

УДК 541.64:532.72

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ И ДИФФУЗИИ В ПОЛИМЕРНЫХ СЕТКАХ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Маркевич М. А., Сахоненко Л. С.

Исследовали сорбцию и диффузию паров хлороформа в спицых эпоксидных полимерах, используемых как защитные покрытия. Рассчитана свободная энергия смешения сеток с хлороформом, коэффициенты диффузии и самодиффузии. Коэффициент самодиффузии хлороформа в сетках возрастает при увеличении степени набухания, а для сеток, находящихся в высокоэластическом состоянии, увеличивается при уменьшении плотности спицок.

Покрытия на основе эпоксиленолформальдегидных (ЭФФ) олигомеров широко используют для защиты металлов от коррозии благодаря их высокой адгезии к различным поверхностям, а также хорошим деформативно-прочностным свойствам. Ранее основное внимание уделялось установлению связи механических свойств в стеклообразном и высокоэластическом состояниях с молекулярными характеристиками исходных эпоксидных олигомеров [1]. Было показано, что плотность спицок сетчатых полимеров и их температура стеклования возрастают при увеличении ММ олигомеров вследствие отверждения как по концевым функциональным группам, так и по функциональным группам в основной цепи.

Важной характеристикой покрытий, используемых для антикоррозионной защиты, является их проницаемость для различных агрессивных реагентов, и именно эта характеристика в значительной степени определяет эффективность действия покрытий.

Несмотря на большое практическое применение защитных ЭФФ-покрытий, в литературе отсутствуют данные о влиянии степени спицования на сорбцию агрессивных реагентов и их диффузию в сетках. В связи с этим проведены исследования кинетики сорбции паров низкомолекулярных жидкостей в спицых полимерах и термодинамика этого процесса в сетках различной плотности спицок.

Исследовали три композиции диановых и резольных фенолформальдегидных олигомеров (I–III), взятых в соотношении 80:20 и отверженных под действием 0,6 вес.-% ортофосфорной кислоты при 200° в течение 15 мин; композиция эпокси-диановый олигомер, дициандиамид и гексаметиленететрамин в количестве 97,6; 1,5 и 1,1% (IV), отверженная при 200° в течение 30 мин, и линейный эпоксициановый олигомер с $M=1500$ (V).

В образцах I–IV значения средней ММ между узлами сетки M_c , рассчитанные по равновесному модулю высокоэластичности, составляют $3 \cdot 10^3$; $5,1 \cdot 10^3$; $1,6 \cdot 10^3$ и $3 \cdot 10^4$ соответственно. T_c образцов I–V по данным ДСК составляет 92, 92, 110, 90 и 52° соответственно.

Для исследования сорбции и диффузии паров растворителя в пленках был использован интервальный сорбционный метод, основанный на применении вакуумных весов Мак-Бена [2]. Методика проведения опытов заключалась в следующем. Образец, толщина и масса которого известны, помещали в сорбционную ячейку, тщательно вакуумировали, термостатировали, затем подавали пар сорбата. Момент установления выбранного давления считали началом процесса диффузии. Изменение массы образца в процессе сорбции фиксировали по удлинению кварцевой спиралли с помощью катетометра КМ-6 с точностью 1 мкм. Чувствительность спиралли составляла 0,909 мг/мм. Все измерения проводили на пленках толщиной 50–150 мкм и навеской 15–40 мг.

При интервальной методике кинетику сорбции исследовали последовательными этапами, увеличивая давление пара сорбата на каждом этапе; измерения проводили до достижения постоянной массы образца, т. е. до установления сорбционного равновесия.

В парах активных растворителей – хлороформе, ацетоне и диоксане происходит набухание пленок, тогда как гексан является инертным и в нем набухание пленок не происходит.

Основные измерения сорбции были проведены в парах хлороформа, так как в этом растворителе исходные эпоксидные олигомеры обладают наибольшей растворимостью.

Изотермы сорбции паров хлороформа образцами I–V приведены на рис. 1. Как видно, заметное набухание пленок происходит при давлениях $p/p_0 > 0,4$, что характерно для полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии. Предельная сорбция паров хлороформа образцами I–V превышает 1,0 г/г при $p/p_0 \rightarrow 1$, и значения предельной сорбции возрастают при

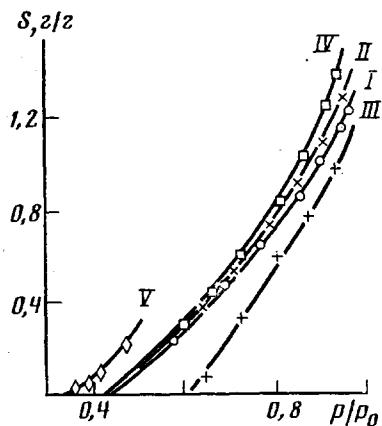


Рис. 1. Изотермы сорбции S паров хлороформа образцами I–V при 30° . Здесь и на рис. 2 цифры у кривых соответствуют номерам образцов

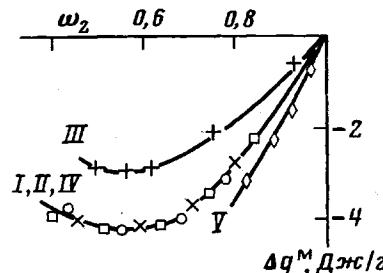


Рис. 2. Зависимость свободной энергии смешения образцов I–V от весовой доли сорбированного хлороформа при 30°

уменьшении плотности сетки в ряду III < I < II < IV. Наибольшее поглощение сорбата наблюдается в линейной эпоксидной смоле (образец V); при давлении $p/p_0 \approx 0,5$ пленка растворилась, и дальнейшие измерения сорбции провести не удалось.

Изменение удельного значения химического потенциала растворителя при сорбции рассчитывали по уравнению

$$\Delta\mu_i^{\text{уд}} = \frac{1}{M} RT \ln p/p_0, \quad (1)$$

где M – ММ хлороформа, p/p_0 – относительное давление пара растворителя.

При определении изменения удельного значения химического потенциала полимеров I–V при сорбции исходили из уравнения Гибба – Дюгема

$$w_1 \frac{\partial \Delta\mu_1^{\text{уд}}}{\partial w_1} + w_2 \frac{\partial \Delta\mu_2^{\text{уд}}}{\partial w_1} = 0, \quad (2)$$

где w_1 , w_2 – весовые доли растворителя и полимера, которые рассчитываются из изотерм адсорбции. Предварительно строили зависимость сорбции от изменения удельного значения химического потенциала растворителя $\Delta\mu_1^{\text{уд}}$; затем интегрировали полученную зависимость в соответствии с уравнением (2) и получали $\Delta\mu_2^{\text{уд}}$ [3].

Среднюю свободную энергию смешения образцов I–V с растворителем, отнесенную к 1 г раствора, получали по уравнению

$$\Delta g^m = w_1 \Delta\mu_1^{\text{уд}} + w_2 \Delta\mu_2^{\text{уд}} \quad (3)$$

На рис. 2 приведены рассчитанные значения Δg^m для систем I–V. Все зависимости $\Delta g^m = f(w_2)$ вогнуты, т. е. $\partial^2 \Delta g^m / \partial w_2^2 > 0$. Это означает, что изученные системы сетки I–IV – растворитель и линейный эпоксидный

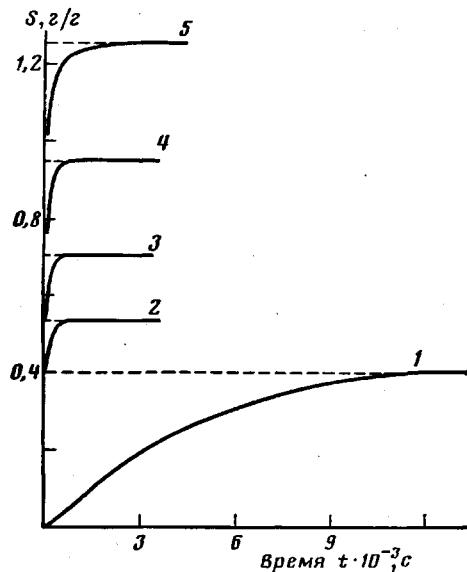


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые интервальной сорбции паров хлороформа образцом I, толщина пленки 50 мкм, 30°. $p/p_0=0,64$ (1); 0,73 (2); 0,81 (3); 0,90 (4); 0,955 (5)

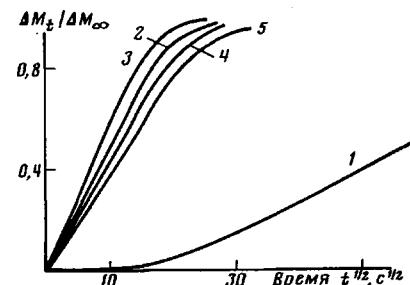


Рис. 4

олигомер V – растворитель термодинамически устойчивы [3]. Кроме того, значение Δg^m становится все более отрицательным при переходе от образца III к образцам I, II, IV и V, т. е. при уменьшении плотности сшивки, что связано с большей растворимостью хлороформа в менее спицтых сетках.

На рис. 3 представлена типичная интервальная кинетика сорбции паров хлороформа пленкой I при 30° при различных относительных давлениях пара сорбата, а на рис. 4 приведено спрямление этих кинетических кривых в соответствии с уравнением

$$\frac{\Delta M_t}{\Delta M_\infty} = \frac{4}{l} \left(\frac{D_v t}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

где ΔM_t , ΔM_∞ – количества растворителя, сорбированные пленкой толщиной l к моменту времени t и в состоянии сорбционного равновесия при данном относительном давлении p/p_0 . Как видно, кинетические кривые сорбции хорошо спрямляются в координатах уравнения (4) вплоть до 90–95% набухания при данном давлении паров сорбата лишь при достаточно высоких значениях p/p_0 . При низких значениях p/p_0 (в случае образца I значение $p/p_0 \sim 0,64$) начальные участки кинетических кривых сорбции не спрямляются в координатах уравнения (4) и линейный участок наблюдается лишь при достаточно больших степенях набухания. Такой вид анаморфоз кривых сорбции связан с тем, что исходные образцы находятся в стеклообразном состоянии и по мере набухания они расстекловываются, что приводит к увеличению коэффициента взаимодиффузии D_v и тем самым к увеличению наклона анаморфоз. Значения D_v определяли из линейного участка анаморфоз кинетических кривых сорбции, и их зависимость от содержания растворителя приведена на рис. 5, а.

Как видно из рис. 5, а, коэффициенты взаимодиффузии D_v образцов I–IV изменяются экстремально в зависимости от объемной доли растворителя φ_1 , и при этом абсолютные значения D_v тем больше, чем менее спицтой является сетка. Значения D_v в образцах V не удалось определить при $\varphi_1 > 0,07$, так как пленка растворилась в парах хлороформа.

Аналогичные экстремальные зависимости D_v от объемной доли растворителя наблюдали ранее при диффузии углеводородов в сополимерах эти-

лена с винилацетатом [4] и стирола с бутадиеном [5], при диффузии ОЭА в ПВХ [6], а также при сорбции бензола в полузаимопроникающих сетках ПУ и мономера [7].

Как известно, коэффициент взаимодиффузии D_v , рассчитанный в соответствии с уравнением (4), есть произведение подвижности растворителя, т. е. его коэффициента самодиффузии D_1^* , на термодинамический фактор, отражающий изменение химического потенциала растворителя при набухании образца [5–8]

$$D_v = \frac{D_1^* \varphi_1}{RT} \cdot \frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial \varphi_1} \quad (5)$$

Подставим в уравнение (5) значение $\partial \Delta \mu_1 / \partial \varphi_1$, определенное графическим дифференцированием зависимости $\Delta \mu_1 = f(\varphi_1)$, и получим коэффициент самодиффузии растворителя D_1^* . Зависимость D_1^* для образцов I–V от объемной доли растворителя φ_1 приведена на рис. 5, б. Эти зависимости имеют необычный вид. Как видно, значения D_1^* в образцах I–IV очень малы при объемном содержании растворителя $<0,2$ вследствие того, что в этих условиях столь слабо набухшие сетки находятся в стеклообразном состоянии. Действительно, проведенная нами оценка T_c набухших сеток по формуле [9]

$$\frac{1}{T_c} = \frac{w_1}{T_1} + \frac{w_2}{T_2}$$

(T_1 и T_2 – температуры плавления хлороформа (210 К) и стеклования исходных сеток) показывает, что лишь при объемной доле растворителя, равной 0,2–0,25, значение T_c набухших сеток приближается к температуре испытаний 30°.

Дальнейшее набухание сеток сопровождается их переходом в высокоэластическое состояние, в результате чего резко увеличивается коэффициент самодиффузии D_1^* растворителя. При $\varphi_1=0,35–0,40$ величина D_1^* достигает своего предельного значения, которое зависит от плотности сетки: величина D_1^* возрастает от $1,5 \cdot 10^{-12}$ до $10 \cdot 10^{-12}$ м²/с при увеличении M_c от $1,6 \cdot 10^3$ до $3 \cdot 10^4$. Значение D_1^* хлороформа в линейной эпоксидной смоле V составляла $23 \cdot 10^{-12}$ м²/с.

Вид зависимости D_1^* от φ_1 (рис. 5, б) один и тот же для пленок различной толщины.

Таким образом, величины коэффициентов взаимодиффузии и самодиффузии существенным образом зависят от плотности сшивок сетчатых полимеров, и этот факт следует учитывать при выборе полимерных защитных покрытий.

Требования к защитным свойствам покрытий включают такие характеристики, как механическая прочность и проницаемость к агрессивным реагентам. При увеличении плотности сшивок улучшаются деформативно-прочностные свойства покрытий и уменьшается их проницаемость, однако они являются более напряженными при комнатной температуре из-за того, что имеют более высокую температуру стеклования по сравнению с менее спущенными сетками. Деструкция более напряженных сеток, безусловно, происходит с большей скоростью, чем менее напряженных сеток, что и предопределяет их меньшую эффективность. В слабо спущенных пленках диффузия агрессивных реагентов идет с большей скоростью, и поэтому их эффективность также низка. В такой ситуации следует искать оптимальные условия по этим двум параметрам. В данном случае оказалось, что лучшим является покрытие I, имеющее промежуточные значения M_c и D_1^* .

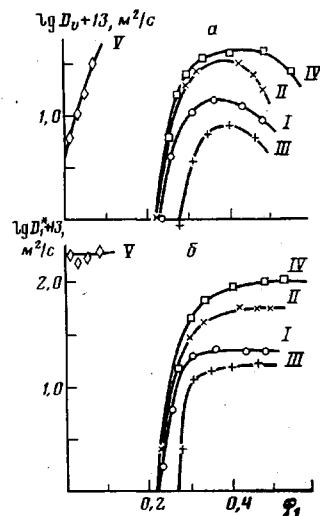


Рис. 5. Зависимость коэффициента взаимодиффузии D_v (а) и коэффициента самодиффузии D_1^* (б) от объемной доли хлороформа φ_1 в образцах I–V при 30°

На основании сорбционных данных нами была предпринята попытка определить M_c в образцах I–IV и сравнить их значения со значениями M_c , полученными из равновесного модуля высокомодульной эластичности. Для этого было использовано уравнение Флори – Ренера [3]

$$\ln \frac{\left[\frac{p}{p_0(1-\varphi_2)} - \varphi_2 \right]}{\varphi_2^2} = \chi + \frac{\rho V_0}{M_c \varphi_2^2} \left(\varphi_2^{\frac{v_1}{f}} - \frac{2}{f} \varphi_2 \right), \quad (6)$$

где φ_2 – объемная доля полимера в набухшем образце, χ – константа Хаггинса, V_0 – мольный объем растворителя, ρ – плотность исходного образца, f – функциональность узла в сетке.

Уравнение (6) справедливо для высокомодульного состояния сетчатых полимеров. В нашем случае это состояние в образцах I–IV достигается при значениях объемной доли хлороформа $\varphi_1 \geq 0,4$, что следует из зависимости коэффициента самодиффузии от φ_1 (рис. 5, б). Столь высокая степень набухания образцов происходит при относительном давлении $p/p_0 \geq 0,9$. Вообще говоря, надежные измерения сорбции возможны лишь при $p/p_0 < 0,96–0,97$, и поэтому корректные данные по сорбции образцами I–IV в высокомодульном состоянии имеются лишь в относительно узком интервале значений p/p_0 – от 0,9 до 0,96–0,97. Однако столь узкий интервал изменения относительного давления не дает возможности определить значения M_c сетчатых полимеров по данным сорбционных измерений.

ЛИТЕРАТУРА

- Маркевич М. А., Прут Э. В., Потапов В. В., Шевченко В. Г., Попомаренко А. Т. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 4, с. 849.
- Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы исследования. М.: Химия, 1979. 304 с.
- Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
- Дружинин Н. И., Крейтус А. Э., Чалых А. Е. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 3, с. 225.
- Caneva G. T., Soong D. S., Praksnitz J. M. J. Macromolec. Sci. Phys., 1984, v. 22, № 5/6, p. 693.
- Котова А. В., Чалых А. Е., Межиковский С. М., Авдеев Н. Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 1, с. 163.
- Липатов Ю. С., Карабанова Л. В., Сергеева Л. М., Горичко Э. Ф., Скиба С. И. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 41, с. 2265.
- Rehage G., Ernst O., Fuhrman J. Disc. Faraday Soc., 1970, v. 49, p. 208.
- Lee G., Hartmann B. J. Appl. Polymer Sci., 1983, v. 28, № 2, p. 823.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
5.III.1985

SORPTION AND DIFFUSION IN POLYMER NETWORKS ON THE BASIS OF EPOXIDE OLIGOMERS

Markevich M. A., Sakhonenko L. S.

Summary

Sorption and diffusion of chloroform vapors in crosslinked epoxide polymers used as protecting coatings have been studied. Free energy of mixing of networks with chloroform, coefficients of diffusion and self-diffusion were calculated. Coefficient of self-diffusion of chloroform in networks was shown to be increased with increasing of the degree of swelling and decreasing of the crosslinking density for networks being in rubber-like state.