

УДК 541.64:532.72

САМОДИФФУЗИЯ В ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРАХ¹

© 2000 г. А. Е. Чалых, О. Н. Шмалий, В. Г. Чертков

Институт физической химии Российской академии наук
117915 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 15.12.1999 г.
Принята в печать 14.02.2000 г.

Методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля исследована самодиффузия эпоксидных олигомеров различной ММ. Показано, что температурную зависимость коэффициентов самодиффузии в координатах уравнения Аррениуса можно аппроксимировать двумя линейными участками с разными эффективными энергиями активации E_1^* и E_2^* . Первый участок соответствует области температур 353–433 К (E_1^*), второй интервал 443–493 К (E_2^*), при этом $E_1^*/E_2^* \approx 2–2.5$. Установлено, что несмотря на линейность зависимости $\lg D^* - \lg M$, самодиффузия макромолекул эпоксидных олигомеров не подчиняется принятым традиционным представлениям о трансляционной подвижности в расплавах незацепленных макромолекул. Для расплавов эпоксидных олигомеров показатель степени уравнения $D^* \propto D_0^* M^{-b}$ $b > 1$ и зависит от температуры, изменяясь от 2.8 при 393 К до 1.6 при 493 К. Полученные значения b находятся в хорошем согласии с данными реологических измерений.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время расплавы эпоксидных олигомеров (ЭО) чаще всего рассматривают как ассоциативные жидкости [1–10]. Однако до сих пор остаются открытыми вопросы о природе ассоциатов, их морфологии, термической устойчивости и кинетической стабильности. Информация же, полученная методами спектра мутности, ЯМР, светорассеяния, ИК-спектроскопии, вискозиметрии, неоднозначна и противоречива. Прежде всего это касается данных реологических исследований, которые часто используют в качестве исходной информации при разработке представлений о структуре расплавов ЭО [11–16]. Остановимся лишь на одном факте. Так, согласно данным Aleman [11, 12], энергия активации вязкого течения E_η эпоксидных олигомеров, измеренная в интервале 400–450 К, равна 130 кДж/моль и слабо зависит от их ММ. В работе [13, 14] E_η , измеренная практически в том же интервале температур (350–450 К), непрерывно уменьшается с повышением температуры и изменением молекулярной

массы ЭО от 90 до 45 кДж/моль. Наконец, в работах [15, 16] в той же области температур описана экстремальная зависимость E_η вязкого течения: в районе 400 К наблюдается резкое увеличение E_η эпоксидного олигомера DER-663U с 75 до 150 кДж/моль, которая затем с повышением температуры до 450 К падает до ~33 кДж/моль.

Очевидно, что неоднозначность этих результатов побуждает исследователей к постоянному поиску новой информации о свойствах расплавов ЭО. Крайне ограничена информация о трансляционной подвижности молекул ЭО, несмотря на то, что данные о коэффициентах взаимо- и самодиффузии необходимы и при анализе микро- и макровязкости расплавов, и при расчетах кинетической стабильности ассоциатов и кластеров, и при определении термодинамических параметров смешения ЭО с другими ингредиентами, и при оценке параметров сетки зацеплений.

Цель настоящей работы – изучение самодиффузии расплавов эпоксидных олигомеров в широкой области температур и ММ.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33465).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили ЭО разных марок: отечественные – диглицидиловый эфир бисфенола А (ДГЭБА) (ЭО-1); ЭД-20 (ЭО-2); Э-40 (ЭО-3); Э-44 (ЭО-4); и смолы зарубежных фирм YD-128 (ЭО-2') ("Thoto Kasei Co. Ltd", Япония); DER-664 (ЭО-5) ("DAU Chemical", Япония); Araldite GT 6610 (ЭО-6) ("Ciba", Швейцария); Epikote 1009 (ЭО-7) ("Shell", США). Основные характеристики исследованных ЭО представлены в табл. 1.

Наряду с индивидуальными ЭО в работе исследовали их смеси. Методика приготовления смесей состояла в следующем. Композиции ЭО-2 с ЭО-7 (табл. 1) состава 20 : 80 мас. % помещали в бюксы, тщательно перемешивали, а затем выдерживали при 320 К в течение 3–4 ч. Гомогенность распределения компонентов в расплаве контролировали с помощью оптического интерферометра, помешая время от времени каплю жидкости в диффузионную ячейку [17].

Коэффициенты самодиффузии D^* молекул ЭО измеряли в интервале 350–490 К методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля² с частотой резонанса на протонах 60 МГц и величиной амплитуды максимального градиента магнитного поля 56 Тл/м. Использовали методику двухимпульсной последовательности стимулированного эха. Расчет коэффициентов самодиффузии проводили по уравнению

$$D^* = \frac{\partial \ln A}{\partial (-k^2)} \Big|_{g=0}, \quad (1)$$

где A – амплитуда сигнала спинового эха, $k^2 = \gamma^2 \delta^2 g^2 t_d$, g – градиент магнитного поля, γ – гиромагнитное отношение ядра, δ – длительность импульсов градиента, t_d – время диффузии.

Статистическая обработка результатов при выбранных условиях проведения эксперимента (точность поддержания температуры $\pm 0.5^\circ$ до 410 К и $\pm 1.0^\circ$ при $T > 410$ К, время диффузии от 3×10^{-3} до 1 с) показала, что относительная погрешность определения значений коэффициентов самодиффузии ЭО в указанном интервале температур не превышала 10%.

Типичный вид кривых диффузионного затухания $A-g^2$, наблюдаемый для индивидуальных олигомеров и их смесей, представлен на рис. 1. Можно видеть, что диффузионное затухание для индивидуальных ЭО с $M_w/M_n = 1.1$ –1.3 носит экспоненциальный характер, тогда как для смесей ЭО, т.е. для систем с заданным бимодальным молекулярно-мас-

Таблица 1. Характеристики объектов исследования

ЭО	M_n	M_w	T_g , К	ρ , г/см ³
1	340	340	–	–
2'	380	410	258	1.195
2	390	420	255	1.197
3	600	720	–	1.209
4	1770	2660	313	1.242
5	2570	3150	323	1.242
6	3960	6600	343	1.240
7	4570	7150	344	1.238

совым распределением, диффузионные затухания имеют более сложный вид и могут быть аппроксимированы суперпозицией экспонент с соответствующими парциальными коэффициентами самодиффузии компонентов D_i^* [18]

$$A = \sum P_i \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_i^*) \quad (2)$$

Здесь P_i – населенности компонент с коэффициентами самодиффузии D_i^* .

Ранее в работах [19–21] также был описан не экспоненциальный ход диффузионного затухания. Их авторами высказаны различные предпо-

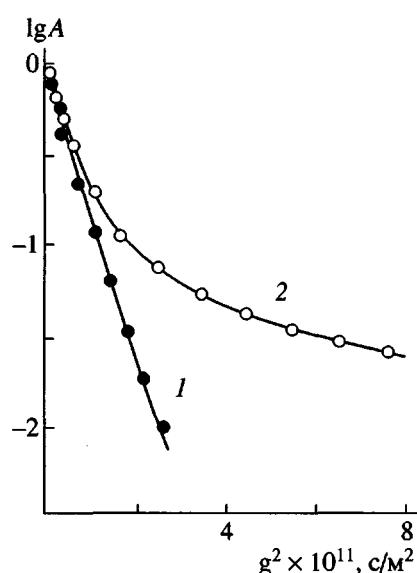


Рис. 1. Диффузионное затухание в расплаве ЭО-2 (1) и смеси ЭО-2–ЭО-7 (2) при 413 К. Время диффузии 150 мс.

² Диффузиометр изготовлен малым предприятием "Магнитный резонанс", г. Казань.

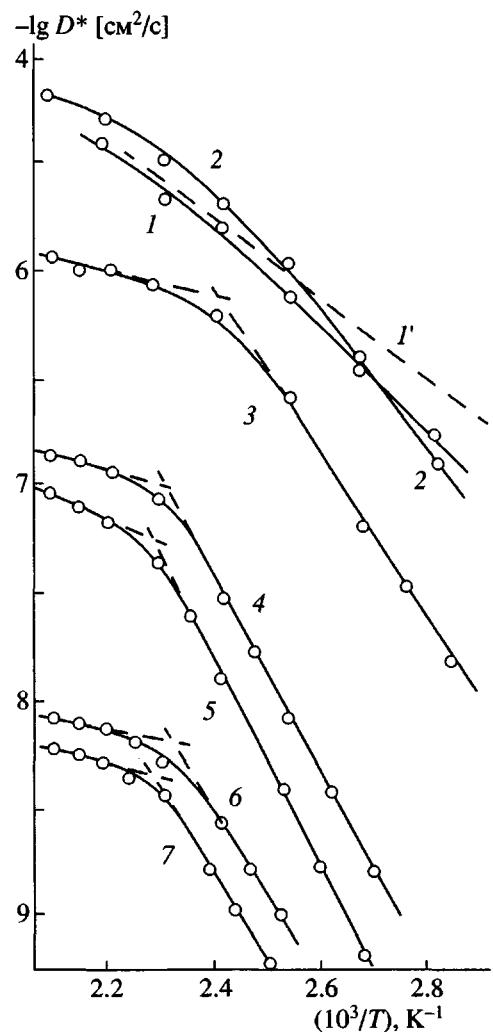


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии ЭО: 1, 1' – ЭО-1 (1' – [19]), 2 – ЭО-2, 3 – ЭО-3, 4 – ЭО-4, 5 – ЭО-5, 6 – ЭО-6, 7 – ЭО-7. 1' заимствовано из работы [19].

ложения о возможных причинах этого факта. Так, в работах [19, 20] неэкспоненциальную форму диффузионных затуханий связывали с присутствием в расплавах ЭО ассоциатов макромолекул, которые возникают в результате зацеплений между молекулами олигомеров и имеют конечные времена жизни. В работе [21] данный эффект относили к молекулярно-массовой неоднородности олигомеров. Полученный нами результат подтверждает последнюю точку зрения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Переходя к анализу экспериментальных данных по коэффициентам самодиффузии, следует заметить, что трансляционная подвижность молекул ЭО была исследована нами в температур-

ном интервале практически от T_g до $T_g + 150^\circ$, внутри которого находится и температура T_{ll} -перехода [17, 18].

На рис. 2 представлены типичные температурные зависимости коэффициентов самодиффузии ЭО в координатах уравнения Аррениуса

$$D^* = D_0^* \exp(-E_D^*/RT), \quad (3)$$

где E_D^* – кажущаяся энергия активации самодиффузии, D_0^* – предэкспоненциальный множитель, R – газовая постоянная.

Можно видеть, что значения коэффициентов D^* для ЭО с близкими значениями молекулярных масс (ЭД-20 и YD-128) совпадают при всех исследованных температурах. Для ДГЭБА полученные нами значения D^* соответствуют значениям коэффициентов самодиффузии, опубликованным в работе [21].

Для большинства исследованных олигомеров, за исключением ЭД-20 и ДГЭБА, наблюдается единая тенденция изменения коэффициентов самодиффузии ЭО с температурой. Как видно из рис. 2, зависимости $\lg D^* - 1/T$ можно аппроксимировать двумя линейными участками, характеризующимися разными углами наклона – E_1^* (коэффициент корреляции 0.98) и E_2^* (коэффициент корреляции 0.95). Первый участок соответствует области температур 353–433 К, второй – 443–493 К. Численные значения кажущихся энергий активации, рассчитанные по зависимости $\lg D^* - 1/T$, для каждого из интервалов температур E_1^* и E_2^* приведены в табл. 2. Можно видеть, что для всех олигомеров $E_1^* > E_2^*$. Следует обратить внимание на то, что положение излома на температурной зависимости коэффициентов самодиффузии ЭО ($T^* \approx 433$ К) близко к температуре T_{ll} -перехода в эпоксидных олигомерах, идентифицированной по данным ИК-спектроскопии и релаксационной спектрометрии [15, 16].

Такой характер зависимости воспроизводится при многократных циклах повышение – понижение температуры, т.е. носит равновесный характер. Специальными экспериментами было показано, что такой тип зависимости $\lg D^* - 1/T$, не связан с термодеструкцией или образованием фрагментов пространственноненапитанных структур олигомеров. Это было подтверждено, с одной стороны, данными рефрактометрических исследований, с другой стороны, результатом ГПХ. Хроматограммы эпоксидных олигомеров, про-

гретых при 493 К в течение 30 мин, совпадали с исходными [22].

Из табл. 2 и рис. 3 следует, что если E_1^* является функцией ММ, несколько возрастая при переходе от ЭО-1 к ЭО-5, то для E_2^* данная зависимость слабо выражена. При этом E_1^* близка к энергии активации α - и β -переходов ЭО, а E_2^* (~20.7 кДж/моль) – к энергии активации γ -перехода ~16.7 кДж/моль [23]. По результату такого соотставления можно предполагать, что в первом диапазоне температур $T_g < T < T_g + 80^\circ$ в образовании микрополости, необходимой для осуществления элементарного акта диффузии, участвует несколько фрагментов цепей, во втором $T > T_g + 80^\circ$ – лишь их отдельные участки. Если же следовать предположениям, высказанным в работе [24] при объяснении аналогичного эффекта в эластомерах, то можно представить себе, что в области низких температур вклад в энергию активации вносят образование микрополости и движение вдоль нее. При более высоких температурах перед диффундирующими молекулами всегда имеет место микрополость, т.е. время ее появления меньше времени элементарного акта диффузии, и основное усилие при движении молекулы внутри микрополости затрачивается лишь на преодоление локальных сил трения. Такое состояние диффузионной среды в работе [25] названо системой "мерцающих" кластеров свободного объема.

В табл. 2 приведены значения $D^*(T_g)$, полученные экстраполяцией первого участка температурной зависимости к T_g . Можно видеть, что $D^*(T_g)$ достаточно близки для всех ЭО независимо от их ММ и в среднем составляют $(1-2) \times 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$.

Нами предпринята попытка сравнить коэффициенты диффузии при единой приведенной температуре ($T - T_g$). Эти результаты представлены на рис. 4. В приведенной системе координат коэффициенты диффузии совпадают для эпоксидных олигомеров в достаточно широком интервале температур, однако при $(T - T_g) > 100^\circ$, как и для температурной зависимости Аррениуса, наблюдается отклонение от единой кривой для всех значений ММ, что также свидетельствует об изменении механизма диффузии.

Влияние молекулярной массы. Напомним, что, согласно существующим теориям трансляционной подвижности макромолекул [18, 25], вши-

Таблица 2. Энергии активации самодиффузии ЭО

ЭО	E_1^*	E_2^*	$\lg D_g^* [\text{см}^2/\text{с}]$
	кДж/моль		
1	48.4	–	-10.90*
2	46.8	19.2	-10.90
2'	46.8	19.2	-10.90
3	74.4	19.6	-10.80
4	85.3	21.5	-11.20
5	96.1	22.6	-11.10
6	96.8	21.5	-10.80
7	97.0	19.7	-10.95

*При температуре стеклования ЭО.

рокой области ММ должны выполняться соотношения типа

$$D \propto D_0 M^{-b}, \quad (4)$$

где b – постоянная, D_0 – величина порядка коэффициента самодиффузии мономерного звена макромолекулы. При $M < M_{kp}$ эта зависимость имеет вид $D \propto M^{-1}$, при $M > M_{kp}$ – $D \propto M^{-2}$, где M_{kp} – критическая ММ, при которой возникает сетка зацепле-

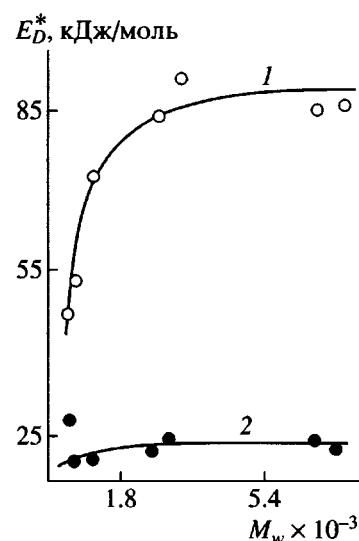


Рис. 3. Зависимость кажущихся энергий активации самодиффузии ЭО от молекулярной массы для $T < 433 \text{ К}$ (1) и $T > 433 \text{ К}$ (2).

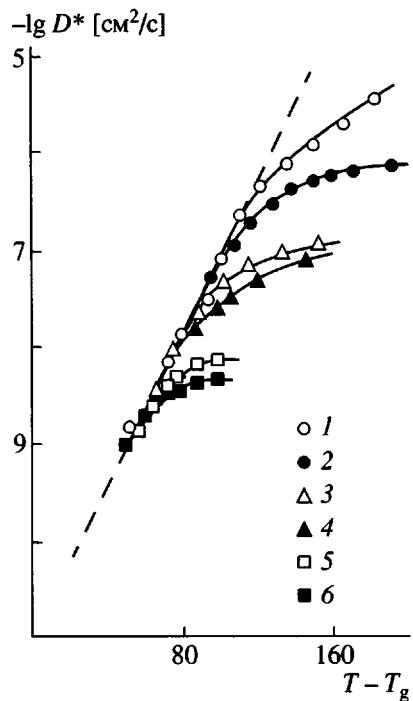


Рис. 4. Зависимость коэффициентов самодиффузии ЭО от $(T - T_g)$. Номера точек соответствуют номерам образцов в табл. 1.

ний. Для полигидроксиэфиров $M_{kp} \approx (8-10) \times 10^3$ [22, 26], т.е. в исследованном диапазоне молекулярных масс $M_{EO} < M_{kp}$, можно было ожидать, что полученная информация о трансляционной подвижности ЭО должна описываться выражением

$$D \propto D_0 M^{-1} \quad (5)$$

Однако установлено (рис. 5), что, несмотря на линейность зависимости $\lg D^* - \lg M$ (коэффициент корреляции 0.97), самодиффузия макромолекул ЭО не подчиняется принятым традиционным представлениям о трансляционной подвижности в расплавах незацепленных макромолекул. Для сравнения на рис. 5 приведены рассчитанные по уравнениям (4), (5) и M_{kp} ЭО зависимости $\lg D^* - \lg M$ и зависимость $\lg D^* - \lg M$ для коэффициентов диффузии ЭО в дибутилфталате [25]. Можно видеть, что для расплавов ЭО показатель степени уравнения (5) $b > 1$ и зависит от температуры, изменяясь от 2.8 при 393 К до 1.6 при 493 К (рис. 6). Экстраполяция зависимости $b-T$ в область высоких температур показывает, что значение $b = 1$, характерное для модели Рауза, достигается для

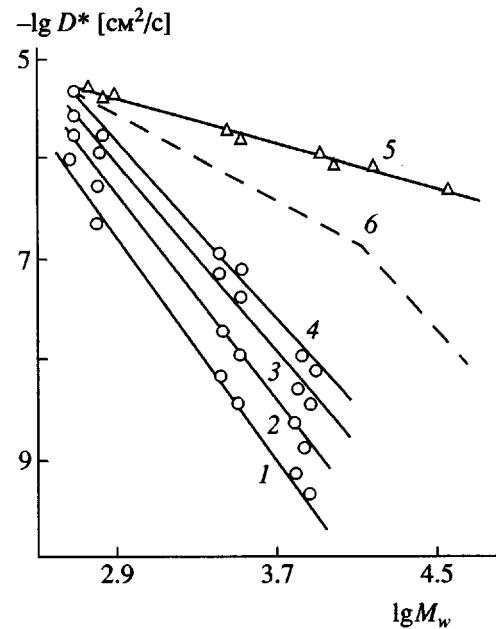


Рис. 5. Зависимость коэффициентов самодиффузии ЭО от молекулярной массы ЭО при 393 (1), 413 (2, 5), 433 (3) и 473 К (4, 6); 5 – в дибутилфталате [24], 6 – теоретическая зависимость [16].

расплавов ЭО лишь при $T \geq 533$ К. Заметим, что при диффузии ЭО в среде вязких жидкостей (дибутилфталате, циклогексаноне) $b \approx 0.5$ [25].

Полученные значения b находятся в хорошем согласии с данными реологических измерений [13], в которых также установлена температурная зависимость b : например, 3.5 при 343 К и 2.7 при 403 К.

Это явно отличает расплавы ЭО от полученных ранее данных для расплавов полиолефинов,

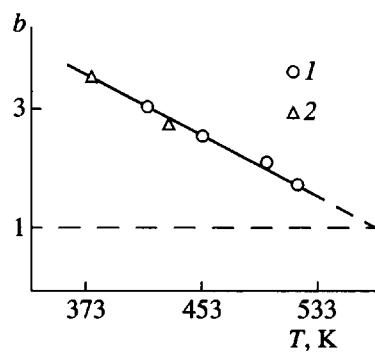


Рис. 6. Температурная зависимость b уравнения (4). Данные диффузионных (1) и реологических [13, 14] измерений (2).

ПДМС, ПЭГ, ПС [18, 25, 27]. Однако сделать окончательное заключение о причинах такого поведения макромолекул ЭО, например, связать их со степенью ассоциативной связности молекул, преждевременно, поскольку необходимо выявить вклад в трансляционную подвижность концевых групп макромолекул, доля которых непрерывно изменяется с увеличением молекулярной массы ЭО. Решить эту задачу возможно, изучив взаимодиффузию в таких условиях, когда ММ макромолекул ЭО, образующих диффузионную среду, постоянна, а ММ диффузанта изменяется.

Авторы выражают благодарность В.Д. Скирде за консультации и помошь в проведении измерений коэффициентов самодиффузии олигомеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. Киев: Наукова думка, 1990.
2. Маркевич М.А., Рытов Б.Л., Владимиров Л.В., Ениколов Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1595.
3. Гарифуллин Р.Р., Фаррахов А.Г., Хозин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 128.
4. Stevens G.C., Champion H.V., Lidell P., Dandridge A. // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 71. № 1. P. 104.
5. Чалых А.Е., Смехов Ф.М., Санжаровский А.Т., Якубович С.В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 8. С. 1748.
6. Garsia-Fierro Jose L., Aleman Jose V. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 4. P. 1145.
7. Gupta V.B., Drzal L.K., Adams W.W. // J. Mater. Sci. 1983. V. 20. № 10. P. 3439.
8. Маркевич М.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1985.
9. Королев Г.В., Березин М.П. Кинетические проявления ассоциативной структуры жидкых олигомеров. Препринт ИХФ РАН, 1994. С. 55.
10. Межиковский С.М. Физико-химия реакционноспособных олигомеров. М.: Химия, 1998.
11. Aleman J.V. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. № 8. P. 2567.
12. Aleman J.V. // Polym. End. and Sci. 1983. V. 23. № 4. P. 177.
13. Нечитайлло Л.Г., Герасимов И.Г., Багот А.Е., Зайцев Ю.С. // Укр. хим. журн. 1987. Т. 53. № 9. С. 997; 1988. Т. 54. № 6. С. 634.
14. Герасимов И.Г., Нечитайлло Л.Г., Багот А.Е., Зайцев Ю.С. // Укр. хим. журн. 1989. Т. 55. № 10. С. 1093.
15. Красовский А.Н., Давыдов Е.В., Баранов В.Г. // Композиционные полимерные материалы. 1990. № 46. С. 30.
16. Красовский А.Н., Баранов В.Г., Зимакова Е.Б. // Журн. приклад. химии. 1991. Т. 64. № 4. С. 866.
17. Чалых А.Е., Загайтов А.И., Коротченко Д.И. Оптический автоматический диффузиометр. Препринт ИФХ РАН, 1996. Вып. 3. С. 64.
18. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд-во Казанского гос. ун-та, 1987. С. 222.
19. Гарифуллин Р.Р., Хозин В.Г., Фаррахов А.Г. // Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров: Межвуз. сб. Казань, 1988. С. 109.
20. Запиров А.М., Пименов Г.Г., Амиркова Л.М. Структура и динамика молекулярных систем. Йошкар-Ола: Изд-во Мариийского гос. ун-та, 1998. Т. 3. С. 41.
21. Ланцов В.М., Пактер М.К., Иржак В.И., Абдрахманова Л.А., Абрамова Е.И., Закиров Н.И., Васильев Г.И., Зайцев Ю.С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2297.
22. Шмалий О.Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН, 1995.
23. Бартенев Г.М., Шут Н.И., Даниленко Г.Д., Аскадский А.А., Пастухов В.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 9. С. 1498.
24. Чалых А.Е., Бобков А.С. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 682.
25. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
26. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982.
27. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992.

Self-Diffusion in Epoxide Oligomers

A. E. Chalykh, O. N. Shmalii, and V. G. Chertkov

*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 117915 Russia*

Abstract—Pulsed magnetic field gradient NMR spectroscopy was used to study self-diffusion of epoxide oligomers with varying molecular mass. It was shown that the temperature dependence of self-diffusion coefficients plotted in the Arrhenius coordinates may be approximated by two linear portions differing by the effective activation energies E_1^* and E_2^* . The first portion corresponds to the temperature region of 353 to 433 K (E_1^*), while the second interval extends from 443 to 493 K (E_2^*), and $E_1^*/E_2^* \approx 2-2.5$. It was found that although the $\lg D^* - \lg M$ dependence is linear, the self-diffusion of macromolecules of epoxide oligomers cannot be described within the framework of generally accepted theories regarding the translational mobility of macromolecules in melts that are uninvolved in entanglements. For the melts of epoxide oligomers, the exponent of equation $D^* \propto D_0^* M^{-b}$ $b > 1$. This value is temperature-dependent and varies from 2.8 to 1.6 as temperature is raised from 393 to 493 K. The obtained values of b are in good agreement with the results from rheological measurements.