

УДК 541.64:547.914

ВЛИЯНИЕ ФАКТОРОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ОБЪЕМНОЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИНГРЕДИЕНТОВ В ЭЛАСТОМЕРАХ

Донцов А. А., Тарасова Г. И., Лапшова А. А.

Показано, что в смесях бутадиен- α -метилстирольного каучука с типичными ингредиентами резиновых смесей и их вулканизатах под действием факторов окружающей среды происходит обратимое перемещение ингредиентов либо в глубинную часть образца, либо к поверхности. Высказаны предположения о движущих силах наблюдаемых явлений и обсуждена роль капиллярного давления и вязкоупругого сопротивления каучуковой матрицы в наблюдаемых процессах миграции.

Миграция ингредиентов на поверхность — «выцветание» часто приводит к ухудшению характеристик резиновых изделий, например, существенно снижаются адгезионные свойства поверхности [1], возможна разгерметизация систем, включающих уплотнительные резиновые элементы [2] и т. д.

Обычно выцветание связывают с ограниченной растворимостью низкомолекулярных добавок в каучуках [3, 4] и с выделением на поверхность избыточного по сравнению с предельной растворимостью количества ингредиента. Однако наш опыт анализа резин свидетельствует о том, что указанное явление происходит и при концентрациях ингредиентов, не превышающих пределы их растворимости в каучуке. Поэтому представляется необходимым более детально изучить закономерности перераспределения наиболее распространенных ингредиентов (стабилизаторов, вулканизующих агентов и ускорителей вулканизации) под влиянием таких факторов окружающей среды, как влага воздуха, пары различных растворителей и т. д. Это позволяет не только выявить закономерности процесса, но и решить практические вопросы, связанные с хранением и переработкой резиновых смесей.

Основными объектами исследования служили смеси бутадиен- α -метилстирольного каучука СКМС-10 (заправлен фенил- β -нафтиламином) с тетраметилтиуродимисульфидом (ТМТД), содержание которого варьировали от 0,4 до 4,0 вес.ч., и «слабые» вулканизаты, полученные нагреванием эти смесей в прессе в течение 30 мин при 150°.

Для получения надежной информации о распределении ингредиентов применен метод послойного анализа образцов в сочетании с физико-химическими методами микроанализа [5]. Для проведения анализа цилиндрические образцы эластомера диаметром 10 мм, высотой 7–8 мм препарировали на слои толщиной 0,2–0,5 мм в специальном устройстве. Препарированные слои экстрагировали ацетоном, а экстрагируемые компоненты резин определяли методом тонкослойной хроматографии или высокоэффективной жидкостной хроматографии. Относительная ошибка определения ингредиентов не превышала 2–3%. Сопоставление количеств ингредиентов по слоям позволяет составить диаграмму их распределения в объеме испытуемого образца, а повторение испытания для той же самой смеси или ее вулканизата после тех или иных внешних воздействий — выявить направление и интенсивность процесса перераспределения ингредиентов.

На рис. 1 представлено перераспределение ТМТД в смеси СКМС-10 — ТМТД после 30 сут хранения при 20°. Если для свежеприготовленной смеси характерно равномерное распределение ТМТД, то после хранения происходит его локализация в глубинных слоях образца. Хранение в идентичных условиях вулканизатов этой смеси, характеризующихся редкой сеткой ($1/M_c = 3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/см³), также приводит к концентрированию ТМТД в глубинных слоях образца. Одновременно с этим в образце увеличивается содержание влаги. Кривые ее распределения являются зеркальным отражением кривых распределения ТМТД, что позволяет сде-

лать предположение о наличии связи между процессом поглощения влаги из воздуха окружающей среды и перераспределением ТМТД в образце.

Для подтверждения высказанного предположения изучили распределение ТМТД при хранении смесей на основе подсущенного и увлажненного каучука и их вулканизатов.

Каучук подсушивали, выдерживая его в виде тонкой шкурки при 50°, а увлажняли в эксикаторе в парах воды при 20—25° в течение 5 сут. Смеси и вулканизаты готовили обычным образом.

При хранении смесей из подсущенного каучука наблюдали более интенсивное поглощение влаги и концентрирование ТМТД в глубинных

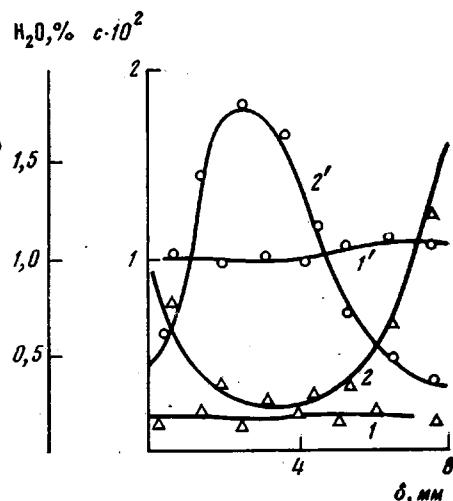


Рис. 1

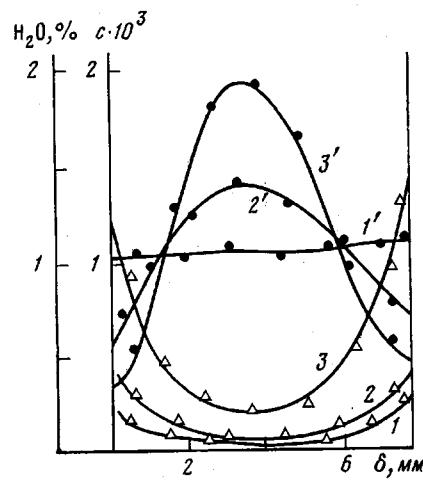


Рис. 2

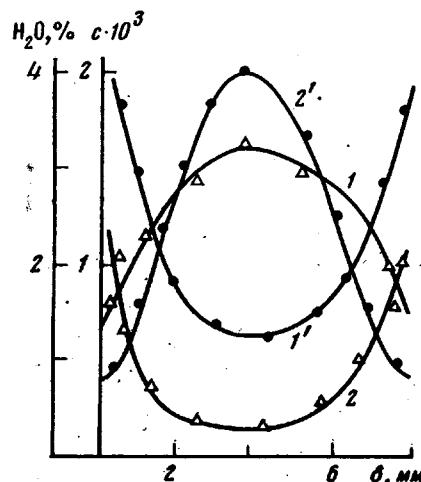


Рис. 3

слоях образца (рис. 2). В смесях из увлажненного каучука (рис. 3) при испарении влаги вначале наблюдали перемещение ТМТД в приповерхностные слои образца. Затем характер распределения ТМТД изменялся и происходила локализация его в глубинных слоях образца, при этом кривая распределения влаги приобретала вид, характерный для смесей на основе подсущенного каучука. Аналогичное по характеру перераспределение наблюдалось и в вулканизатах этих смесей. Если свежеприготовленную смесь каучука с ТМТД изолировать от атмосферной влаги путем нанесения защитной пленки парафина или воска, то перераспределения ингредиента не происходит в течение всего срока хранения (30 сут). После удаления защитных пленок с поверхности образца сразу начинается перераспределение ТМТД.

Рис. 1. Распределение влаги (1, 2) и концентрации с ТМТД (1', 2') по толщине образца δ в резиновой смеси до хранения (1, 1') и после хранения в комнатных условиях в течение 30 сут (2, 2'). Здесь и далее концентрация с выражена в г вещества / г образца

Рис. 2. Распределение ТМТД (1'-3') и влаги (1-3) по толщине образца для резиновой смеси на основе подсущенного каучука до (1, 1') и после хранения в течение 8 (2, 2') и 12 сут (3, 3')

Рис. 3. Распределение ТМТД (1', 2') и влаги (1, 2) по толщине образца в резиновой смеси на основе увлажненного каучука до (1, 1') и после хранения в течение 12 сут (2, 2')

Точно так же задерживает перераспределение ингредиентов понижение температуры окружающей среды (до -5°) или хранение анализируемых образцов в вакууме ($1,3 \cdot 10^{-3}$ МПа). Однако повышение температуры до комнатной, а давления до нормального, так же как и снятие защитных пленок, приводит к перераспределению ингредиентов в глубинные слои образца. При выдержке образцов при температуре $20-25^\circ$ и нормальном атмосферном давлении в парах спирта и ацетона также происходит локализация ТМТД в глубинных слоях образца. В образцах, выдержанных в парах гексана при испарении его из объема, вначале наблюдали перемещение ТМТД к поверхности, тогда как длительное хранение высущенного образца (10 сут) при нормальных условиях приводило к его локализации в объеме образца.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в резиновых смесях и «слабых» вулканизатах возможно перемещение ингредиентов в различных направлениях. Перераспределение ингредиентов в глубинные слои образца (внутрь) в дальнейшем будем называть процессом I, а в приповерхностные слои процессом II.

Обратимый характер перераспределения ингредиентов в изучаемых смесях и «слабых» вулканизатах наблюдали при хранении в условиях изменяющегося давления воздуха от 0,1 до 0,5 МПа. Если образец хранить под давлением 0,4—0,5 МПа, то сразу после понижения давления до нормального распределение ингредиентов описывается процессом II, хранение при нормальных условиях уже через 10 сут приводит к протеканию процесса I. Если образец вновь выдержать под давлением, то сразу же после снятия давления вновь происходит распределение, характерное для процесса II. Обратимость процессов I и II сохраняется в течение трехкратного повторения этой процедуры. При интенсивном протекании процесса II происходит миграция ингредиентов не только в приповерхностные слои образца, но и на поверхность. По-видимому, выцветание ингредиентов на поверхность есть результат интенсивно протекающего процесса II.

Установленные выше закономерности имеют достаточно общий характер. Действительно, они были отмечены и в смесях бутадиен- α -метилстирольного каучука, содержащих диметилдитиокарбамат цинка (ДТКЦ) и фенил- β -нафтиламин. При этом следует подчеркнуть, что концентрация ТМТД и фенил- β -нафтиламина была близка, а концентрация ДТКЦ существенно выше, чем их предельная растворимость в каучуке. Так, локализацию ДТКЦ в объеме образца, т. е. процесс I, наблюдали даже в том случае, когда его содержание в 20 раз превышало пределы его растворимости в каучуке.

Как подтверждение возможности миграции в объеме эластомера нерастворимых ингредиентов можно рассматривать опыты по перераспределению в слабосшитом вулканизате частиц оксида цинка (рис. 4). Для этого на поверхность вулканизата бутадиен- α -метилстирольного каучука с ТМТД без оксида цинка нанесли слой пасты цинк — нафт (оксид цинка, диспергированный в дибутилфталате). Образец поджимали в струбцине и хранили 40 сут при 50° . Содержание оксида цинка в тонких слоях образца определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Наблюдаемые зависимости трудно оценить, исходя из представлений о молекулярной диффузии в каучуковой матрице. Этому противоречат: протекание процессов, вызывающих в образце концентрирование одного и того же низкомолекулярного вещества либо в объеме, либо в приповерхностных слоях; связь процессов перераспределения низкомолекулярных веществ с процессами абсорбции и десорбции влаги; перемещение в полимерной матрице веществ при их содержании, превышающем пределы растворимости, а также нерастворимых в каучуке частиц (оксида цинка, ДТКЦ).

Существующие представления о структуре аморфных полимеров [6, 7] и характере взаимодействия каучуков с водой [8, 9] свидетельствуют о том, что в каучуке можно выделить более уплотненные и более разрыхленные участки структуры и предположить, что разрыхленные участки структуры локализованы по границам более уплотненных (волок-

нистых) в виде «трещин» или «каналов» и могут рассматриваться как микрокапилляры. Если ингредиенты в виде частиц коллоидного размера находятся в таком капилляре, то абсорбирующаяся влага концентрируется вблизи них, а возникающее капиллярное давление создает усилие перемещения частицы по капилляру. В рассматриваемой системе стенки капилляра неполярны, а влага смачивает поверхность частиц полярного ингредиента и не смачивает стенки капилляра, образуя мениск, выпуклый к поверхности стенок, поэтому капиллярное давление создает силу, вынуждающую частицу к движению в глубь образца.

Сформулированное положение позволяет объяснить экспериментально наблюдаемую тенденцию к концентрированию полярных ингредиентов в глубинных слоях образца (процесс I). Противоположное перемещение

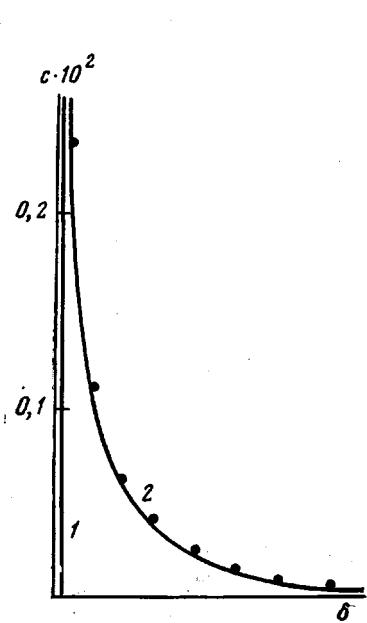


Рис. 4

Рис. 4. Распределение концентрации оксида цинка (выраженной в г ZnO/г образца) по толщине образца: 1 – исходное, 2 – после выдержки (условия описаны в тексте)

Рис. 5. Сопоставление экспериментального (точки) и расчетного (кривые) распределений концентрации ТМТД в сечениях A–A (а) и B–B (б) и слабых вулканизатов в зависимости от длительности хранения при комнатных условиях

ингредиентов в виде частиц коллоидного размера (процесс II) обуславливается в данной системе «выталкивающим» действием выходящего из образца растворителя.

Силой, противодействующей перемещению частиц полярных ингредиентов, является вязкоупругое сопротивление высокоэластичной среды. Перемещение частиц ингредиентов произойдет, если движущая сила превысит силу вязкоупругого противодействия. Принимая, что капиллярное давление в данных условиях для данной резиновой смеси является величиной приблизительно постоянной, можно ожидать, что перемещение ингредиентов при хранении должно определяться вязкоупругими свойствами среды. Для описания вязкого течения каучука при малых деформациях сдвига предложено [10] уравнение вида

$$\eta = \eta_\infty - (\eta_0 - \eta_\infty) e^{-t/\tau},$$

где η_0 , η_∞ , τ – константы, t – время.

Определив время установления равновесия и заменив значения η на соответствующие значения концентраций с распределением низкомоле-

кулярного вещества, можно получить кинетические кривые процесса локализации ТМТД в объеме образца в сечениях $A-A$ (по центру образца) и $B-B$ (приповерхностный слой). При этом изменение концентрации c в сечениях $A-A$ и $B-B$ описывалось соответственно формулами

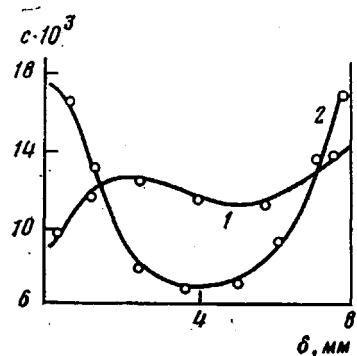
$$c = c_1 - (c_1 - c_0) e^{-t/\tau}$$

$$c = c_1 + (c_1 - c_0) e^{-t/\tau}$$

Видно, что экспериментальные точки и расчетные кривые, полученные по записанным выше формулам, хорошо согласуются между собой, и, следовательно, перемещение ингредиентов в объеме каучука действительно может быть связано с его вязкоупругими свойствами (рис. 5).

С этим выводом согласуется наблюдаемое нами уменьшение скорости перемещения ингредиентов при увеличении модуля упругости среды. Так, при переходе от смесей к слабым вулканизатам τ возрастило от 3 до 12 сут, а при увеличении густоты сетки процесс замедлялся еще более

Рис. 6. Распределение концентрации ДТКЦ в вулканизатах, содержащих стеариновую кислоту, до хранения (1) и после хранения в течение 90 сут при комнатных условиях (2)



резко. Например, в вулканизатах с ТМТД и оксидом цинка ($1/M_c = 1.6 \cdot 10^{-4}$ моль/см³) распределение ДТКЦ, описываемое процессом I, при 20–25° и нормальном давлении не достигалось в течение 30 сут.

Термостатирование вулканизационных образцов при 100° в течение 10 сут существенно повышает подвижность ДТКЦ вследствие его десорбции с поверхности оксида цинка, причем его распределение после охлаждения образца характеризуется процессом I. Такое же инициирующее действие на вулканизат оказывает введение в систему стеариновой кислоты. В этом случае отмечалось перераспределение ДТКЦ при хранении образцов в нормальных условиях (процесс II) (рис. 6). Этому способствует то обстоятельство, что образовавшийся при вулканизации стеарат цинка, выполняющий в данном случае функцию ПАВ, вызывает появление в системе подвижных частиц коллоидного размера, причем в ядре мицелл, вероятно, входит ДТКЦ [11]. Распределение последнего в такой системе совпадает со случаем перемещения низкомолекулярных веществ в увлажненном каучуке (рис. 3, кривая 1). При длительной выдержке вулканизатов (10 сут) при 100° мицеллы, очевидно, разрушаются и происходит обычный для данной системы процесс I. Поэтому можно полагать, что при вулканизации капилляры не разрушаются, а наоборот, фиксируются в результате неодинаковой вулканизации в уплотненных и разрыхленных участках структуры эластомера.

Полученные зависимости в дальнейшем могут служить основой для выбора оптимальных условий хранения и переработки резиновых смесей, регулирования параметров этих процессов для получения резин с минимальным разбросом показателей и наибольшей работоспособностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ангерт Л. Г., Медведева А. М., Ефремов Л. Н., Маврина Р. М., Деркачева Е. С. Производство шин, РТИ и АТИ, 1980, № 4, с. 22.
2. Дегтеев Т. Г., Грановская И. М., Гудкова В. М., Донцов А. А. Каучук и резина, 1979, № 4, с. 26.

3. Кузьминский А. С., Фельдштейн Л. С., Рейтлингер С. А. Тр. Н.-и. ин-та резиновой пром-сти. М.: 1960, № 6, с. 84.
4. Kempermann T. H., Emolzer K. D. Rubber News, 1975, v. 14, № 6, p. 36.
5. Тарасова Г. И., Лапшова А. А., Когова И. П., Кабетова Р. И. Производство шин, РТИ и АТИ, 1980, № 4, с. 36.
6. Козлов П. В., Тимофеева В. Г., Каргин В. А. Докл. АН СССР, 1963, т. 148, № 4, с. 886.
7. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1610.
8. Briggs G. J., Edwards D. C., Storey E. B. Rubber Chem. and Technol., 1963, v. 36, № 3, p. 621.
9. Harrington R. Rubber Age, 1959, v. 84, № 5, p. 798.
10. Бартенев Г. М., Глухаткина Л. Г. Механика полимеров, 1969, № 6, с. 970.
11. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978, с. 226.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
24.V.1981

**INFLUENCE OF THE AMBIENT MEDIUM FACTORS
ON THE VOLUME REDISTRIBUTION OF INGREDIENTS
IN ELASTOMERS**

Dontsov A. A., Tarasova G. I., Lapshova A. A.

S u m m a r y

It has been shown that in blends of butadiene- α -methylstyrene rubber with typical ingredients of rubber blends and their vulcanizates under the action of factors of ambient medium the reversible movement of ingredients takes place directed in the depth of the sample or to the surface. The assumptions about the driving forces of observed phenomena are made, and the role of capillary pressure and viscoelastic resistance of rubber matrix in observed migration processes is discussed.