

УДК 541.64:532.72

© 1990 г. А. Е. Чалых, А. С. Бобков

## ДИФФУЗИЯ СЛОЖНОЭФИРНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ В ПОЛИБУТАДИЕНЕ

Проведено исследование диффузии пластификаторов в ПБ в широком диапазоне температур и концентраций. Некоторые системы проявляют «отрицательную» зависимость относительного коэффициента диффузии. На основании корреляции между отношением предельных коэффициентов диффузии в крайних областях составов сделано предположение о том, что этот эффект характерен для пенетрантов с ММ, превышающей массу кинетического сегмента. На температурной зависимости коэффициентов диффузии для всех исследованных систем обнаружен излом в области 130–140°. В рамках предложенной модели, описывающей этот переход, рассчитаны вклады в энергию активации, затрачиваемые на образование микрополости и трение диффузанта при трансляции. Определен размер дырки, необходимой для диффузии, который оказался лишь немногим больше размера самой объемной группы пенетранта.

Изучение диффузии пластификаторов в полимерах представляет значительный научный и практический интерес. Во-первых, информация о коэффициентах диффузии позволяет решить задачу о кинетике миграции пластификаторов в различных материалах, что особенно важно при прогнозировании эксплуатационных свойств многослойных полимерных систем. Во-вторых, пластификаторы, как правило, сложные по составу и структуре молекулы, занимающие промежуточное положение между олигомерами и низкомолекулярными веществами. Поэтому представляет интерес изучить механизм их движения.

Цель данной работы — детальное исследование диффузии пластификаторов в полибутадиене (ПБ).

Исследованы ПБ ( $M_w=4 \cdot 10^4$ ,  $M_w/M_n=1,03$ ) и различные сложноэфирные пластификаторы: дидецилфталат (ДДФ), диоктилсебацинат (ДОС), диоктилладипинат (ДОА) и триоктилтритремеллитат (ТОТМ). Некоторые свойства исследованных пластификаторов представлены в табл. 1.

Диффузию пластификаторов в ПБ исследовали интерференционным микрометодом. Методика подготовки образцов, проведения измерений и обработки интерферограмм не отличалась от описанной ранее [1]. Зависимость показателя преломления от состава линейна для всех исследованных систем. Расчет коэффициентов взаимодиффузии  $D_V$  по кривым распределения концентрации по расстоянию проводили методом Матано – Больцмана. Ошибка при определении  $D_V$  в крайних областях составов <10% и в основном была <7%. Все измерения выполнены в интервале 16–200° и в области концентраций, соответствующих объемной доле пластификатора 0,05–0,95.

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии пластификаторов в растворах ПБ. Для удобства пред-

Таблица 1  
Свойства исследованных пластификаторов

Пластификатор	$M$	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$n_D^{20}$	$V_M$ , см <sup>3</sup>	$n_0$ , МПа·с
ТОТМ	546	0,989	1,4883	552	273,6
ДОА	370	0,928	1,4482	387	15,5
ДОС	426	0,940	1,4508	452	23,2
ДДФ	446	0,980	1,4874	455	88,5

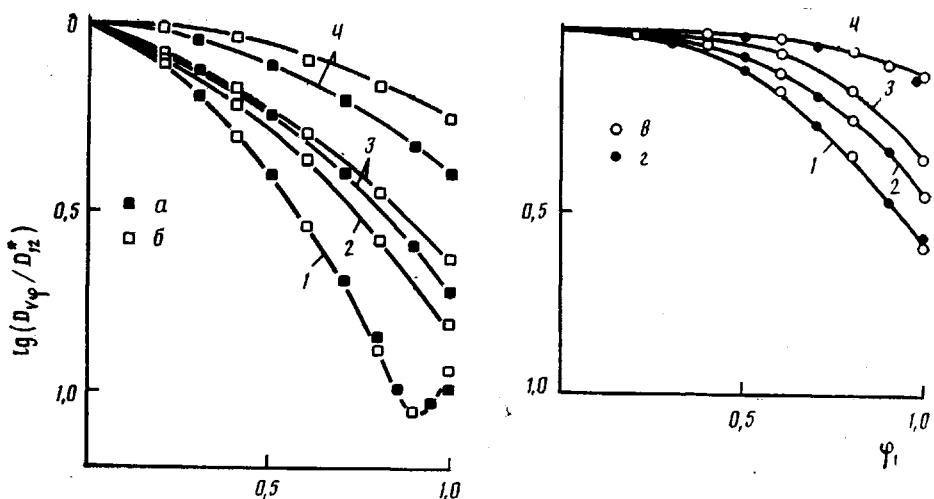


Рис. 1. Концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии пластификаторов ТОТМ (a), ДДФ (b), ДОС (c), ДОА (d) в растворах ПВ при 23 (1), 60 (2), 120 (3) и 175° (4)

ставления оптических данных использованы приведенные значения  $D_{v\varphi} / D_{12}^*$ , где  $D_{12}^*$  — коэффициент диффузии «следов» низкомолекулярного компонента в полимерной матрице. Как видно, концентрационные зависимости  $D_v$  пластификаторов выше 25° — плавные функции, монотонно уменьшающиеся при переходе от полимера к диффузанту. Наибольшие изменения  $D_v$  претерпевает в области составов, близких к чистому низкомолекулярному компоненту. По мере увеличения температуры концентрационная зависимость коэффициентов взаимодиффузии постепенно вырождается, и при высоких температурах  $D_v$  очень слабо изменяется с ростом содержания низкомолекулярного компонента.

Несмотря на единообразие этих зависимостей, среди них можно выделить две группы, отличающиеся интенсивностью и характером изменения  $D_v$  при низких (<25°) температурах. Так, коэффициент взаимодиффузии для систем ПВ — ТОТМ, ДДФ (рис. 1, a, b) значительно сильнее зависит от состава, чем для систем ПВ — ДОС, ДОА (рис. 1, c, d). Если для первой группы при переходе от полимера к пластификатору  $D_v$  уменьшается более чем на порядок, то для второй группы эта величина почти вдвое меньше. Вообще, для первой группы наблюдалось более интенсивное уменьшение  $D_v$  с ростом содержания пластификатора во всем изученном температурном интервале.

Ниже 25° коэффициент взаимодиффузии для первой группы пенетрантов изменяется по кривой с минимумом, который расположен в области 0,8—0,9  $\varphi_1$ . О таком же виде концентрационной зависимости сообщалось в работе [2], где исследовали систему ПВ — дигептилфталат (ДГФ). Наличие минимума на концентрационной зависимости  $D_v$  для этой системы объясняли близостью области измерения к критической температуре расслоения. Верхняя критическая температура растворения для систем ПВ — ТОТМ, ДДФ находится в области —20...—30°, т. е. ниже, чем для системы ПВ — ДГФ [3]. Поэтому минимум зависимости  $D_v$  —  $\varphi_1$  наблюдался только при 23°, при более высоких температурах он вырождался и при 40° отсутствовал.

При низких температурах (10—40°) исследование систем первой группы было осложнено наличием оптической границы в области разбавленных растворов (0,8—0,9  $\varphi_1$ ), т. е. именно там, где наблюдался минимум концентрационной зависимости  $D_v$ . Оптическая граница представляла собой светлую полосу, ширина которой увеличивалась по мере увеличения продолжительности эксперимента, и спустя несколько минут интерференционные полосы в области границы полностью разрешались, а сама граница вырождалась. Достаточно подробное исследование этого явления приведено в работе [4]. Однако здесь хотелось бы отметить, что ранее

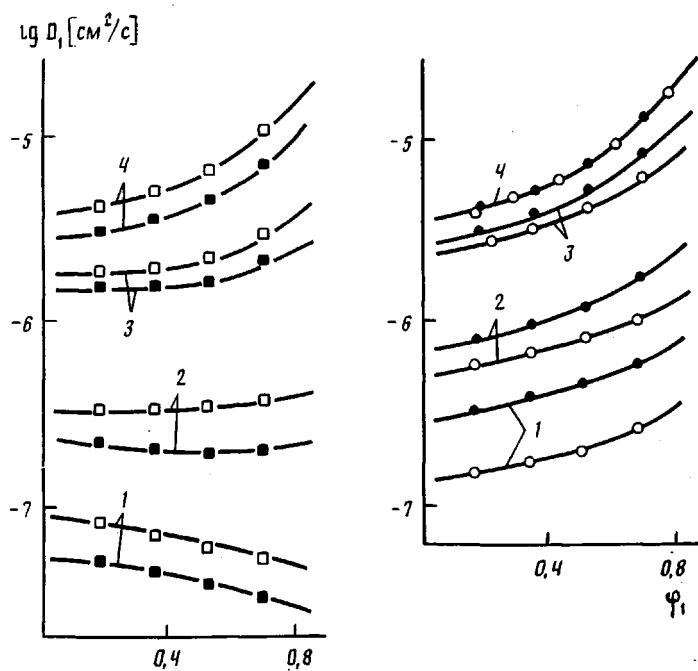


Рис. 2. Концентрационные зависимости относительных коэффициентов диффузии пластификаторов в растворах ПБ при 23 (1), 60 (2), 120 (3) и 175° (4). Обозначения пластификаторов те же, что и на рис. 1

появление оптической границы наблюдалось только в области концентрированных растворов полимеров. По-видимому, существование оптической границы можно рассматривать как некое «остаточное явление» наличия низкотемпературной области несовместимости.

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости относительных коэффициентов диффузии  $D_1$ , характеризующих индивидуальную подвижность молекул пенетранта в бинарной системе. Видно, что для пластификаторов первой (TOTM, ДДФ) и второй (ДОС, ДОА) групп при высоких температурах  $D_1$  изменяются практически одинаково, возрастаю по вогнутой кривой при переходе от полимера к пенетранту. Однако при чрезвычайно низких температурах характер концентрационной зависимости  $D_1$  для выделенных групп абсолютно различен. Так, в системах ПБ – ДОА, ДОС относительный коэффициент диффузии увеличивается с ростом содержания пластификатора, причем вид зависимости  $D_1 - \varphi_1$  практически одинаков во всем диапазоне исследованных температур. Напротив, для систем ПБ – ТОТМ, ДДФ при низких температурах наблюдается «отрицательная» концентрационная зависимость:  $D_1$  уменьшается с ростом содержания низкомолекулярного компонента. С увеличением температуры интенсивность падения  $D_1$  постепенно снижается, и в диапазоне 60–80° наблюдается инверсия – концентрационная зависимость относительного коэффициента диффузии становится возрастающей функцией  $\varphi_1$ .

Следует заметить, что «отрицательная» зависимость коэффициента  $D_1$  от состава – явление достаточно редкое. Известно лишь несколько случаев, как, например, для систем цис-ПБ – 5- $\alpha$ -холестан, сополимеры этилен – винилацетатом – олигоэтилены [5–7], где наблюдали аналогичный эффект.

Обнаруженное явление становится понятным, если обратиться к моделям, описывающим концентрационную зависимость коэффициентов диффузии. Так, в рамках теории Фуджиты

$$\ln D_1 = \ln D_{12} + B s \varphi_1 / (1 + s f_2 \varphi_1), \quad (1)$$

где  $s = (f_1 - f_2) / f_2^2$ ,  $f_1$  и  $f_2$  – доли свободного объема пластификатора и полимера соответственно;  $B$  – константа, которую обычно принимают равной единице.

Таблица 2

Значения  $f_1$  и  $f_2$ 

Диффузант	$T^\circ$	$f_1$	$f_2$	$s$
TOTM	23	0,078	0,082	-0,45
	60	0,103	0,103	0,00
	120	0,141	0,138	0,16
Этилбензол	20	0,110	0,080	4,69

Из уравнения (1) очевидно, что отрицательный наклон кривой ( $s < 0$ ) показывает, что доля свободного объема пластификатора меньше, чем полимера. В табл. 2 представлены значения  $f_1$  для ТОТМ и этилбензола (для сравнения), рассчитанные независимо из температурной зависимости вязкости [8], а также доля свободного объема полимера, оцененная по уравнению:  $f_2 = f_{2c} + \Delta\alpha(T - T_c)$ , где принято  $f_{2c} = 0,025$  [9] и  $\Delta\alpha = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$  [10]. Из табл. 2 видно, что для ТОТМ при  $T < 60^\circ$   $f_1 < f_2$  и следует ожидать «отрицательной» концентрационной зависимости относительного коэффициента диффузии, что и наблюдалось на опыте. При  $60^\circ$   $f_1 = f_2$  и  $D_1$  не должен зависеть от состава. Действительно, при этой температуре наблюдали очень слабую концентрационную зависимость  $D_1$ , тогда как при более высоких температурах  $f_1 > f_2$  и  $D_1$  возрастал с увеличением концентрации пенетранта. Доля свободного объема этилбензола при всех температурах не превышала  $f_2$  и  $D_1$  в этой системе остается возрастающей функцией  $\varphi_1$ .

В некоторых работах отмечалось [11], что для систем полимер – растворитель относительный коэффициент диффузии является возрастающей функцией концентрации низкомолекулярного компонента, причем изменение  $D_1$  при переходе от полимера к растворителю довольно велико. Однако по мере роста ММ и вязкости диффузанта, концентрационная зависимость  $D_1$  постепенно вырождается. По-видимому, при достижении некоторых критических значений ММ и вязкости пенетранта следует ожидать «отрицательной» зависимости  $D_1$  от состава.

Количественно этот процесс можно проследить, если воспользоваться значениями отношения коэффициентов диффузии в крайних областях концентраций. Так, при  $\varphi_1 \rightarrow 0$   $D_1$  экстраполируется к  $D_{12}^*$ , при  $\varphi_1 \rightarrow 1$  – к коэффициенту самодиффузии низкомолекулярного компонента, от которого отличается незначительно. Очевидно, что если  $(D_{11}^*/D_{12}^*) > 1$ , то  $D_1$  возрастает с увеличением содержания в растворе низкомолекулярного компонента; если  $(D_{11}^*/D_{12}^*) < 1$ , следует ожидать обратного эффекта. Эти рассуждения справедливы и для взаимодиффузии с той разницей, что в этом случае необходимо анализировать соотношение  $(D_{21}^*/D_{12}^*)$ , где  $D_{21}^*$  – экстраполированное значение  $D_2$  к  $\varphi_1 \rightarrow 1$ , имеющее смысл коэффициента диффузии макромолекулярного клубка в чистом растворителе.

Отношения коэффициентов диффузии можно оценить по формулам

$$(D_{11}^*/D_{12}^*) = \eta^*/\eta_0 \quad (2)$$

$$(D_{21}^*/D_{12}^*) = (\eta^* r) / (\eta_0 R_h),$$

где  $\eta_0$  и  $\eta^*$  – вязкость диффузанта и микровязкость полимера, пропорциональная локальному коэффициенту трения диффундирующими молекулами и в первом приближении близкая мономерному коэффициенту трения среды [9, 12].  $r$  и  $R_h$  – радиус малой и гидродинамический радиус макромолекулы, который, согласно теории Дебая – Бики [13], определяется как  $R_h = R_s \psi(\sigma)$ , где  $R_s$  – радиус эквивалентной сферы, моделирующей макромолекулу;  $\psi(\sigma)$  – функция гидродинамической проницаемости сферы при ее поступательном движении;  $\sigma$  – «экранирующее» отношение.

На рис. 3 представлена зависимость отношения предельных коэффициентов диффузии от ММ пенетрантов. Кроме результатов, полученных

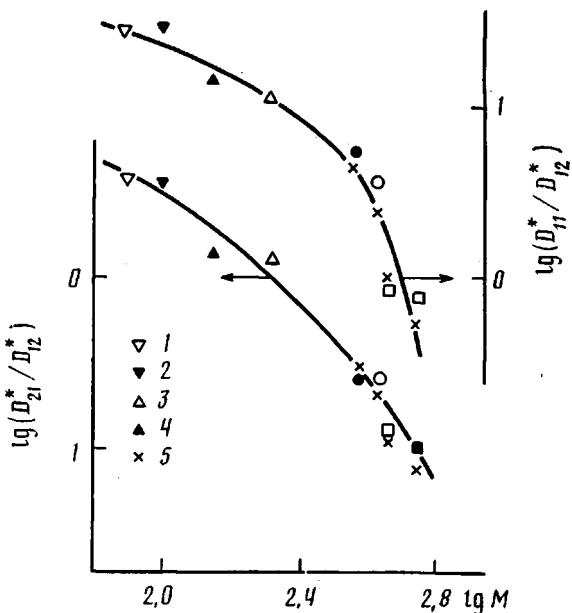


Рис. 3. Зависимость отношения предельных коэффициентов диффузии от ММ пенетранта: 1 – бензол [11]; 2 – этилбензол; 3 –  $\alpha$ -бронрафталин; 4 – метилинафталин [2]; 5 – значения, рассчитанные по формуле (2)

в данной работе, на этом рисунке представлены также литературные данные и рассчитанные по уравнениям (2) отношения предельных коэффициентов диффузии. Можно видеть, что с ростом  $M$  диффузанта отношения  $(D_{11}^*/D_{12}^*)$  и  $(D_{21}^*/D_{12}^*)$  уменьшаются, и при достижении  $M_{1k} \approx 500$  и  $M_{vk} \approx 300$  становятся отрицательными. Это позволяет считать значения  $M_{1k}$  и  $M_{vk}$  «критическими» в том смысле, что при  $M > M_{vk}$  коэффициент взаимодиффузии, а при  $M > M_{1k}$  относительный коэффициент диффузии проявляют тенденцию к «отрицательной» концентрационной зависимости. Значение  $M_{1k}$  совпадает с массой кинетического сегмента  $M_{2s}$ , принятой в литературе [11, 13, 14].

Таким образом, все пенетранты, диффундирующие в ПБ, можно условно разделить на три группы по отношению к тенденции изменения  $D_v$  и  $D_1$  в зависимости от состава системы: для диффузантов с  $M \ll M_{2s}$  следует ожидать возрастания  $D_v$  и  $D_1$  с ростом содержания низкомолекулярного компонента; для диффузантов с  $M \approx M_{2s}$   $D_1$  должен увеличиваться, а  $D_v$  уменьшаться с ростом  $\Phi_1$ ; наконец, для диффузантов с  $M > M_{2s}$  наблюдается «отрицательная» концентрационная зависимость  $D_v$  и  $D_1$ .

Исходя из положенного в основу этой классификации критерия соотношения ММ диффузанта и кинетического сегмента, можно сделать довольно интересное обобщение. Сущность его заключается в том, что «отрицательная» концентрационная зависимость относительного коэффициента диффузии, а возможно, и коэффициента самодиффузии пенетранта, характерна для систем, состоящих из полимера, имеющего небольшую массу кинетического сегмента и объемного массивного диффузанта, особенно если его молекулы имеют сложное строение. Примером таких диффузионных пар могут служить системы эластомер – пластификаторы, исследованные в данной работе и в работе [5], полимер – полимерные и полимер – олигомерные системы, где один из компонентов имеет большую величину кинетического сегмента, как в работах [6, 7]. Велика вероятность проявления этого эффекта в системах полимер – стабилизаторы, полимер – красители и им подобных.

На рис. 4 представлена температурная зависимость  $D_{12}^*$  для исследованных систем. Как видно из рис. 4, *a*, зависимость  $\lg D_{12}^* - 1/T$  имеет два четко выраженных линейных участка в диапазонах 10–125° и 140–200°, при 130–135° имеет место резкий излом. Энергия активации на низ-

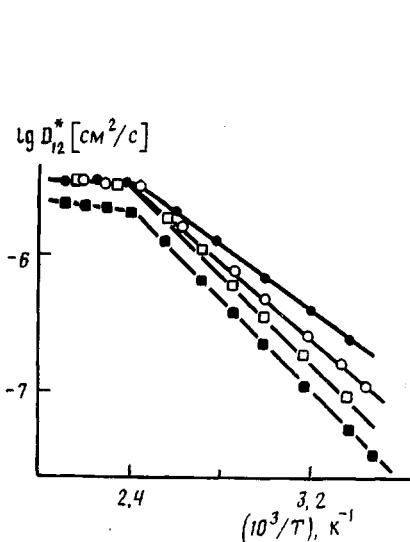


Рис. 4

Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов  $D_{12}^*$ . Обозначения пластификаторов те же, что и на рис. 1

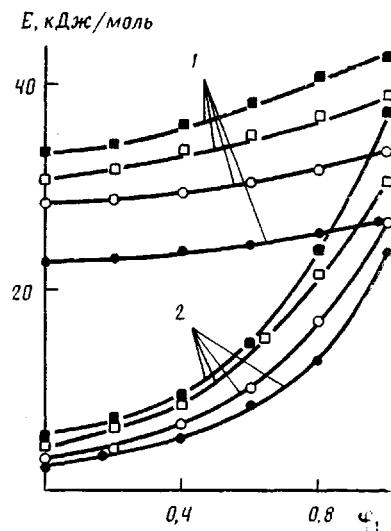


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость энергии активации от состава систем в областях  $T^*$  (1) и  $>T^*$  (2). Обозначения пластификаторов те же, что и на рис. 1

котемпературном участке превышает  $E$  в высокотемпературной области в 8–10 раз. При низких температурах между  $E$  и предэкспоненциальным множителем наблюдался компенсационный эффект, описываемый уравнением

$$\ln D_0 = -12,66 + 0,288E \quad (3)$$

При  $T > 150^\circ$  этот эффект отсутствует.

Об обнаруженном переходе сообщалось в работах [15, 16]. В рамках нашего подхода это явление связано с достижением температуры  $T^*$ , выше которой диффузия не лимитируется образованием дырки вблизи молекулы пенетранта, а энергия  $E_f$  затрачивается на отрыв диффузанта от соседей и движение его в микрополость. Ниже  $T^*$  интегральная энергия активации диффузии является суммой  $E_f$ , зависящей от температуры энергии образования дырки  $E_h$

$$E_D = E_f + E_h \quad (4)$$

Вследствие теплового расширения вещества значения  $E_h$  должны уменьшаться с ростом температуры, причем Френкелем [17] была предложена линейная зависимость между  $E_h$  и  $T$ . Таким образом, уравнение (4) можно записать в виде

$$E_D = E_f + E_h - \alpha R(T - T_c), \quad (5)$$

где  $E_{hc}$  – энергия активации образования дырки при  $T_c$ ;  $\alpha$  – безразмерный множитель, равный 5–7 для жидкостей [18] и являющийся функцией коэффициента термического расширения, изотермической сжимаемости диффузационной матрицы и размера образующейся микрополости.

Анализируя уравнение (5), можно предположить, что должна существовать температура  $T'$ , при которой энергия активации образования микрополости становится равной нулю, так что выше этой температуры  $E_D$  определяется только энергией, затрачиваемой на трение диффундирующими молекулами. В рамках предложенной модели можно показать, что значение этой температуры связано с угловым коэффициентом  $B$  уравнения, описывающего компенсационный эффект следующим образом:  $T' = -1/(RB)$ , где  $R$  – газовая постоянная.

Значение  $T'$ , определенное таким образом, лежит именно в той области температур, в которой наблюдается излом температурной зависимо-

Таблица 3

## Константы уравнения (5) и размеры микрополостей, лимитирующих диффузию

Пластификатор	$T^*$ , С	$E_f$ , кДж/моль	$E_{hc}$ , кДж/моль	$\alpha$	$r_h$ , Å	$r_3$ , Å
ДОС	136	3,1	13,6	7,41	2,12	1,90
ДОА	132	2,3	10,9	6,04	1,95	1,90
ДДФ	142	3,8	14,6	7,72	2,18	2,10
ТОТМ	138	5,5	15,2	8,20	2,20	2,10

сти коэффициента  $D_{12}^*$ . Это позволяет интерпретировать обнаруженный переход как явление, связанное с достижением такого состояния диффузионной матрицы, при котором трансляционная подвижность молекул пенетранта не лимитируется образованием микрополости.

Константы уравнения (5), полученные в рамках этой модели, представлены в табл. 3. Анализ полученных результатов приводит к следующим выводам. Во-первых, энергия, затрачиваемая на трение, невелика, что свидетельствует об отсутствии сильного межмолекулярного взаимодействия в изученных системах. При  $60-80^\circ E_h=E_f$ . Таким образом, выше этой области температур преимущественный вклад в энергию активации вносит трение, тогда как ниже диффузия лимитируется образованием микрополости. Во-вторых, размер дырки, рассчитанный по формуле

$$r_h = \left( \frac{3E_h}{4\pi E_k} \right)^{\frac{1}{3}},$$

где  $E_k$  — плотность энергии когезии ПБ, сравнительно невелик для таких объемных молекул, как исследованные пластификаторы, и лишь немногим больше радиуса самой массивной структурной группы пенетранта. Из этого можно заключить, что сложная молекула в диффузионном потоке ориентируется относительно градиента концентраций таким образом, что испытывает минимальное сопротивление со стороны диффузионной среды. Это дополняет выводы, сделанные в работах [11, 19, 20] об ориентирующем действии химического потенциала.

С ростом концентрации пластификатора обнаруженный переход постепенно вырождается, и в области бесконечно разбавленных растворов температурная зависимость коэффициентов  $D_{11}$  представляет собой прямую линию для всех исследованных диффузантов. Особенно отчетливо это видно из рис. 5, на котором представлена зависимость энергии активации диффузии от состава системы. Как выше, так и ниже температуры перехода  $E$  увеличивается при переходе от полимера к пластификатору, причем интенсивность изменения  $E$  при высоких температурах выше, чем при низких, так что в области бесконечно разбавленных растворов эти величины различаются незначительно, а обнаруженный переход вырождается. Возрастание энергии активации с увеличением концентрации низкомолекулярного компонента в растворе — столь же редкое явление, как и «отрицательная» зависимость  $D$  от состава. По-видимому, для анализа этого эффекта применимо все высказанное ранее, по крайней мере в работах [5-7], где наблюдали увеличение энергии активации при переходе от полимера к диффузанту, также имела место «отрицательная» концентрационная зависимость коэффициентов диффузии.

Между коэффициентом диффузии при низких температурах и ММ исследованных диффузантов надежной корреляции установить не удалось. Существует лишь общая тенденция к уменьшению  $D$  с ростом ММ и объема пластификатора. Впрочем, это не удивительно, учитывая то, что изученные пенетранты не принадлежат к одному гомологическому ряду. При высоких температурах ( $>T^*$ ) корреляция между  $D$  и молекулярными параметрами диффузантов вообще отсутствует, а коэффициенты диффузии для всех систем приблизительно одинаковы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М., 1979. 301 с.
2. Чалых А. Е., Титкова Л. В., Малкин А. Я., Древаль В. Е., Пронин И. С. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 8. С. 1844.
3. Чертков В. Г. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1987. 167 с.
4. Васенин Р. М., Чалых А. Е., Коробко В. И. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 4. С. 593.
5. Von Meerwale E., Ferguson R. D. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. № 2. P. 937.
6. Чалых А. Е., Друзь Н. И., Крейтус А. Э. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 10. С. 741.
7. Друзь Н. И., Крейтус А. Э., Чалых А. Е. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1981. № 2. С. 119.
8. Doolittle A. K. // J. Appl. Phys. 1951. V. 22. № 12. P. 1471.
9. Ферри Д. Вязкоупругие свойства полимеров. М., 1963. 535 с.
10. Breitling S. M., Magill J. H. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. № 10. P. 4167.
11. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М., 1987. 312 с.
12. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., 1977. 440 с.
13. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1966. 719 с.
14. Виноградов Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 2. С. 294.
15. Чалых А. Е., Бобков А. С. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 865.
16. Бобков А. С. М., 1988. 116 с.–Деп. в ВИНТИ 30.11.88. № 8440-В88.
17. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей Л., 1975. 592 с.
18. Маклаков А. И. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1625.
19. Роджерс К. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М., 1968. 229 с.
20. Aitken A., Barrer R. M. // Trans. Faraday Soc. 1955. V. 51. P. 116.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
20.09.89

A. Ye. Chalykh, A. S. Bobkov

### DIFFUSION OF ESTER PLASTICIZERS IN POLYBUTADIENE

#### Summary

Diffusion of plasticizers in PB has been studied in the wide temperature and concentration ranges. Some systems are shown to have the «negative» concentrational dependence of the relative coefficient of diffusion. The correlation between the ratio of limiting coefficients of diffusion in limiting composition regions permits to suppose that this effect is characteristic for penetrants having MM exceeding the mass of the kinetic segment. The temperature dependence of coefficients of diffusion for all systems under study has the bend in the 130–140° region. In the framework of the proposed model describing this transition the contributions into the energy of activation corresponding to the microhole formation and diffusant friction at translation are calculated. The hole size necessary for diffusion has been determined only a little exceeding the size of the bulkiest group of a penetrant.