

УДК 541.64:532.72

ВЗАИМОДИФФУЗИЯ В ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРАХ¹

© 2002 г. А. Е. Чалых, О. Н. Шмалый, А. Е. Бухтеев

*Институт физической химии Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 31*

Поступила в редакцию 19.12.2001 г.

Принята в печать 01.07.2002 г.

Методом оптической интерферометрии исследована взаимодиффузия эпоксидных олигомеров различной ММ. Определены концентрационные и температурные зависимости коэффициентов взаимодиффузии, рассчитаны кажущиеся энергии активации. Полученную температурную зависимость коэффициентов взаимодиффузии в координатах уравнения Аррениуса можно аппроксимировать двумя линейными участками с разными кажущимися энергиями активации E_I и E_{II} . Первый участок соответствует области температур 353–433 К (E_I), второй – интервалу 455–493 К (E_{II}). При этом $E_{II} < E_I$. Установлено, что зависимости предельных коэффициентов взаимодиффузии от ММ диффундирующих молекул в области бесконечно разбавленных растворов подчиняются традиционным представлениям о трансляционной подвижности в расплавах незацепленных макромолекул. Показано, что мономерный коэффициент трения зависит от ММ диффузионной среды.

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущей работе [1] методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля исследована самодиффузия эпоксидных олигомеров (ЭО) различной ММ. Показано, что температурная зависимость коэффициентов самодиффузии D^* в координатах уравнения Аррениуса аппроксимируется двумя линейными участками с разными эффективными энергиями активации E_I^* и E_{II}^* . Первый участок соответствует области температур от T_g до температуры T_{II} -перехода (E_I^*), второй – интервалу выше температуры T_{II} -перехода (E_{II}^*). Установлено, что, несмотря на линейность зависимости $\lg D^* - \lg M$, самодиффузия молекул ЭО не подчиняется традиционным представлениям о трансляционной подвижности в расплавах незацепленных макромолекул. Показатель степени b в уравнении $D^* = D_0^* M^{-b}$ больше единицы

и зависит от температуры, изменяясь от 2.8 при 393 К до 1.6 при 493 К. Такое поведение ЭО может быть связано с ассоциацией молекул [2–4]. Однако, чтобы сделать окончательное заключение, необходимо выявить вклад в трансляционную подвижность олигомерных молекул их концевых групп, доля которых при измерениях самодиффузии непрерывно меняется с увеличением ММ эпоксидного олигомера. Решить эту задачу можно, изучив диффузию в таких условиях, когда ММ эпоксидного олигомера, образующих диффузионную среду, постоянна, а ММ диффузанта изменяется. Такое исследование и являлось целью настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили ЭО различных марок и ММ, характеристики которых представлены в табл. 1. В отличие от работы [1], в настоящей работе исследовали бинарные системы, в которых разные представители гомологического ряда ЭО диффундировали, например, в ЭО-2 либо в ЭО-7.

Взаимодиффузию изучали методом оптического клина на диффузиометре ОДА-2 (ИФХ).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32991).

E-mail: chalykh@mail.ru (Чалых Анатолий Евгеньевич).

Таблица 1. Характеристики объектов исследования

Олигомер	M_n	M_w	T_g^* , °C	Эпоксидное число, %
ДГЭБА** (ЭО-1)	340	340	—	22–24
ЭД-20 (ЭО-2)	390	420	–18	20–22
Э-40 (ЭО-3)	600	720	–10	12–16
Э-44 (ЭО-4)	1770	2660	40	6–8
Э-49 (ЭО-5)	2500	3250	49	3–4
Araldite 6610 (ЭО-6)	4000	6600	70	1–3
Epikote 1009 (ЭО-7)	4600	7150	71	1–3
Ф-19 (ЭО-8)	12500	19000	74	—

* По данным рефрактометрических измерений [7].

** Диглицидиловый эфир бисфенола А.

Применение в конструкции диффузиометра терморегулятора MX-2F позволило поддерживать температуру в диффузионной ячейке с точностью $\pm 0.5^\circ$ во всем исследованном диапазоне температур (373–480 K). Методика проведения измерений, обработки интерферограмм, построения

концентрационных профилей и расчета концентрационных зависимостей коэффициентов взаимодиффузии методом Матано-Больцмана была традиционной [5]. Статистическая обработка результатов показала, что при выбранных условиях проведения эксперимента относительная погрешность определения коэффициентов взаимодиффузии не превышала 8%.

Для сравнения в смесях ЭО методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (частотой резонанса на протонах 60 МГц, амплитуда максимального градиента магнитного поля 56 Тл/м) определяли концентрационные зависимости парциальных коэффициентов самодиффузии компонентов. Использовали методику двухимпульсной последовательности стимулированного эхо и диффузиометр ЯМР ИГМП, изготовленный малым предприятием "Магнитный резонанс" (Казань). Поскольку для смесей ЭО диффузионное затухание носило неэкспоненциальный характер [1], оно было аппроксимировано суперпозицией экспонент с соответствующими парциальными коэффициентами самодиффузии компонентов D_i^* [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии

Переходя к анализу экспериментальных данных по взаимодиффузии в бинарных эпоксиолигомерных системах, следует прежде всего отметить два факта. Во-первых, все исследованные системы в температурном интервале от T_g до $T_g + 150^\circ\text{C}$, в котором находится и температура T_{lg} перехода [1, 8], относятся к системам с неограниченной взаимной растворимостью компонентов. Во-вторых, самопроизвольное смешение компонентов подчиняется чисто диффузионным закономерностям, т.е. каждая изоконцентрационная плоскость по отношению к любой системе отсчета (Хитторфа, лабораторной, масс- или объемно-фиксированной), перемещается с постоянной скоростью в системе координат X^2-t , где X – координаты плоскости в зоне взаимодиффузии, t – время.

Типичные концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии $D_V - \phi_1$ для некоторых бинарных систем ЭО представлены на рис. 1 и 2 (ϕ_1 – объемная доля низкомолекулярного олигомера). Видно, что зависимости $D_V - \phi_1$ однотип-

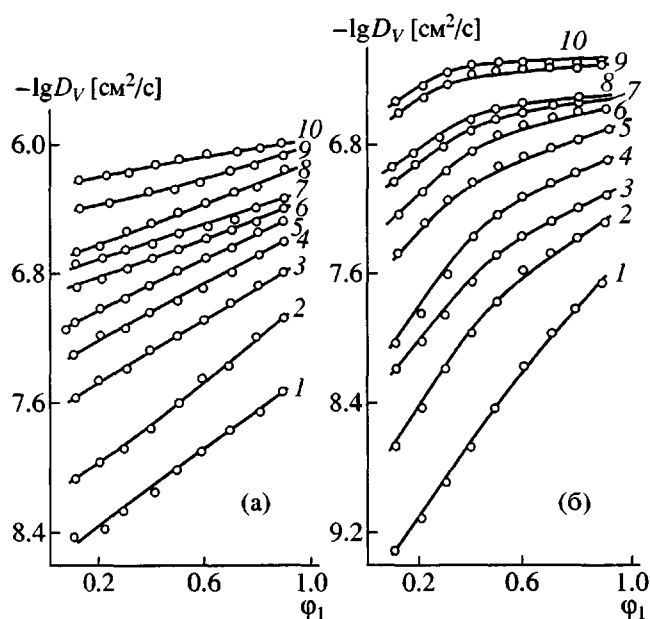


Рис. 1. Концентрационная зависимость коэффициентов взаимодиффузии в системе ЭО-2–ЭО-4 (а) и ЭО-2–ЭО-7 (б) при 353 (1), 373 (2), 393 (3), 413 (4), 423 (5), 433 (6), 443 (7), 463 (8), 483 (9) и 495 K (10).

ны. Величина D_V плавно и монотонно изменяется при переходе от одного компонента к другому, т.е. от одного предельного значения коэффициента взаимодиффузии $D_{12} \equiv D_V$ при $\phi_1 \rightarrow 0$, к другому $D_{21} \equiv D_V$ при $\phi_1 \rightarrow 1$. Здесь индексом "2" обозначен высокомолекулярный, а индексом "1" – низкомолекулярный олигомер. Очевидно, что D_{21} характеризует трансляционную подвижность молекул более высокомолекулярного олигомера (например, ЭО-4, ЭО-7) в фазе низкомолекулярного олигомера (ЭО-2), а D_{12} – трансляционную подвижность молекул ЭО-2 в матрице ЭО-4, ЭО-5. Сравнение концентрационных зависимостей коэффициента взаимодиффузии и парциальных коэффициентов самодиффузии (рис. 2) наглядно подтверждает факт равенства предельных значений

$$D_{21} = D_{21}^* \quad \text{и} \quad D_{12} = D_{12}^*$$

Наибольшее изменение D_V претерпевает в области составов $0 < \phi_1 < 0.5$, близкой к высокомолекулярному компоненту. С повышением температуры абсолютные величины коэффициентов диффузии при всех составах увеличиваются. При этом разница в значениях десятичных логарифмов предельных коэффициентов диффузии $\Delta D = \lg[D_{12}/D_{21}]$, характеризующая интенсивность изменения трансляционной подвижности молекул с составом, уменьшается от 2 при 353 К до 0.3 при 473 К. В некоторых системах с близкими значениями ММ компонентов концентрационная зависимость D_V вырождается.

Анализ влияния температуры на характер концентрационных зависимостей коэффициента взаимодиффузии в смесях ЭО позволил выделить две температурные области: $T < 170^\circ\text{C}$ (область I), для которой характерно заметное возрастание D_V с изменением состава системы, и $170^\circ\text{C} < T < 220^\circ\text{C}$ (область II), где D_V слабо изменяется с изменением концентрации.

На рис. 3 представлены данные для случая, когда диффузионная среда одна и та же (ЭО-7), а диффузаны разные: ЭО-1, ЭО-2, ЭО-3 и ЭО-4. Видно, что по мере возрастания ММ диффузанта M_1 или уменьшения отношения M_2/M_1 (M_2 соответствует молекулярной массе ЭО-7) на фоне общего снижения абсолютных значений коэффициентов диффузии концентрационная зависимость $D_V(\phi_1)$ вырождается.

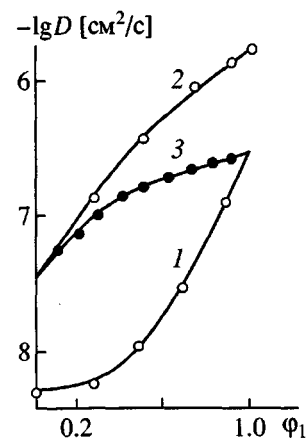


Рис. 2. Зависимости парциальных коэффициентов самодиффузии ЭО-6 (1), ЭО-1 (2) и коэффициента взаимодиффузии (3) от состава системы ЭО-1–ЭО-6 при 433 К.

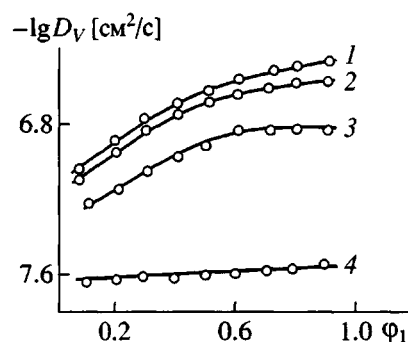


Рис. 3. Зависимости коэффициентов взаимодиффузии от состава систем ЭО-7–ЭО-1 (1), ЭО-7–ЭО-2 (2), ЭО-7–ЭО-3 (3) и ЭО-7–ЭО-4 (4) при 443 К.

Температурные зависимости коэффициентов диффузии

Для большинства исследованных систем, за исключением тех случаев, когда диффузионными средами являлись ЭО-1 и ЭО-2, наблюдается единая тенденция изменения коэффициентов диффузии ЭО с температурой (рис. 4). Видно, что температурную зависимость предельного коэффициента взаимодиффузии можно аппроксимировать двумя линейными участками, характеризующимися разными углами наклона – E_I (коэффициент корреляции 0.98) и E_{II} (коэффициент корреляции 0.96). Как и в случае самодиффузии [1], первый участок соответствует области температур 353–433 К, второй – интервалу 455–493 К. Следует обратить внимание на то, что положение излома на температурных зависимостях коэффициента взаимо-

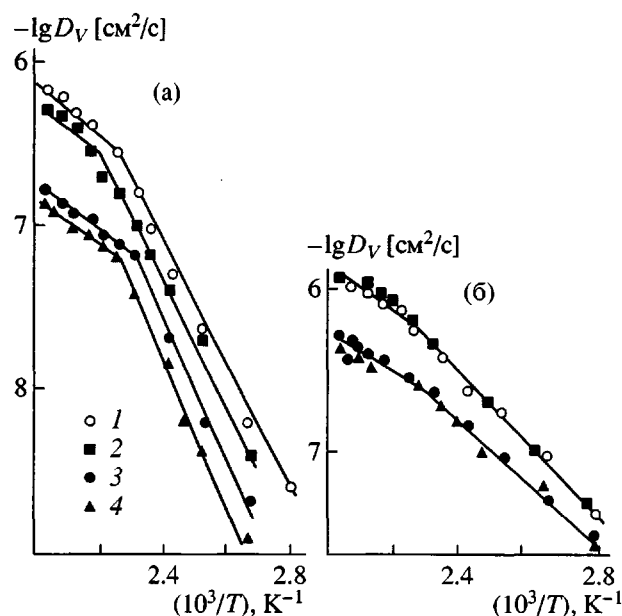


Рис. 4. Температурные зависимости предельного коэффициента взаимодиффузии ЭО-2 в матрицах ЭО-4 (1), ЭО-5 (2), ЭО-6 (3) и ЭО-7 (4) (а), а также олигомеров ЭО-4 (1), ЭО-5 (2), ЭО-6 (3) и ЭО-7 (4) в матрице ЭО-2 (б).

диффузии ЭО ($T^* \approx 455$ K) близко к температуре T_{II} -перехода в ЭО (433 K), идентифицированной по данным ИК-спектроскопии и релаксационной спектроскопии [8].

Численные значения кажущихся энергий активации E_I и E_{II} приведены в табл. 2, а их концентрационные зависимости на рис. 5. Видно, что для всех систем, независимо от того, какой ЭО является диффузантом, $E_I > E_{II}$. При этом, если соответствующая

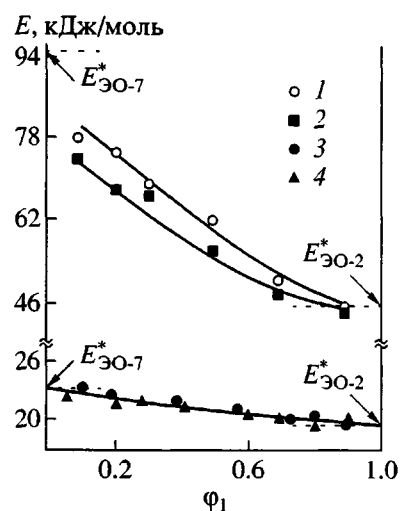


Рис. 5. Концентрационные зависимости кажущихся энергий активации взаимодиффузии в системах ЭО-2-ЭО-7 (1, 3) и ЭО-2-ЭО-4 (2, 4) при температурах $T < T_{II}$ (1, 2) и $T > T_{II}$ (3, 4).

ющая низкотемпературной области величина E_I зависит от концентрации и занимает промежуточное положение между энергиями активации самодиффузии компонентов $E_{11}^* \leq E_I \leq E_{22}^*$, то E_{II} практически не зависит от состава и удовлетворяет условию $E_{II} \approx E_{11}^* \approx E_{22}^*$.

Из табл. 2 и рис. 6 следует, что E_I , как E_1^* , является функцией молекулярной массы диффузионной среды, несколько возрастающая при переходе от ЭО-2 к ЭО-5. Для E_{II} эта зависимость слабо выражена.

Таблица 2. Энергия активации взаимодиффузии в эпоксидных олигомерах выше и ниже температуры T_{II} -перехода

Олигомер	E_{12}^* , кДж/моль		E_{21}^{**} , кДж/моль	
	$T < T_{II}$	$T > T_{II}$	$T < T_{II}$	$T > T_{II}$
ЭО-4	62.2	24.0	43.1	22.0
ЭО-5	72.3	24.8	41.9	23.0
ЭО-6	75.2	26.5	40.5	23.5
ЭО-7	74.5	26.4	42.5	24.4

* Энергия активации диффузии ЭО-2 в олигомеры.

** Энергия активации диффузии олигомеров в ЭО-2.

Влияние молекулярной массы компонентов

Напомним, что согласно существующим теориям [9, 10], в расплавах незацепленных макромолекул должно выполняться соотношение типа

$$D = D_0 M^{-b}, \quad (1)$$

где b – постоянная, равная ~ 1 ; D_0 – величина, близкая к коэффициенту диффузии мономерного звена макромолекулы. В работах [9–12] D_0 отождествляют с коэффициентами диффузии мономера, сегмента в диффузионной среде, мономерным коэффициентом трения, коэффициентом трения глоба с окружением.

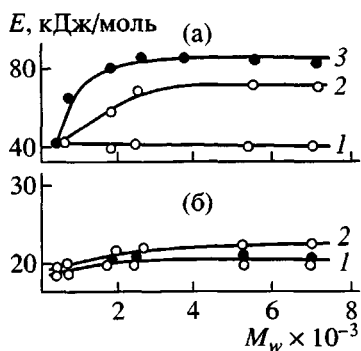


Рис. 6. Зависимость кажущихся энергий активации взаимно- (1, 2) и самодиффузии (3) от молекулярной массы ЭО. 1 – E_{21} , т.е. энергия активации диффузии олигомеров в ЭО-2; 2 – E_{12} , т.е. энергия активации диффузии ЭО-2 в олигомеры. а – $T < T_g$; б – $T > T_g$.

На рис. 7 представлены некоторые зависимости D_{ij} от молекулярной массы M_i ЭО, диффундирующих в среду ЭО с молекулярной массой M_j . Приведены три случая (рис. 7а): когда ММ диффундирующих молекул меньше ММ диффузионной среды ($M_i < M_j$), когда $M_i > M_j$ и когда M_j диффузионной среды находится внутри интервала ММ, соответствующего гомологическому ряду диффундирующих молекул ЭО. Видно, что для всех случаев при разных температурах экспериментальные точки в координатах $\lg D_{ij} - \lg M$ ложатся на прямые (коэффициент корреляции 0.98), пересекающие зависимости $\lg D_{ij} - \lg M$ в точках, соответствующих ММ и коэффициенту самодиффузии мо-

лекул ЭО, составляющих диффузионную среду (на рис. 7 эти точки отмечены стрелками).

Показатель степени уравнения (1), по значению которого обычно определяют механизм диффузии [9–12], изменяется в достаточно узком интервале 0.9 ± 0.06 . Важно, что он не зависит от температуры, в отличие от показателя b , рассчитанного по данным самодиффузии [1]. Это означает, что множитель M^{-b} в уравнении (1) действительно структурная характеристика диффундирующих незацепленных молекул, мономерный коэффициент трения которых определяется величиной D_0 .

Множитель D_0 мы экспериментально определяли как предельный коэффициент диффузии ЭО-2. Зависимости D_0 от ММ молекул ЭО, образующих диффузионную среду M_{cp} , представлены на рис. 8. Для сравнения там же приведены аналогичные зависимости коэффициентов диффузии дибутилфталата в полигидроксиэфиры и их олигомеры [13–15]. Видно, что по мере увеличения M_{cp} мономерный коэффициент диффузии уменьшается, асимптотически приближаясь к некоторому постоянному значению $D_{0\infty} \equiv D_0$ при $M_{cp} \rightarrow \infty$. Такой тип зависимости $D_0 - M_{cp}$ наблюдается при всех температурах и для любого другого диффузанта [13, 14]. Специфика каждого диффузанта, как отмечалось ранее [15], проявляется в критическом значении M_{cp} , начиная с которого D_0 в пределах погрешности измерений перестает зависеть от M_{cp} . Так, для ЭО-2 – $M_{cp}^{кр} \approx 1 \times 10^4$, для

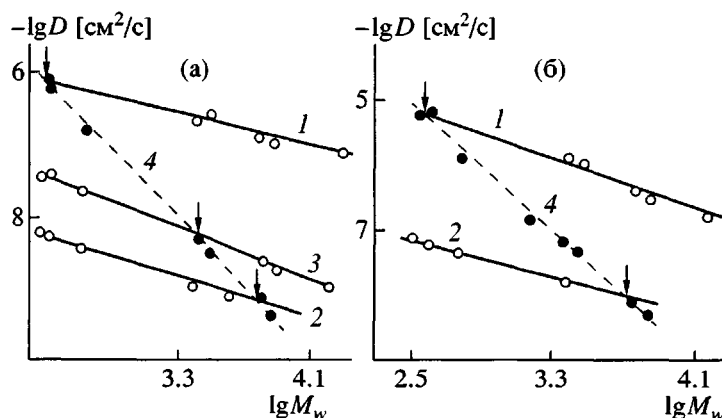


Рис. 7. Зависимость предельных коэффициентов взаимодиффузии (1–3) и самодиффузии (4) от молекулярной массы ЭО. $T = 393$ (а) и 473 К (б). Стрелками отмечены коэффициенты самодиффузии и ММ олигомеров, образующих диффузионные среды.

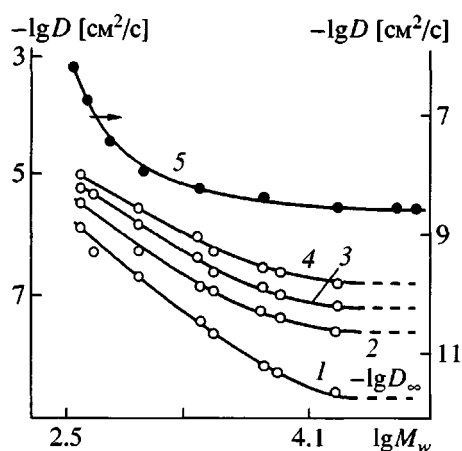


Рис. 8. Зависимость коэффициентов диффузии ЭО-2 (1–4) и дибутилфталат (5) в эпоксидные олигомеры от ММ олигомера-среды. $T = 393$ (1), 433 (2), 473 (3), 493 (4) и 343 К (5).

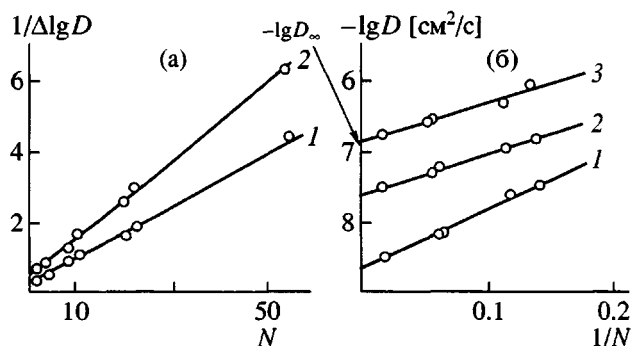


Рис. 9. Зависимость коэффициентов диффузии ЭО-2 в эпоксидные олигомеры от степени их полимеризации в координатах уравнений (3) (а) и (2) (б). $\Delta \lg D = \lg D_0 - \lg D_{0\infty}$. $T = 393$ (1), 433 (2) и 473 К (3).

дибутилфталата – $M_{\text{ф}}^{\text{кр}} \approx 7 \times 10^3$, для циклогексана $M_{\text{ф}}^{\text{кр}} \approx 6 \times 10^3$.

Экспериментальные зависимости D_0 – $M_{\text{ф}}$ при степенях полимеризации эпоксидного олигомера $N > 5$ удовлетворительно описываются эмпирическим уравнением

$$\lg D_0 = \lg D_{0\infty} + \frac{k}{N}, \quad (2)$$

где k – постоянная (рис. 9). Эти зависимости были использованы нами при определении $D_{0\infty}$ (рис. 9б).

Во всем диапазоне изменения степеней полимеризации ($1 \leq N \leq \infty$) зависимости D_0 – $M_{\text{ф}}$ описываются выражением [15]

$$\left(\lg \frac{D_0}{D_{0\infty}} \right)^{-1} = \frac{2.3 f_{\infty}}{B} + \frac{f_{\infty}^2}{Ba} N \quad (3)$$

(f_{∞} – доля свободного объема ЭО при $M \rightarrow \infty$; B – постоянная, близкая к единице; a – постоянная, связанная с локальным свободным объемом звеньев и концевых групп макромолекул) (рис. 9а). Заметим, что коэффициент термического расширения свободного объема полигидроксиэфиров, рассчитанный в предположении $B \approx 1$ по отрезкам (f_{∞}/B), отсекаемым прямыми на оси ординат (рис. 9а) при различных температурах, равен $(5 \pm 0.1) \times 10^{-4}$ и близок к стандартному значению 4.8×10^{-4} [16].

Таким образом, представленный экспериментальный материал убедительно показывает, что мономерный коэффициент диффузии (трения) D_0 зависит от ММ диффузионной среды. Очевидно, что этот эффект следует учитывать при интерпретации зависимости коэффициента самодиффузии от ММ. Поэтому можно утверждать, что уравнение (1) справедливо при анализе трансляционной подвижности незацепленных макромолекул только в случае, когда изменяется ММ диффундирующих молекул, а ММ макромолекул, образующих диффузионную среду, неизменна. При описании самодиффузии в расплавах олигомеров оно должно быть записано в виде

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

учитывающем вклад в коэффициент диффузии мономера, вносимый концевыми группами, концентрация которых непрерывно изменяется при переходе от одного полимергомолога к другому. Вероятно, в этом случае можно считать, что для незацепленных молекул $b \approx 1$. Заметим, что ранее о необходимости учета этого эффекта для расплавов полиолефинов речь шла в работах [17, 18].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чалых А.Е., Шмалий О.Н., Чертков В.Г. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 10. С. 1736.
2. Гарифуллин Р.Р., Фаррахов А.Г., Хозин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 128.

3. Герасимов И.Г., Нечитайло Л.Г., Багот А.Е., Зайцев Ю.С. // Укр. хим. журн. 1989. Т. 55. № 10. С. 1093.
4. Королев Г.В., Березин М.П. Кинетические проявления ассоциативной структуры жидких олигомеров. Препринт ИХФ РАН. 1994. С. 55.
5. Чалых А.Е., Загайтов А.И., Коротченко Д.И. Оптический автоматический диффузиометр. Препринт ИФХ РАН. 1996. Вып. 3. С. 64.
6. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд-во Казанского гос. ун-та, 1987.
7. Чалых А.Е., Шмалый О.Н., Авгонов А. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 39. № 8. С. 1445.
8. Красовский А.Н., Давыдов Е.В., Баранов В.Г. // Композиционные полимерные материалы. 1990. № 46. С. 30.
9. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
10. Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1998.
11. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992.
12. Хохлов А.Р., Кучанов С.И. Лекции по физической химии полимеров. М.: Мир, 2000.
13. Ненахов С.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1977.
14. Чалых А.Е., Ненахов С.А., Архангельский В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 7. С. 521.
15. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
16. Van Krevelen D.W. Properties of Polymers Correlation with Chemical Structure Amsterdam: Elsevier, 1972.
17. Fleischer G. // Polym. Bull. 1984. N 11. P. 75.
18. Appel M., Fleischer G. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 20. P. 5520.

Interdiffusion in Epoxide Oligomers

A. E. Chalykh, O. N. Shmalii, and A. E. Bukhteev

*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—The interdiffusion of epoxide oligomers with varying molecular mass was studied by the method of optical interferometry. The concentration and temperature dependences of interdiffusion coefficients were determined, and the apparent activation energies were calculated. The temperature profile of interdiffusion coefficients plotted in the Arrhenius coordinates can be approximated by two linear portions with different apparent activation energies E_I and E_{II} . The first portion corresponds to the temperature range from 353 to 433 K (E_I), while the second portion lies between 455 and 493 K (E_{II}) with E_{II} being E_I . It was shown that, in the region of infinitely diluted solutions, relationships between the limiting interdiffusion coefficients and the molecular masses of diffusing molecules can be interpreted within the framework of generally accepted theories treating the translational mobility of unentangled macromolecules in melts. It was demonstrated that the monomer friction coefficient depends on the molecular mass of the diffusion medium.