

УДК 541.64:546.212

**СОРБЦИЯ И НАБУХАНИЕ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНДИЕНОВОГО
ЭЛАСТОМЕРА В ВОДЕ И ВЛАЖНЫХ СРЕДАХ**

Чалых А. Е., Донцов А. А., Петрова Т. Ф.,
Лапцова А. А.

Методами сорбции, интерференции, спектров мутности изучено водопоглощение этилен-пропилендиеновым эластомером СКЭПТ-40 и его композициями с ускорителями вулканизации. Установлено отсутствие сорбционного равновесия в области высокой активности паров ($p/p_s \geq 0,9$) и при набухании в воде. Процесс непрерывной сорбции сопровождается изменением фазового состояния системы полимер – примесь – вода. По кинетическим кривым сорбции воды, изменения мутности и кинетике фазового распада определены коэффициенты диффузии, характеризующие процесс влагопоглощения и диффузионной коалесценции частиц дисперсной фазы водного раствора в эластомерной матрице.

Для целого ряда эластомеров и материалов на их основе установлено, что при взаимодействии со средами высокой влажности ($p/p_s \geq 0,9$) и при контактировании с водой наблюдается аномальный характер кинетики сорбции и набухания [1–3], так называемая непрерывная сорбция [4], главная и отличительная черта которой – отсутствие сорбционного равновесия в течение длительного времени. Однако большинство исследований такого рода проведено для гомогенных полимерных композиций. Взаимодействию с водой сложных многокомпонентных систем посвящено ограниченное число работ [5, 6]. В последнее время показано, что под влиянием сорбирующей воды в резиновых смесях, представляющих собой эластомерные композиции, содержащие как растворенные ингредиенты, так и частицы дисперсной фазы, могут происходить процессы химического взаимодействия и объемного перераспределения низкомолекулярных веществ (НМВ), что в ряде случаев приводит к нежелательному ухудшению характеристик этих материалов [7, 8]. Представляло интерес выявить, насколько общий характер имеют показанные ранее закономерности сорбции воды применительно к таким системам и определить специфику поведения тех или иных эластомерных композиций при контактировании с водой или влажными средами.

Цель настоящей работы – изучение диффузии и сорбции воды этилен-пропилендиеновым эластомером (СКЭПТ) и его композициями с ускорителями вулканизации (УВ) в области высокой влажности окружающей среды и из жидкой фазы.

Использовали промышленный СКЭПТ марки СКЭПТ-40 с $M_n = 57\,500$ и шириной ММР=3,7. Несмотря на то что СКЭПТ подвергали предварительной очистке от примесей НМВ экстракцией ацетоном в течение 24 ч в аппарате Сокслета, методом рентгеноспектрального электронно-зондового микронализма было показано, что каучук включает примеси веществ, содержащих элементы V, Al, Si, Cl и относящихся к НМВ, входящим в состав катализитической системы для СКЭПТ [9].

Исследования проводили для СКЭПТ и его композиций с УВ (бензтиазолил-2)-морфолинодисульфидом (БМД), перекристаллизованным из насыщенного раствора в хлороформе, $T_{пл} = 403$ К. Порошкообразный БМД смешивали с эластомером на вальцах в течение 15 мин при 323 К. Для сорбционных измерений использовали прессованные пленки из СКЭПТ и его смесей с 0,6 и 2 вес.% БМД. Полимерные пленки толщиной 0,03–0,05 см прессовали в течение 10 мин при 426 К. Фазовое состояние УВ в эластомере определяли методом электронной микроскопии [10].

Кинетику сорбции паров воды исследовали на вакуумных весах Мак-Бена по интегральной методике [4] в интервале относительной влажности $0,5 < p/p_s < 0,96$.

Набухание эластомера в воде изучали с помощью традиционного гравиметрического метода [11], погрешность измерений не превышала 5%.

Состояние воды в гидрофобном эластомере и его композициях с УВ исследовали методами спектров мутности [12], электронной микроскопии [4], оптической денситометрии [1]. Кинетику изменения прозрачности пленок СКЭПТ в воде регистрировали на спектрофотометре «Specord UV-VIS» в диапазоне длии волн 350–550 нм, размеры частиц дисперсной фазы воды рассчитывали по методу [12]. Распределение дисперсной фазы вдоль фронта диффузационной зоны определяли методом оптической денситометрии. С этой целью полимерную пленку помещали между двумя плоскопараллельными стеклянными пластинками в диффузационную ячейку [4]. Интенсивность помутнения пленки регистрировали на микроденситометре.

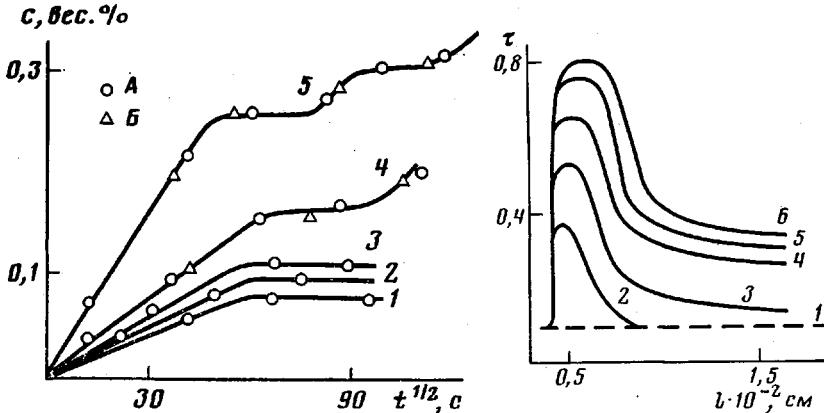


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые сорбции (A) и десорбции (B) паров воды в системах СКЭПТ ($p/p_s=0,68$) (1); СКЭПТ+0,6 вес.% БМД ($p/p_s=0,9$) (2); СКЭПТ – 2 вес.% БМД ($p/p_s=0,75$) (3); СКЭПТ ($p/p_s=0,97$) (4); СКЭПТ+2 вес.% БМД (5). $T=308$ (1) и 293 К (2–5)

Рис. 2. Кривые помутнения СКЭПТ, полученные методом денситометрии при 293 К: для исходного образца (1) и образцов, выдержанных в течение различного времени в контакте с водой: 2 – 10, 3 – 25, 4 – 36, 5 – 60, 6 – 72 сут

На рис. 1 представлены типичные интегральные кинетические кривые сорбции паров воды СКЭПТ. Для СКЭПТ, как для других гидрофобных эластомеров, наблюдаются две области относительной влажности контактирующей среды, для которых характерны различные закономерности процесса сорбции воды, связанные с сорбционными характеристиками и фазовым состоянием системы эластомер – примеси – вода. В области малых и средних p/p_s , как правило, наблюдается установление истинного сорбционного равновесия, для которого характерна воспроизводимость изотерм сорбции при многократных циклах сорбции – десорбции. Для этой области p/p_s кинетика сорбции фиксовская с постоянным коэффициентом диффузии, полностью обратима при повторении сорбционно-десорбционных циклов.

В области высокой активности пара ($p/p_s > 0,9$) и набухания СКЭПТ в воде наблюдается так называемая непрерывная сорбция, в процессе которой не устанавливается сорбционное равновесие в течение длительного времени. На кинетических кривых сорбции паров воды четко проявляются две стадии. На первой (быстрой) стадии в системе устанавливается промежуточное квазиравновесное состояние. С формальной точки зрения кинетика поглощения паров воды на этом этапе является фиксовской с коэффициентом диффузии D , близким по значению к D_s , полученным при других интервалах p/p_s (таблица). Вторая стадия (медленная) характеризуется постепенным повышением сорбционной емкости образца.

Отметим, что эта стадия процесса водопоглощения с приблизительно постоянной скоростью продолжается очень долго (до 120 сут) по сравнению с первой стадией (5–15 мин). Аналогичные явления наблюдали при набухании СКЭПТ в воде ($p/p_s=1$). Введение низкомолекулярных веществ в состав СКЭПТ, молекулы которых содержат полярные группы, приводит к некоторым изменениям процесса взаимодействия таких сор-

бентов с водой во всем интервале p/p_s . При содержании УВ в СКЭПТ меньше предела растворимости ($c_0=0,6$ вес.% при 293 К) количество сорбируемой воды и степень набухания увеличиваются по мере повышения содержания УВ (рис. 1). При концентрации УВ в эластомере $>c_0$ образуются типичные гетерогенные системы СКЭПТ – УВ, для которых в области $p/p_s > 0,9$ характерна двухстадийность на кинетических кривых сорбция – десорбция, связанная с последовательным заполнением сорбентом дисперсионной среды и дисперсной фазы. Для этих систем при $p/p_s < 0,9$ при повторных циклах сорбции – десорбции мутность постоянна, а при $p/p_s > 0,9$ наблюдается непрерывная сорбция и набухание с возрастанием мутности τ .

Коэффициенты диффузии воды в СКЭПТ

Методы измерения	Коэффициенты диффузии	Значения D (см ² /с) для	
		СКЭПТ	СКЭПТ+2 вес.% БМД
Сорбция $p/p_s < 0,85$	D_s	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$(7,2-9,8) \cdot 10^{-8}$
$p/p_s \approx 0,95$	D_s	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$8,2 \cdot 10^{-8}$
$p/p_s = 1,0$	D_n	$2,9 \cdot 10^{-10}$	$3,7 \cdot 10^{-10}$
Набухание в воде	D_n	$3,0 \cdot 10^{-10}$	$5,0 \cdot 10^{-10}$
Изменение мутности	D_τ	$2,6 \cdot 10^{-10}$	$4,3 \cdot 10^{-10}$
Кинетика фазового распада *	D_Φ	$1,7 \cdot 10^{-13}$	$1,7 \cdot 10^{-12}$

* Для СКЭПТ представлены значения D_{Φ_1} , а для СКЭПТ + 2 вес.% БМД – D_{Φ_2} .

Появление и распространение дисперсной фазы воды в глубь образца изучали методом оптической денситометрии. При сканировании лучом света ($\lambda=546$ нм) вдоль направления диффузии воды получены кривые изменения τ (рис. 2), позволяющие наблюдать перемещение фронта помутнения от края к центру. Следует отметить, что интенсивность помутнения в поверхностных слоях постепенно увеличивается.

При проведении десорбционных измерений методом денситометрии в пленках СКЭПТ с 2 вес.% БМД была обнаружена неравномерность восстановления прозрачности по сечению образца вдоль направления диффузии воды (рис. 3), свидетельствующая об одновременном протекании процессов влагопоглощения и перераспределения УВ в полимерной матрице.

Существенно, что на всех стадиях изменения мутности ($\tau < 1$) между количеством поглощенной воды ω и изменением τ образцов наблюдается линейная зависимость (рис. 4)

$$\frac{\tau}{\tau_0} = k\omega, \quad (1)$$

где k – эмпирическая постоянная, τ_0 – исходная мутность пленок СКЭПТ.

Экстраполяция этой зависимости до значений $(\tau/\tau_0) \rightarrow 0$ отсекает на оси абсцисс отрезок, равный растворимости воды в СКЭПТ при $p/p_s = 1 : \omega_1 = c_0 = 0,23$ вес.% для СКЭПТ и $\omega_2 = c_0 = 0,42$ вес.% для СКЭПТ+УВ. Эти значения гораздо ниже реально поглощаемого образцами количества воды (7–16 вес.%). Совокупность полученных экспериментальных данных показывает, что основная масса воды, сорбированной СКЭПТ и его композициями с УВ, находится в виде частиц дисперсной фазы, вызывающих интенсивное рассеяние света. По кинетике изменения мутности и кинетике набухания и уравнению

$$\frac{\tau}{\tau_0} \approx \frac{M}{M_0} \approx \frac{4}{\pi} \left(\frac{Dt}{l^2} \right)^{1/2} \quad (2)$$

(M_0 – равновесное количество сорбируемой воды, M – количество воды, сорбированное в момент времени t , l – толщина пленки эластомера, D – коэффициент диффузии воды) были рассчитаны коэффициенты диффузии D_n и D_τ , приведенные в таблице. Отличие этих величин на два–три порядка от значений коэффициентов диффузии в области малых значений

p/p_0 , связано с различием процессов, ответственных за влагопоглощение образцов при низкой и высокой влажности окружающей среды.

Исследования изменения мутности при многократном повторении циклов сорбции – десорбции показали, что процесс взаимодействия воды со СКЭПТ и его композициями с УВ сопровождается глубокими макроскопическими изменениями их фазовой структуры. Если при малых временах набухания ($t < 24$ ч) десорбция ведет к полному восстановлению прозрачности образцов, то при длительном наблюдении, как правило, изменения эластомерной матрицы приобретают необратимый характер. Для системы СКЭПТ – УВ этот процесс наступает позднее, чем для СКЭПТ, после

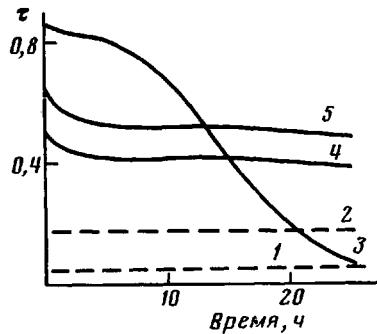


Рис. 3

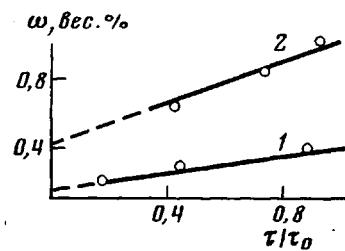


Рис. 4

Рис. 3. Мутность сухих образцов СКЭПТ (1) и СКЭПТ+2 вес.% БМД (2) и изменение мутности при десорбции влаги из образца (3–5) на расстоянии 7 (3) и 20 мкм (5) от края образца и в центре образца (4)

Рис. 4. Изменение мутности τ СКЭПТ (1) и СКЭПТ+2 вес.% БМД (2) в зависимости от количества сорбируемой воды ω

150 сут в объеме и на поверхности пленок эластомера наблюдаются крупные поры размерами до 10 мкм, плотность образцов уменьшается. Подобные изменения в пленках из композиции СКЭПТ с УВ проявляются в меньшей степени, в основном с поверхности.

Методом спектров мутности были определены средние размеры микрокапелек воды в эластомере (\bar{R} – радиус) и их число в единице объема образца N . Кинетические кривые \bar{R}^3 и N/N_0 (N_0 – число частиц, наблюданное в начальный момент помутнения) показывают интенсивное нарастание оптической гетерогенности образцов, связанное с одновременным образованием и ростом размеров частиц (рис. 5). Скорость роста числа частиц в СКЭПТ ниже, а стадия уменьшения их количества начинается позднее, чем в СКЭПТ с УВ, что объясняется наличием большого количества дополнительных центров сорбции в эластомере, содержащим УВ.

Представленные экспериментальные данные однозначно свидетельствуют о том, что процесс взаимодействия воды со СКЭПТ в области высокой влажности следует рассматривать в рамках кинетической теории фазового распада пересыщенных растворов [13].

Фазовый распад любого раствора включает несколько последовательно протекающих стадий: образование пересыщенного раствора, его распад с выделением частиц дисперсной фазы, их рост и коалесценцию. Применительно к системе СКЭПТ – полярные примеси – вода эта схема несколько трансформируется: диффузионное насыщение материала водой и образование пересыщенного раствора воды в полимере; распад этого раствора с выделением частиц дисперсной фазы, представляющих собой раствор или дисперсию примесей в воде, т. е. формирование осмотических ячеек; рост и коалесценция частиц дисперсной фазы. Согласно работе [13], кинетика изменения размеров частиц в координатах $\bar{R}^3 - t$ в этом случае должна представлять собой кривую, состоящую из двух участков: нелинейного, в пределах которого рост частиц водной фазы определяется изменением состава материала, и линейного, на протяжении которого пересыщение имеет минимальное значение, а рост частиц водной фазы, свя-

занный с их диффузионной коалесценцией, определяется стремлением системы уменьшить суммарную межфазную поверхность. Критическое время перехода t_{kp} от первой стадии ко второй определяется соотношением

$$t_{kp} = \frac{\bar{R}_{kp}^2}{D_\Phi \beta}, \quad (3)$$

где β — пересыщение, D_Φ — коэффициент диффузии.

Представленные на рис. 5 экспериментальные данные в координатах $\bar{R}^3 - t$ хорошо согласуются с представлениями теории фазового распада пересыщенных растворов. Определив \bar{R}_{kp} и t_{kp} , как показано на рис. 5, вычислили по формуле (3) коэффициенты диффузии D_Φ веществ, ответ-

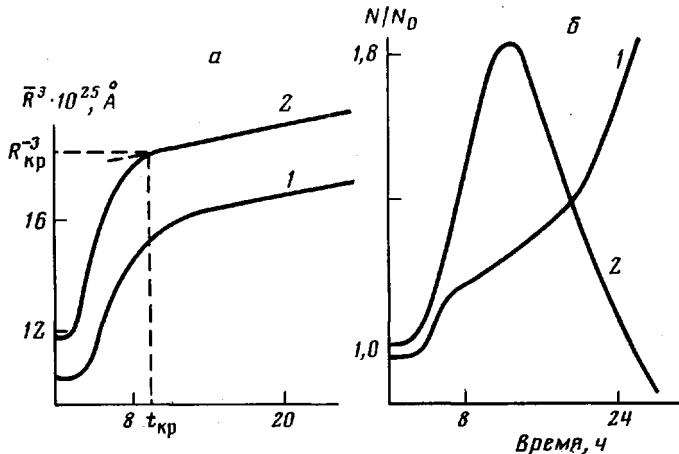


Рис. 5. Кинетика изменения среднего радиуса \bar{R} (а) и относительного числа частиц N/N_0 (б) дисперсной фазы воды в СКЭПТ (1), СКЭПТ+ +2 вес.% БМД (2)

ственных за кинетику фазового распада (таблица). Поскольку $D_\Phi \ll D_s$, представляется правомерным предположить, что ответственной за процессы образования, роста и коалесценции частиц дисперсной фазы в системе СКЭПТ — примеси — вода является не трансляционная диффузия воды, а миграция примесей или молекул УВ, а также остатков каталитической системы в виде комплексов и ассоциатов. Воспользовавшись зависимостью коэффициентов диффузии НМВ в полимерах от их ММ, определенной экспериментально [14], по $D_{\Phi 1}$ и $D_{\Phi 2}$ определили ММ примесей, мигрирующих в объеме эластомера: $M_1 \approx 380-400$, $M_2 \approx 230-250$.

Следовательно, в композиции с УВ процесс диффузионной коалесценции частиц дисперсной фазы воды определяется миграцией по полимерной матрице молекул УВ, имеющих ММ, соответствующие M_2 : 236 (ДТДМ) и 264 (БМД), а в СКЭПТ он обусловлен миграцией микрочастиц разложившегося каталитического комплекса. Судя по M_1 , степень ассоциации молекул в таких частицах составляет 2–3. Эти результаты хорошо согласуются с приведенными выше данными по изменению числа частиц водной фазы в объеме эластомера (рис. 5): в СКЭПТ с УВ скорость роста числа частиц выше, а стадия уменьшения их количества, определяемая началом диффузионной коалесценции, достигается раньше, чем в СКЭПТ, благодаря более высокому коэффициенту диффузии НМВ, ответственному за этот процесс: $D_{\Phi 2} > D_{\Phi 1}$.

Непрерывное увеличение количества сорбируемой СКЭПТ воды (рис. 1) и рост размеров фазовых выделений (рис. 5) связаны с образованием в полимерной матрице осмотических ячеек примесь — вода и релаксацией напряжений в полимерной матрице [15]. Для системы СКЭПТ — УВ — вода, когда концентрация введенного в эластомер УВ превышает равновесную ($c > c_e$), экспериментальные данные свидетельствуют об участии в описанном выше процессе молекул УВ. При этом происходит перераспределение УВ по объему эластомера [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Раевский В. Г., Живова Э. А., Васенин Р. М., Гуль В. Е. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 22, № 1, с. 10.
2. Заиков Г. Е., Иорданский А. А., Маркин В. С. Диффузия электролитов в полимерах. М.: Химия, 1984. 236 с.
3. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. М.: Химия, 1976. 302 с.
4. Комарова Т. П. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНХС, 1982. 187 с.
5. Вода в полимерах/Под ред. Роуленда С. М.: Мир, 1984. 555 с.
6. Щерба В. П. Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Ярославль: Политехн. ин-т, 1980. 194 с.
7. Донцов А. А., Тарасова Г. И., Лапшова А. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1895.
8. Петрова Т. Ф., Лапшова А. А., Донцов А. А. Каучук и резина, 1984, № 8, с. 22.
9. Синтетический каучук/Под ред. Гармонова И. В. Л.: Химия, 1976, с. 294.
10. Чалых А. Е., Петрова Т. Ф., Рубцов А. Е., Лапшова А. А. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 4, с. 734.
11. Шварц А. Г. Каучук и резина, 1965, № 4, с. 39.
12. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1977. 176 с.
13. Лившиц И. М., Слезов В. В. Журн. эксперим. и теорет. физики, 1958, т. 35, № 2, № 8, с. 399.
14. Петрова Т. Ф., Лапшова А. А., Донцов А. А., Чалых А. Е., Беляцкая И. А. Высокомолек. соед. Б, 1986, т. 28, № 2, с. 125.
15. Мьюнианди К., Томас А. Дж. В кн.: Междунар. конф. по каучуку и резине. М., 1984, А-107.

Институт физической химии
АН СССР

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
13.III.1985

SORPTION AND SWELLING OF ETHYLENE-PROPYLENE-DIENE ELASTOMER IN WATER AND HUMID MEDIA

Chalykh A. Ye., Dontsov A. A., Petrova T. F., Lapshova A. A.

Summary

Water sorption by ethylene-propylene-diene elastomer SKEPT-40 and its compositions with rubber accelerators has been studied by sorption, interference, turbidity spectra methods. The absence of the sorptional equilibrium in the region of high activity of vapors ($p/p_s \geq 0.9$) and for swelling in water was found. The continuous sorption was shown to be accompanied by the change of the phase state of the polymer - impurity - water system. From kinetics of water sorption, change of turbidity and phase decay the coefficients of diffusion were determined characterizing the water sorption and diffusional coalescence of the particles of the dispersed phase of aqueous solution in the elastomer matrix.