3f_s} \left[\frac{(1-f_s)(1-d/d_s)}{(1-f_s)d/d_s - 1} \right] \quad (7)$$

Его можно переписать в более простой форме

$$\lg D = \alpha - \gamma d, \quad (8)$$

где

$$\alpha = \lg D_s + \frac{B(f_s - 1)}{2,3f_s^2} \cdot d_s^2 = \text{const} \quad \text{и} \quad \gamma = \frac{B(f_s - 1)}{2,3f_s^2} d_s = \text{const}$$

Заметим, что уравнение (8) справедливо в сравнительно узкой области изменения d ($0,9 < d/d_s < 1,0$). Оно устанавливает взаимосвязь диффузионных параметров с плотностью диффузионной среды, которая в общем случае включает в себя и эффекты модификации, и пластификацию, и влияние внешних параметров. Опытные данные для системы ЭС — ПАВ, представленные в координатах (8), образуют прямую линию (рис. 4) $\lg D = 8,2 - 14,5d$, вблизи которой располагается вся совокупность экспериментальных точек независимо от содержания, природы ПАВ и надмолекулярной организации диффузионной среды. Следует отметить значительный

угол наклона прямой, что указывает на высокую структурную чувствительность диффузионных измерений. Экстраполяцией коэффициентов диффузии воды по уравнению (8) к $d_{\text{рл}}$ и d_m были определены значения локальных D в межглобуллярном пространстве ($d_m=1,185 \text{ г}/\text{см}^3$, $\lg D_m=-9,00 \text{ см}^2/\text{сек}$) и в глобулах ($d_{\text{рл}}=1,240 \text{ г}/\text{см}^3$, $\lg D_{\text{рл}}=-10,5 \text{ см}^2/\text{сек}$).

Чтобы перейти к более конкретным заключениям о влиянии ПАВ на структурные и диффузионные свойства ЭС, в первом приближении было принято, что введение в состав ЭС модифицирующих добавок увеличивает долю свободного объема исходной матрицы $f_{(0)}$ пропорционально объемной доле ПАВ φ , $f_{(\varphi)}=f_{(0)}+\beta\varphi$. Здесь β – постоянная. Таким образом, нами учтен эффект пластифицирующего действия ПАВ, т. е. вклад ПАВ в термическую составляющую f_t при неизменной f_v . Тогда, очевидно, уравнение (3) можно записать в виде

$$\left[\lg \frac{D}{D_0} \right]^{-1} = \frac{2,3}{B} f_{(0)} + \frac{2,3}{B\beta} f_0^{(2)} \cdot \frac{1}{\varphi} \quad (9)$$

или для $\frac{B\varphi}{f_{(0)}} \ll 1$

$$\lg D = \lg D_{(0)} + \frac{\beta\varphi}{2,3f_0^{(2)}} \quad (10)$$

Здесь $D_{(0)}$ и D – коэффициенты диффузии воды при $\varphi=0$ и φ соответственно. Очевидно, что D_0 может быть получен экстраполяцией зависимости

Зависимости коэффициентов диффузии воды, степени структурного превращения ЭС S и c_k от природы ПАВ

Поверхно-стно-активное вещество	$\lg D_{(0)*}, \text{см}^2/\text{сек}$	Число атомов С в радикале ПАВ	S_d	S_D	c_k	$c_k^{\text{расч}}$
					вес. %	
КК	-9,00	8	1,0	1,0	–	–
МК	-9,02	14	1,0	1,0	–	–
СК	-10,00	18	1,1	1,7	0,4	0,6
ОЛЦ	-9,02	18	1,0	1,1	0,3	0,6
ОДА	-10,35	18	1,3	1,9	0,6	0,6
ЦТАБ	-9,46	19	1,7	1,3	0,5	0,6

* $\lg D$ для ЭС = -9,02 $\text{см}^2/\text{сек}$.

$\lg D$ – с из области $c>0,5$ вес. % и сопоставлен с $D_{(0)}$, определенным экспериментально. Действительно, в координатах уравнения (9), (10) в области большого содержания ПАВ имеет место линейная зависимость между $\lg D$ и концентрацией модифицирующих добавок (рис. 5). Однако в области малых c экспериментальные точки, как правило, существенно отличаются от экстраполированных значений $D_{(0)}$ (из области $c>0,5\%$), и лишь в системе КК и МК опытные данные совпадают с теоретической зависимостью во всем диапазоне концентраций ПАВ. Наибольшие отклонения наблюдаются для СК, ОДА, ЦТАБ (таблица). Примечательно, что экстраполированные значения $D_{(0)}$ для разных ПАВ не совпадают между собой, а изменяются в определенной последовательности в соответствии с природой модифицирующей добавки. При этом $D_{(0)}$ занимают промежуточное положение между $D_{\text{рл}}$ и D_m .

В рамках рассматриваемой модели наблюдаемое отклонение $D_{(0)}$ от его экспериментального значения и изменение в области малых добавок d означает неравноценность структурного состояния сравниваемых полимерных матриц в областях малых и больших содержаний ПАВ и для ПАВ разной химической природы. Иными словами ПАВ, введенные в ЭС, вы-

полняют функции структурообразующих веществ, изменяя плотность упаковки структурных элементов, их размеры и количество в единице объема диффузионной среды. Характер зависимостей D и d от c позволяет говорить о существовании некоторой критической концентрации ПАВ в полимере c_k , при которой величина «модифицирующего» структурообразующего эффекта достигает насыщения. Величина c_k , оцененная по отклонению зависимости $\lg D - c$ от линейной, составила для СК – 0,4; для ОДА – 0,6;

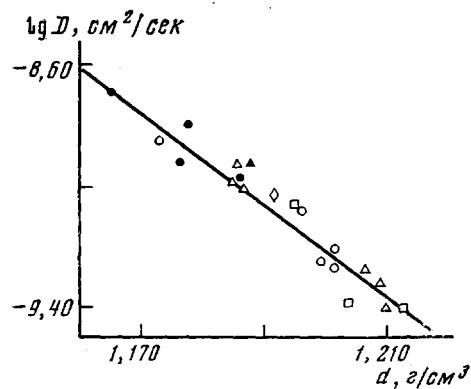


Рис. 4

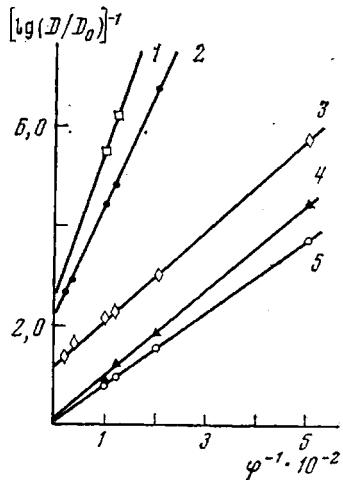


Рис. 5

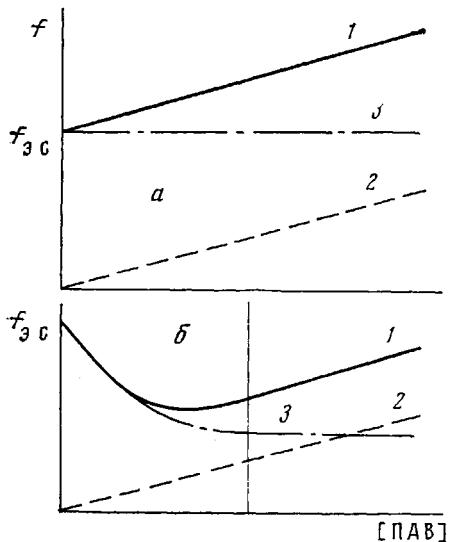


Рис. 6

ЦТАБ – 0,5; ОЛЦ – 0,3 вес. %. По нашему мнению, полученные результаты позволяют считать, что общая тенденция в изменении свойств ЭС при $c > c_k$ обусловлена эффектом пластификации полимера ПАВ в условиях постоянной надмолекулярной организации диффузионной среды, тогда как область $c < c_k$ является переходной со структурной точки зрения. Очевидно, на протяжении этой области и f_t и f_0 непрерывно меняются (схематично это представлено на рис. 6), при этом в каждом конкретном случае интенсивность этих изменений определяется природой модифицирующей добавки.

Рис. 4. Зависимость коэффициентов диффузии воды в ЭС от плотности. Обозначения те же, что и на рис. 1

Рис. 5. Зависимость коэффициентов диффузии воды в ЭС в координатах уравнения (9): 1 – ОЛЦ, 2 – МК, 3 – КК, 4 – СК, 5 – ОДА

Рис. 6. Схема изменения f (1), f_t (2) и f_0 (3) в системе ЭС – МК, иллюстрирующая эффект пластификации (а) и ЭС – СК, показывающая суммарное воздействие ПАВ (б)

Степень структурного превращения ЭС под влиянием ПАВ, иными словами, «модифицирующие» свойства ПАВ относительно ЭС, была оценена нами как по измерениям плотности

$$S_d = 1 + \frac{d - d_{\text{ЭС}}}{d_{\text{гл}} - d_{\text{ЭС}}}, \quad (11)$$

так и по данным диффузии

$$S_d = 1 + \frac{\lg \frac{D}{D_{\text{ЭС}}}}{\lg \frac{D_{\text{гл}}}{D_{\text{ЭС}}}} \quad (12)$$

Зависимость этих величин от количества атомов углерода в углеводородном радикале ПАВ представлена в таблице. Можно видеть, что по мере увеличения длины радикала модифицирующие свойства ПАВ возрастают.

В заключение следует отметить удовлетворительное совпадение c_k с $c_k^{\text{расч}}$ (таблица), рассчитанной в предположении образования мономолекулярного слоя ПАВ на поверхности глобул по уравнению

$$c_k^{\text{расч}} = 4\pi \frac{d_{\text{ПАВ}}}{d_{\text{ЭС}}} R^2 L N, \quad (13)$$

где $d_{\text{ПАВ}}$ и $d_{\text{ЭС}}$ – плотности ПАВ и ЭС соответственно, L – длина молекул ПАВ.

Можно предположить, что «модифицирующее» действие ПАВ начинает проявляться уже в растворах ЭС и связано с изменением ассоциативного порядка молекул олигомера ЭС. Однако не следует забывать, что использованные нами традиционные ПАВ содержат химически активные группы, которые могут участвовать в реакциях формирования пространственной сетки. Для окончательного вывода о механизме структурообразующего действия ПАВ необходимо проведение дополнительных исследований.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
20 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Соголова, В. А. Белый, В. Г. Савкин, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., *A9*, 322, 1967.
2. Г. П. Андрианова, Физико-химия полиолефинов, «Химия», 1974.
3. Т. И. Соголова, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 232.
4. П. В. Козлов, Вестник АН СССР, 1969, № 11, 95.
5. Н. И. Коршунова, Т. К. Шапошникова, Т. И. Соголова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., *A12*, 77, 1970.
6. А. Е. Чалых, Ф. М. Смехов, А. Т. Санжаровский, С. В. Якубович, Высокомолек. соед., *A16*, 8, 1974.
7. А. Е. Чалых, Высокомолек. соед., *A17*, 2603, 1975.
8. Да. А. Поне, Л. А. Ирген, Сб. Модификации полимерных материалов, «Зинатне», № 2, 1969, стр. 88.
9. М. А. Нагов, Т. С. Ганчева, Высокомолек. соед., *A14*, 2354, 1972.
10. Дж. Ферри, Вязко-упругие свойства полимеров, «Химия», 1968.
11. R. N. Haward, J. Macromolec. Sci., *C4*, 191, 1970.
12. A. J. Chompp, Polymer Networks, N. Y., 1971, p. 145.
13. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, «Наука», 1975.
14. M. H. Cohen, D. Turnbull, J. Chem. Phys., *31*, 1164, 1959.