

УДК 541.64:532.7

О РАСТВОРИМОСТИ И ДИФФУЗИИ ТВЕРДЫХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПОЛИМЕРАХ

Б. С. Гришин, И. А. Туморский, Е. Э. Потапов

Разработан метод определения значений коэффициентов диффузии D и равновесной растворимости C_0 твердых низкомолекулярных веществ (НМВ) в полимерах. Метод основан на изучении концентрационной зависимости скорости растворения сферических частиц твердых НМВ в полимерах. Определены температурные зависимости скорости растворения ряда твердых НМВ в полибутадиене и полизопрене. Показано, что дисперсность, D и C_0 труднорастворимых порошкообразных вулканизующих агентов оказывает влияние на формирование вулканизационных структур в среде полимера с их участием.

Характер взаимодействия реакционноспособных НМВ (компоненты вулканизующей группы, стабилизаторы, модификаторы) с полимером и между собой зависит от их растворимости и подвижности в среде полимера. Количественная оценка процессов растворения и диффузии твердых НМВ в полимерах и установление соотношения скорости этих процессов со скоростью химических реакций позволит глубже понять механизмы сложных твердофазных реакций в полимерах.

Процесс диффузионного перемещения молекул НМВ в среде полимера в высокой степени чувствителен к его структуре, поэтому данные о скорости поступательной диффузии молекул НМВ в полимере могут характеризовать его структурные свойства.

Наиболее надежные результаты по значениям коэффициентов диффузии D и C_0 твердых НМВ в полимерах дает метод меченых атомов. Однако методическая сложность, которая усугубляется необходимостью предварительного синтеза веществ, содержащих в своем составе атомы радиоизотопов, ограничивает возможность применения этого метода для определения диффузии и растворимости порошкообразных веществ в полимерах.

В настоящей работе приведены результаты изучения кинетики растворения твердых НМВ в полимерах, а также определения D и C_0 твердых НМВ в полимерах методом, основанным на измерении скорости уменьшения размера сферических гранул НМВ в полимере.

Экспериментальная часть

Применяемые в работе каучуки очищали экстракцией горячим ацетоном, НМВ — перекристаллизацией. Свидетельством чистоты используемых веществ являлось хорошее совпадение температуры плавления $T_{пл}$ со значениями, известными из литературных данных.

Из порошкообразных НМВ методом гранулирования из расплава получали сферические гранулы размером 0,02–0,08 см. Путем взвешивания и измерения размеров под микроскопом отбирали гранулы правильной сферической формы. Сферическую гранулу НМВ помещали между двумя цилиндрическими пластинами из каучука и вставляли в цилиндрическую обойму. Запрессовку образца в обойму производили непосредственно в диффузионной кассете. Данная методика приготовления образца для измерений обеспечивает полноту контакта гранулы НМВ с каучуком.

Кассету, содержащую образец, помещали в жидкостный термостат, смонтированный на предметном столике микроскопа. Температуру в образце определяли термопарой, горячий спай которой находился в образце. Диаметр гранулы измеряли по окулярной шкале микроскопа. Измерения проводили сразу же по приготовлению образца. На протяжении всего времени наблюдения гранула НМВ сохраняла свою форму. С целью изучения концентрационной зависимости скорости растворения гранулу НМВ запрессовывали в каучук, в который предварительно вводили определенное количество НМВ (на вальцах или в растворе).

Теория метода. В результате растворения сферической частицы НМВ, находящейся в большом объеме растворителя, будет наблюдаться перемещение ее границы контакта. Скорость этого процесса в общем случае описывается уравнением диффузии. При выводе уравнения, описывающего кинетику растворения сферической частицы, делаются следующие предположения.

1. Диффузия растворяемого вещества является единственным процессом, определяющим скорость растворения.

2. Концентрация растворяемого вещества на поверхности растворяющегося тела постоянна и равна величине C_0 данного НМВ в полимере.

3. Выполняется условие $C_0 \ll \rho$, где ρ – плотность растворяющегося НМВ.

4. Растворение НМВ происходит в квазибесконечной среде, исходная концентрация молекул НМВ в растворе – C_∞ .

5. D НМВ не зависит от концентрации и времени.

При перечисленных выше условиях в диффузионном уравнении массопереноса эффектом перемещения границы контакта можно пренебречь [1, 2]. Массоперенос от стационарной границы сферической частицы радиуса R определяется уравнением Фика

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi R^2 \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_R D \quad (1)$$

При принятых условиях значение градиента концентрации на поверхности растворяющегося тела определяется выражением [2]

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_R = (C_0 - C_\infty) \left\{ \frac{1}{R} + \frac{1}{(\pi D t)^{1/2}} \right\} \quad (2)$$

Если масса сферической частицы $m = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho$, то

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi R^2 \rho \left(\frac{dR}{dt} \right) \quad (3)$$

Из уравнений (1) – (3) следует

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{\rho} (C_0 - C_\infty) \left\{ \frac{1}{R} + \frac{1}{(\pi D t)^{1/2}} \right\} \quad (4)$$

Уравнение (4) является решением поставленной задачи. Решение уравнения (4) в параметрической форме приведено в работе [2]

$$E = e^{-\gamma z} \cdot \left[\cos p \cdot z - \frac{\gamma}{p} \cdot \sin p \cdot z \right] \quad (5)$$

$$x = \frac{e^{-\gamma z}}{p} \cdot \sin p \cdot z,$$

где

$$E = \frac{R}{R_0}, \quad \gamma = \left(\frac{C_0 - C_\infty}{2\pi\rho} \right)^{1/2}, \quad p = (1 - \gamma^2)^{1/2}, \quad z \text{ — параметр}$$

$$x = \left\{ \frac{2 \cdot D \cdot (C_0 - C_\infty)}{\rho \cdot R_0^2} \cdot t \right\}^{1/2}$$

Параметр z увеличивается по мере растворения. При небольшой степени растворения $E > 0,8$ ($z < 0,3$) и при $\gamma < 0,1$ можно с достаточной точностью существенно упростить выражение (5) (в исследуемом интервале температур растворимость порошкообразных НМВ в полимерах, как правило, не превышает 10% [3–6])

$$x = \frac{e^{-\gamma z}}{p} \cdot \sin p \cdot z \sim z \quad (6)$$

Тогда с учетом уравнения (6)

$$t^{1/2} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \cdot \frac{z}{\gamma} \cdot \frac{R_0}{\sqrt{D}} \quad (7)$$

Для $\gamma < 0,1$ зависимость z от γ для определенных значений E можно считать линейной

$$z = a - b\gamma \quad (8)$$

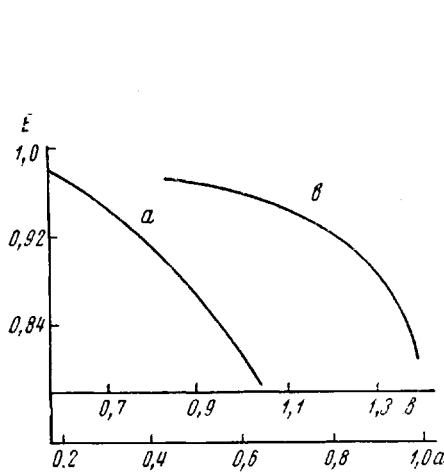


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость коэффициентов a и b от E ($E>0,8$)

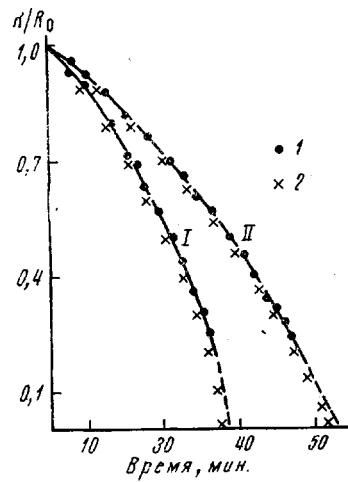


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика растворения серы в НК (светлый креп), 97° (I) и в СКД, 64° (II):
1 – экспериментальные значения, 2 – расчетные

Значения коэффициентов a и b для разных значений E , определенные из уравнения (5), приведены на рис. 1. Таким образом, аналитическая зависимость времени достижения определенной степени растворения (для $E>0,8$) от D , C_0 и R_0 будет выражаться уравнением

$$t^{1/2} = 0,2822 \cdot \frac{R_0}{\sqrt{D}} \cdot \left(\frac{a \cdot \sqrt{2\pi\rho}}{\sqrt{C_0 - C_\infty}} - b \right) \quad (9)$$

Расхождение в определении t по уравнениям (5) и (9) составляет менее 5%.

Сравнение теории с экспериментальными данными. Перед тем, как сравнивать теоретическую (уравнение (9)) скорость с экспериментальной скоростью растворения гранул НМВ в полимерах, рассмотрим, будут ли соблюдаться принятые выше предположения для случая растворения сферических гранул НМВ в полимерах.

Процесс растворения частицы НМВ в полимере можно разделить на две стадии: стадию сольватации средой молекул НМВ и диффузионного перемещения сольвированных молекул НМВ в объем полимера. Нелинейная зависимость скорости растворения $t_{0,9}$ гранул НМВ в полимере от времени (рис. 2), а также прямая пропорциональная зависимость скорости растворения от квадрата исходного размера гранул НМВ (рис. 3) свидетельствуют о диффузионном механизме растворения гранул НМВ в полимере. Таким образом, лимитирующей стадией процесса растворения гранулы НМВ в полимере является диффузия молекул НМВ в объем полимера. Предположение об образовании вблизи границы растворяющегося тела слоя с равновесной концентрацией НМВ физически оправдано, поскольку сольватация молекул НМВ средой, как было показано выше, протекает быстрее, чем диффузия сольвированных молекул в объеме полимера.

Условие квазибесконечности применительно к нашему эксперименту означает, что при данной скорости процесса за время наблюдения диффундирующее вещество не достигнет границ диффузионной установки. Предварительный приближенный расчет условия квазибесконечности по формуле $D \sim x^2/2t$, где $D=10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$, радиус гранулы $-0,03 \text{ см}$, диаметр обоймы $-0,4 \text{ см}$, показывает, что при времени наблюдения 3–4 часа и при указанном размере обоймы установка имеет квазибесконечную протяженность.

Концентрационной зависимостью D при изменении концентрации в

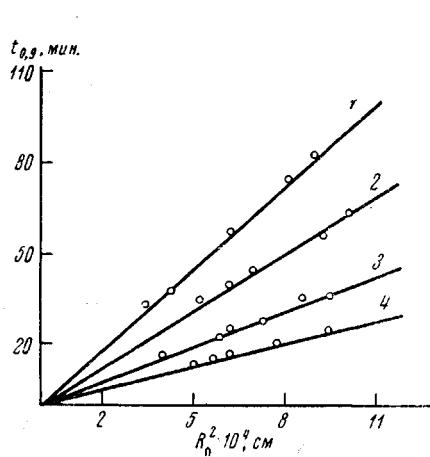


Рис. 3

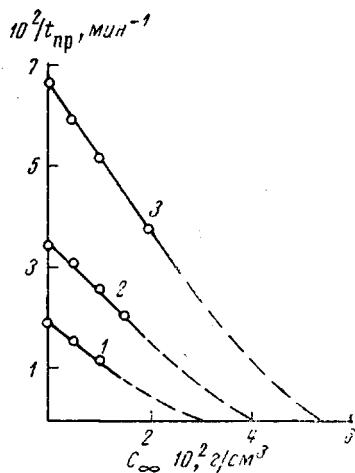


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости растворения серы в СКД от исходного размера гранулы при 58 (1), 65 (2), 75 (3), 82° (4)

Рис. 4. Концентрационная зависимость скорости растворения серы в СКД при 61 (1), 72 (2) и 84° (3)

столь незначительном интервале ($C_0 < 10\%$) можно пренебречь и считать, что D молекул НМВ в полимерах не зависит от концентрации.

Сопоставление экспериментальной скорости растворения сферической гранулы серы в натуральном каучуке (НК) (светлый креп) с теоретической, определенной по уравнению (9) (значения D и C_0 серы в НК взяты из работ [3–6]), указывает на хорошее соответствие экспериментальной и теоретических кривых (рис. 2). Таким образом, уравнение (9) удовлетворительно описывает кинетику растворения сферических гранул НМВ в полимерах. Пользуясь этим уравнением, из данных по кинетике растворения гранул НМВ в полимерах можно определять D по известному значению C_0 или C_0 по известному значению D . Скорость растворения гранул НМВ в полимере обратно пропорциональна квадрату исходного размера гранулы (рис. 3). Для сопоставления данных по скорости растворения гранул НМВ из разного размера R_0 и для разных НМВ в разных полимерах можно пользоваться временем достижения определенной степени растворения для гранул НМВ приведенного размера $t_{R_0 \text{пп}}$

$$t_{R_0 \text{пп}} = \frac{t_{R_0} \cdot R_0^2}{R_0^2} \quad (10)$$

Согласно уравнению (9), скорость растворения зависит от разности ($C_0 - C_\infty$). Предварительное введение НМВ в полимер приводит к изменению значения ($C_0 - C_\infty$) и к изменению скорости растворения. Концентрационная зависимость скорости растворения серы в цис-полибутадиене (СКД) при разных температурах приведена на рис. 4. Экстраполяцией кривой концентрационной зависимости на ось концентраций можно определить значение C_0 . Однако из-за криволинейного характера концентрационной зависимости скорости растворения НМВ в полимере для точного проведения экстраполяции надо определять скорость растворения при разных значениях C_∞ (минимум четыре значения). Проще и точнее из данных по концентрационной зависимости начальной скорости растворения ($E > 0,8$) расчетным путем определять D и C_0 . Для этого нужно провести измерения скорости растворения при двух значениях C_∞ (одно из которых $C_\infty = 0$) и поль-

зусь уравнением (9) для заданных и определенных значений C_∞ , R_0 , a , b и t рассчитать D и C_0 .

Определенные таким образом значения D и C_0 серы в СКД при разных температурах приведены на рис. 5. Энергия активации диффузии серы в СКД равна 5,50 ккал/моль, теплота растворения серы в СКД – 5,60 ккал/моль.

Температурная зависимость скорости растворения твердых НМВ в полимерах. На рис. 6 приведены данные по температурной зависимости скорости растворения гранул из различных НМВ в полимерах. Скорость растворения твердых НМВ зависит от природы НМВ и полимера. При переходе от одних пар НМВ – полимер к другим скорость растворения может изменяться на несколько десятичных порядков. С увеличением температуры скорость растворения твердых НМВ в полимерах возрастает. Для исследованного температурного интервала зависимость логарифма скорости растворения от обратной температуры выражается прямой линией, наклон которой позволяет определить значение кажущейся энергии растворения твердых НМВ в полимерах.

Значения кажущейся энергии растворения в СКД серы, дифенилгуанидина (ДФГ), ди-(2-бензтиазолил)дисульфида, циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамида (сульфенамид) составляют 12,3, 16,4, 18,3, 21,9 ккал/моль соответственно. Кажущаяся энергия растворения серы в СКИ-3 составляет 14,65 ккал/моль.

Определение времени полного растворения в полимере частиц твердых НМВ определенной степени дисперсности. При приготовлении резиновой смеси порошкообразные ингредиенты диспергируются в каучуке. Затем резиновая смесь вулканизуется при повышенной температуре. Представляется интересным определить, может ли процесс растворения порошкообразных ингредиентов в полимере лимитировать вулканизацию резиновой смеси. Для этого надо сопоставить время полного растворения частиц НМВ, диспергированных в полимере, с временем начала гелеобразования в полимере. Время, необходимое для полного растворения сферических частиц НМВ в полимере, определяется из уравнения (5) при

$$x = \exp[-\gamma(1-\gamma^2)^{-1/2} \cos^{-1} \gamma] \quad (11)$$

Нетрудно показать, что x очень мало изменяется с γ , так при изменении γ в два раза x изменяется всего на 3%. Поэтому с достаточной точностью из уравнения (5) можно определить время полного растворения частиц НМВ в полимере ($t_{R=0}$) при $x=0,91$ ($\gamma=0,1$)

$$t_{R=0} = \frac{(0,91 \cdot R_0)^2 \cdot \rho}{2 \cdot D \cdot C_0} \quad (12)$$

Время, необходимое для полного растворения гранулы серы в НК и СКД (рис. 3), определенное по уравнению (12), практически совпадает с экспериментально найденным $t_{R=0}$. Примем, что частицы серы, диспергированные в массе СКД, имеют сферическую форму со средней степенью дисперсности, определяемой диаметром частицы серы 0,2 мм. Согласно уравнению (12), при 130° частица серы указанного размера полностью растворится в СКД за 2,8 мин. Пользуясь температурной зависимостью скорости растворения альтакса и дифенилгидразила (ДФГ) в СКД и учитывая, что время полного растворения частиц НМВ в равной степени определяется D и C_0 , можно определить D НМВ в СКД при 130°, приняв $C_0=10\%$ (по уравнению (9)). Для найденных таким образом значений D и C_0 время полного растворения частиц ($R_0=0,01$ см) альтакса и ДФГ в СКД равно 11,40 и 4,60 мин. соответственно.

Приведенный оценочный расчет показывает, что время полного растворения частиц серы, альтакса и ДФГ указанной дисперсности в СКД достаточно велико и соизмеримо или превосходит (для альтакса) время начала

Рис. 5. Температурная зависимость D (1) и C_0 (2) серы в СКД

Рис. 6. Температурная зависимость скорости растворения альтакса (1), ДФГ (2), серы (3), сантокюра (4) в СКД и серы в СКИ-3 (5)

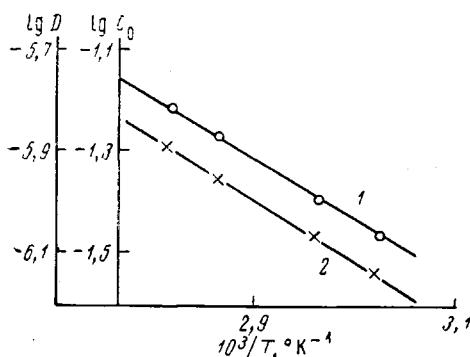


Рис. 5

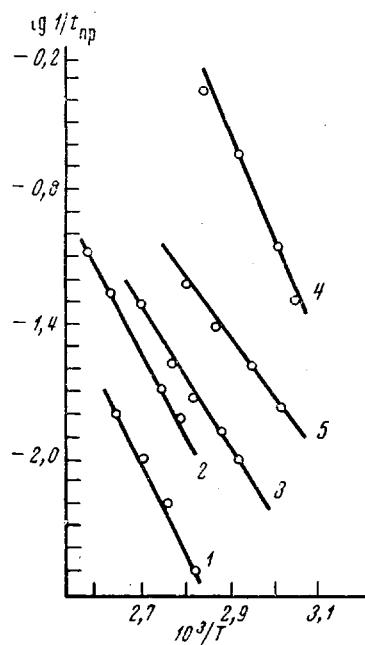


Рис. 6

телеобразования при вулканизации полимера с использованием указанных веществ.

Низкая объемная концентрация ускорителей в серных вулканизующих системах, а также низкая скорость растворения частиц ускорителей в полимере приводит к образованию в объеме полимера локальных микрообластей с повышенной концентрацией ускорителя. По-видимому, первичные акты взаимодействия компонентов вулканизующей группы друг с другом и с полимером протекают с большой скоростью в этих микрообластях, что, в свою очередь, может привести к неоднородному распределению поперечных связей по объему полимера. Это обстоятельство необходимо принимать во внимание при изучении механизма действия ускорителей.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
25 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Фукс, Сб. Итоги науки, Физматгиз, вып. 1, 1968.
2. P. S. Epstein, M. S. Plesset, J. Chem. Phys., 18, 1505, 1950.
3. С. Бреслер, В. Прядилова, З. Хайнман, Ж. техн. физики, 24, 852, 1954.
4. J. Auerbach, S. D. Gehman, Analyt. Chem., 26, 685, 1954.
5. C. I. Amegongen, Ruber Chem. and Technol., 37, 1065, 1964.
6. A. R. Kemp, F. S. Malm, C. G. Winspear, B. Stikatelli, Industr. and Engng Chem., 32, 1075, 1940.