

УДК 541.64:532.5

**О МЕХАНИЗМЕ МИГРАЦИИ МАЛОРАСТВОРИМЫХ  
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ИНГРЕДИЕНТОВ В ЭЛАСТОМЕРНЫХ  
КОМПОЗИЦИЯХ**

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

Методами хроматографии, денситометрии и электронной микроскопии в сочетании с электронно-зондовым рентгеноспектральным микролизом исследован процесс перераспределения малорастворимого низкомолекулярного вещества в эластомерной композиции. Миграция частиц сопровождается изменением их распределения по размерам. Обсуждена возможность транслационного движения частиц в матрице полимера. Предложен механизм перераспределения вещества, связанный с изменением фазового равновесия в тройной системе полимер — низкомолекулярное вещество — вода.

Одной из важных задач полимерного материаловедения является изучение распределения и миграции ингредиентов полимерных композиций. Особый интерес представляют процессы массопереноса в эластомерах и материалах на их основе, содержащих значительные количества малорастворимых низкомолекулярных добавок, концентрации которых превышают предел растворимости. В таких системах отмечается миграция низкомолекулярных веществ (НМВ), которая может проявляться в виде выделения ингредиентов на поверхность образцов, перераспределения между элементами многослойных конструкций, кристаллизации в объеме материала [1–3], что часто ведет к ухудшению эксплуатационной надежности изделий.

При изучении поведения НМВ в резиновых смесях и вулканизатах на основе СКС установлено [4], что процессы миграции ингредиентов в эластомерной матрице в глубь образца или на поверхность связаны с сорбцией либо десорбцией воды или растворителей, т. е. они происходят при наличии третьего компонента. В композициях на основе этилен-пропилендиенового каучука (СКЭПТ) с ускорителями вулканизации [5] подтверждается взаимосвязь переноса НМВ с сорбцией влаги: перераспределение ингредиентов происходит лишь при наличии градиента концентрации сорбируемой воды. Механизм массопереноса малорастворимых НМВ до настоящего времени недостаточно изучен. Предполагалось [4], что в эластомерной матрице при сорбции растворителей и влаги реализуется транслационное движение частиц ингредиентов под влиянием сил капиллярного давления, возникающего в микродефектах полимерной матрицы. Один из принципов, подтверждающих реальность такого предположения, состоит в том, что распределение дисперсных частиц мигрирующего компонента по размерам в процессе перераспределения должно оставаться неизменным.

Цель настоящей работы — изучение механизма перераспределения ускорителей вулканизации в композициях на основе СКЭПТ при контакте с водой и влажным воздухом.

Использовали промышленный полимер марки СКЭПТ-40 с  $M_n=5,75\cdot10^4$  и  $M_w/M_n=3,7$ , очищенный от примесей НМВ экстракцией ацетоном в течение 24 ч в аппарате Сокслета. Однако такая очистка не обеспечивала полное удаление примесей. Методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа показано,

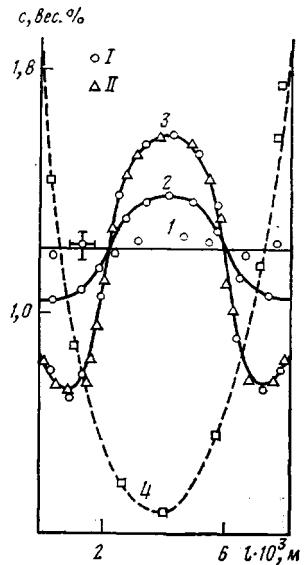


Рис. 1. Распределение БМД (1-3) и воды (4) в композиции СКЭПТ+ +2 вес.% БМД по толщине образца при хранении на воздухе при 100%-ной влажности и  $22 \pm 2,5^\circ$  в течение 75 (1), 120 (2, 4) и 150 сут (3). I – данные ТСХ, II – данные рентгеноспектрального микроанализа

что эластомер включает примеси веществ, содержащих элементы Al, Cl, Si, следы V, относящиеся к НМВ, входящим в состав катализитической системы для СКЭПТ [6].

Исследования проводили для СКЭПТ и его композиций с ускорителем вулканизации (бензтиазолил-2)морфолинодисульфидом (БМД), перекристаллизованным из насыщенного раствора в хлороформе,  $T_{\text{пл}} \text{ БМД}$  составляет  $130^\circ$ . БМД смешивали с эластомером на вальцах в течение 15 мин при  $50^\circ$ .

Миграцию БМД наблюдали на образцах двух типов: пластинах толщиной 8–10 мм и тонких пленках толщиной 0,3–0,5 мм. Для изучения распределения БМД по толщине пластины применяли послойный анализ с количественным определением методами ТСХ или высокоэффективной жидкостной хроматографии [7], позволяющими оценивать суммарное содержание БМД в слоях без выявления их фазового состояния. Аналогичную информацию получали методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа, сканируя остросфокусированным электронным пучком поперечный срез пластины.

Непосредственное наблюдение за миграцией БМД осуществляли на тонких пленках. С этой целью полимерную пленку помещали между двумя плоскопараллельными стеклянными пластинами в диффузионную ячейку [8]. Распределение дисперсной фазы вдоль фронта диффузионной зоны определяли методом оптической денситометрии. Регистрировали интенсивность помутнения пленки при сорбции влаги и восстановление прозрачности при десорбции на микроденситометре марки G-III.

Для определения фазового состояния ускорителя и воды в эластомере и распределения частиц по размерам использованы растровая и просвечивающая электронная микроскопия [9] и метод спектра мутности [10].

Ранее методом послойного анализа с последующим хроматографическим спектрофотометрированием было показано [5], что при хранении на воздухе эластомерной композиции СКЭПТ – БМД, в виде листов толщиной 8–10 мм под влиянием сорбированной влаги происходит перераспределение БМД с его локализацией в объеме образца (рис. 1). При этом количество поглощенной влаги непрерывно увеличивается [11], а распределение ее по образцу свидетельствует о наличии градиента концентрации воды: в поверхностных слоях ее количество выше, чем в центре. Морфология различных участков поперечного среза образца после длительного контакта с влажной средой (рис. 2) свидетельствует о неоднородности дисперсного состояния БМД в эластомерной матрице в сравнении с исходным образцом: в поверхностных слоях с наименьшей концентрацией БМД полимер не содержит частиц БМД, в центре образца наблюдаются крупные кристаллические частицы, в переходной зоне – множество мелких частиц, а кривая их распределения по размерам становится бимодальной (рис. 3). Таким образом, при миграции БМД происходит изменение распределения частиц по размерам.

Более детальную картину перераспределения НМВ наблюдали методом оптической денситометрии. На рис. 4 представлены кривые распределения интенсивности светопропускания  $\tau = I - I_0$  (далее – «мутность»),

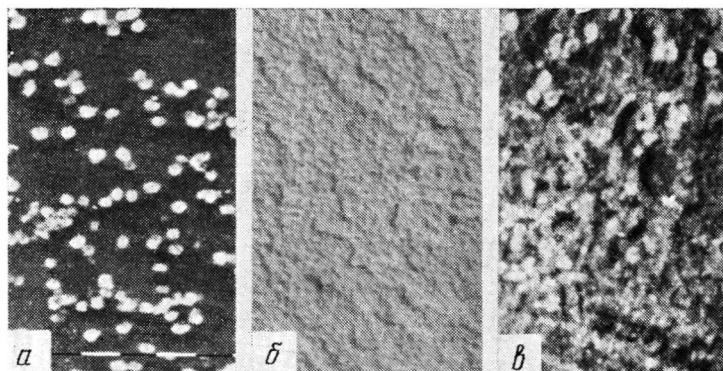
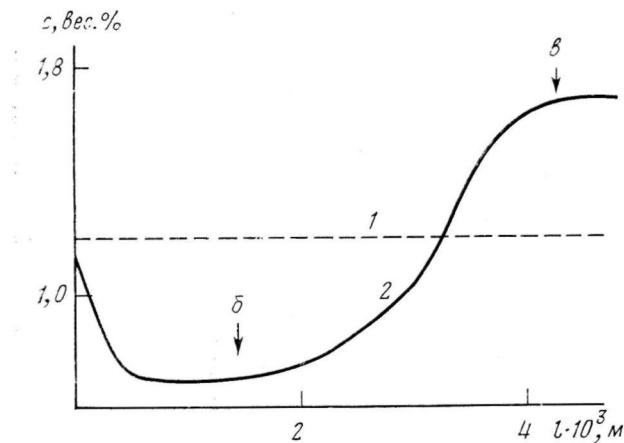


Рис. 2. Распределение БМД в СКЭПТ по толщине в исходном образце (1) и после хранения на воздухе при 100%-ной влажности и  $22 \pm 2,5^\circ$  в течение 150 сут (2). Электронные микрофотографии соответствуют исходному образцу ( $\alpha$ ) и указанным местам на концентрационном профиле ( $\beta$ ,  $\gamma$ ).

полученные при сканировании лучом света с длиной волны 546 нм вдоль направления диффузии воды в полимерной пленке, помещенной в диффузионную ячейку. В исходных образцах частицы и мутнота равномерно распределяются по пленке. При взаимодействии с водой полимера, не содержащего БМД, наблюдается одна расширяющаяся зона интенсивного помутнения и постепенное парастасие  $\tau$  со временем по всему образцу. В композиции СКЭПТ с БМД, введенным в количестве, равном пределу растворимости ( $c_0 = 0,6$  вес. %), характер изменения мутноты такой же, но при  $c=2$  вес. % БМД на некотором расстоянии от первой зоны (I) интенсивного помутнения наблюдается вторая зона (II) с повышенной мутнотостью (рис. 4), со временем перемещающаяся в глубь образца. При десорбции обнаружено, что прозрачность восстанавливается неравномерно: после полного удаления влаги из образца  $\tau$  в зоне I становится ниже исходной, а в зоне II — выше. Результаты этого эксперимента свидетельствуют о том, что БМД нераспределяется по объему эластомера: в зоне I его концентрация стала ниже исходной, при этом уменьшилось количество рассеивающих центров, которыми являлись кристаллические частицы БМД, и соответственно возросла прозрачность пленки. В зоне II число рассеивающих центров увеличилось вследствие кристаллизации БМД, мигрировавшего из зоны I.

Перераспределение БМД в обратном направлении (из зоны II в зону I и на поверхность) незначительно ( $\sim 2\%$  от общего количества в образце), несмотря на то, что градиент концентрации направлен от центра к поверхности образца.

**Равновесная растворимость  $c_0$  и коэффициенты диффузии  $D$  воды  
и ускорителей в СКЭПТ**

температура, °C	Вода		Ди(2-бензтиазолил)-дисульфид		N,N'-дитиодиморфолин		БМД	
	$c_0$ , вес.%	$D \cdot 10^7$ , см <sup>2</sup> /с	$c_0$ , вес.%	$D \cdot 10^9$ , см <sup>2</sup> /с	$c_0$ , вес.%	$D \cdot 10^9$ , см <sup>2</sup> /с	$c_0$ , вес.%	$D \cdot 10^9$ , см <sup>2</sup> /с
20	0,23	1,60	0,01	0,65	0,16	3,9	0,60	1,7
	0,42	0,34			1,50		3,60	
35	0,30	2,00	—	—	—	—	—	—
	0,54	0,78						
40	—	—	0,03	2,70	0,50	29	1,16	72
	0,41	2,60	—	—	—	—	—	—
45	0,76	1,10						
	—	—	0,08	100	1,28	160	2,09	250
60	—	—			5,90			

*Примечание.* В знаменателе значения параметров  $c_0$  и  $D$  представлены для композиции СКЭПТ + 2 вес.% БМД (вода) и для увлажненного СКЭПТ ( $N,N'$ -дитиодиморфолин и БМД).

Полученные данные показывают, что перераспределение характерно прежде всего для композиций, содержание ускорителя в которых превышает  $c_0$  и сопровождается изменением фазового состояния и диффузией БМД и воды в полимере. В связи с этим были экспериментально определены равновесные растворимости  $c_0$  и коэффициенты диффузии  $D$  изучаемых диффузантов в СКЭПТ [12].

Представленные в таблице значения  $c_0$  БМД позволяют судить о состоянии изучаемой системы при разных условиях (по влажности и температуре). Так, при комнатной температуре смесь эластомера с БМД, введенном в количестве, превышающем  $c_0$ , представляет собой композицию, в которой БМД находится как в молекулярно растворенном состоянии, так и в виде микрочастиц дисперской фазы, что подтверждают данные электронной микроскопии. Исследование микродифракции частиц свидетельствует об их кристаллическом строении. Важным является повышение растворимости БМД в увлажненном каучуке по сравнению с сухим. На диаграмме фазового состояния системы (рис. 5) СКЭПТ – БМД – вода<sup>1</sup> зона полной совместимости тройной композиции ограничена бинодалью, за пределами которой наблюдается выделение в каучуковой матрице фазы водного раствора и кристаллов БМД. Увеличение  $c_0$  БМД в увлажненном полимере происходит благодаря возникающим специфическим взаимодействиям молекул воды с полярными центрами БМД. Роль таких взаимодействий в растворах эластомеров в смесях двух растворителей различной полярности и их влияние на фазовое равновесие в области разбавленных растворов рассмотрено в работе [13].

В соответствии с полученными результатами можно предположить следующую схему процесса массопереноса в системе СКЭПТ – БМД – вода. Сорбция влаги в соответствии с фазовой диаграммой приводит к качественным изменениям установившегося равновесного состояния системы: повышение  $c_0$  БМД в присутствии воды вызывает частичное растворение кристаллической фазы, вследствие чего возникает градиент концентрации БМД, увеличивающийся с повышением концентрации сорбированной воды и способствующий переносу молекулярно растворенного компонента в глубь образца. Его миграция осуществляется в зоне повышенной растворимости БМД (зона AB), рис. 6.

Достигнув границы этой зоны, фронт дифундирующего вещества попадает в промежуточную область, в которой возникает пересыщение растворенного в матрице БМД. С притоком мигрирующего ускорителя в

<sup>1</sup> Получены методом измерения размера гранул НМВ с помощью оптического микроскопа [12] и сорбционными измерениями [8].

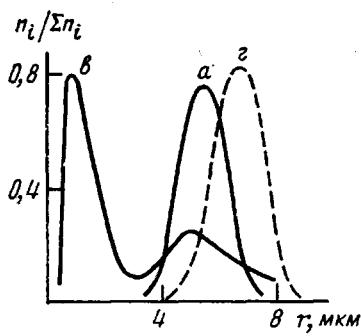


Рис. 3

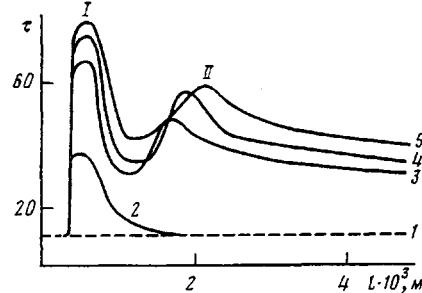


Рис. 4

Рис. 3. Кривые распределения частиц БМД в СКЭПТ по размерам: *a*, *b* — области, указанные на рис. 2; *г* — центр образца

Рис. 4. Распределение мутности  $\tau$  в образце СКЭПТ+2 вес.% БМД. *I* — исходное, 2—5 — после контакта с водой в течение 22 (2), 36 (3), 60 (4), 72 сут (5). Пояснения в тексте

зоне *BC* происходит выделение избыточного по сравнению с равновесной растворимостью количества БМД в виде кристаллических частиц.

Перед фронтом образовавшегося осадка пересыщение может упасть ниже метастабильной границы [14]. Дальнейшая кристаллизация здесь произойдет лишь после того, как пересыщение БМД вновь достигает метастабильной границы благодаря процессу диффузии. По мере увеличения концентрации сорбированной воды зона повышенной растворимости БМД постепенно перемещается в глубь образца. На рис. 6 распределение воды (*1*, *1'*) и ускорителя (*2*, *2'*) соответствует возрастающему содержанию влаги в системе от *c* до *c'*. Зона *BC*, в которой наблюдается кристаллизация избыточного БМД, также сдвигается в глубь образца. Среднее перемещение фронтов определяется диффузионными процессами, которые могут быть охарактеризованы эффективными коэффициентами диффузии БМД и воды: вычисленный по смещению границы зоны *AB*  $D_{\text{БМД}} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$  несколько выше коэффициента диффузии воды, определенного по движению фронта максимальной мутности при контакте пленки эластомерной композиции с водой  $D_{\text{H}_2\text{O}} = 0,65 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ , что свидетельствует об опережающем продвижении фронта БМД по сравнению с интенсивным помутнением, связанным с выделением фазы воды.

Роль градиента воды при перераспределении БМД по образцу отмечалась выше. Следует особо остановиться на анализе состояния сорбируемой материалом влаги и возможном изменении эластомерной матрицы. В работе [11] показано, что при контакте полимера с влажной средой происходит диффузия воды по полимеру, сопровождающаяся ее взаимодействием с БМД и образованием частиц дисперсной фазы водного раствора. Методом спектра мутности, основанным на рассеянии света на частицах дисперсной фазы, определены средние размеры микрокапелек воды в полимере  $\bar{R}$  (радиус) и их число в единице объема образца  $N/N_0$ . Изменение этих параметров свидетельствует об интенсивном нарастании оптической гетерогенности образцов. Непрерывное увеличение количества сорбируемой воды и рост размеров фазовых выделений связаны с образованием в полимерной матрице осмотических ячеек раствора примесь — вода и релаксацией напряжений в полимерной матрице [15].

Набухание пленок эластомера в воде за 150 сут достигает 8% для СКЭПТ и 13% для СКЭПТ+2% БМД, при этом на начальных стадиях процесс обратим полностью, наблюдается восстановление прозрачности и отсутствие дефектов структуры полимера. При длительных временах контакта ( $>150$  сут) взаимодействие воды со СКЭПТ и его композициями с БМД сопровождается глубокими макроскопическими изменениями их фазовой структуры: в объеме и на поверхности пленок СКЭПТ наблюдаются крупные поры размером до 10 мкм. Когда концентрация этих дефектов

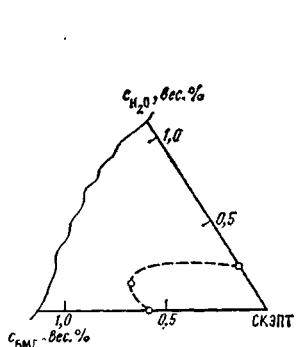


Рис. 5. Диаграмма фазового состояния композиции СКЭПТ - БМД - вода

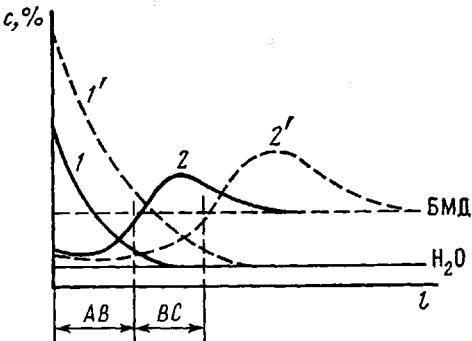


Рис. 6. Схема распределения в образце воды (1, 1') и БМД (2, 2'). Пояснения в тексте

достигает критической величины (18–20 об. %), в соответствии с теорией протекания [16] в образце возможно возникновение бесконечных кластеров – каналов, по которым вероятно перераспределение низкомолекулярного компонента, а диффузионный перенос утрачивает свое значение.

Наряду с предлагаемым выше механизмом массопереноса не исключается возможность одновременного протекания других процессов. Так, конденсация влаги в фазовых дефектах кристаллов БМД может приводить к диспергированию исходных частиц вплоть до размеров 300–400 Å. Вероятно, движение таких частиц может осуществляться по матрице в соответствии с высказанными ранее предположениями [4]. Однако следует подчеркнуть, что прямых доказательств, подтверждающих такое трансляционное перемещение в настоящее время не имеется.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Levis J., Devinerry M., Vittington L. Kautchuk und Gummi*, 1959, B. 22, № 7, S. 359.
2. Кузьминский А. С., Ланда Й. А. Каучук и резина, 1977, № 10, с. 19.
3. Lederer D. A., Kear K. E., Kuhls G. H. *Rubber Chem. Technol.*, 1982, v. 55, p. 1482.
4. Донцов А. А., Тарасова Г. И., Лапшова А. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1895.
5. Петрова Т. Ф., Лапшова А. А., Донцов А. А. Каучук и резина, 1984, № 8, с. 22.
6. Синтетический каучук: Сб. статей/Под ред. Гармонова И. В. Л.: Химия, 1976, с. 294.
7. Тарасова Г. И., Донцов А. А., Лапшова А. А. Каучук и резина, 1981, № 2, с. 25.
8. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. М.: Химия, 1979, с. 206.
9. Чалых А. Е., Петрова Т. Ф., Рубцов А. Е., Лапшова А. А. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 4, с. 734.
10. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. М. В кн.: Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1977. 176 с.
11. Чалых А. Е., Петрова Т. Ф., Лапшова А. А., Донцов А. А. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 10, с.
12. Петрова Т. Ф., Лапшова А. А., Донцов А. А., Чалых А. Е., Беляцкая И. А. Высокомолек. соед. Б, 1986, т. 28, № 2, с. 125.
13. Гуль В. Е., Клитеник Г. С. Коллоид. журн., 1954, т. 16, № 3, с. 175.
14. Афанасьев П. Б., Зельдович Я. Б., Тодес О. М. Журн. физ. химии, 1949, № 2, с. 159.
15. Мьюнианди К., Томас А. Дж. В кн.: Междунар. конф. по каучуку и резине. М., 1984, А-107.
16. Хейфец Л. И., Неймарк А. В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982, с. 88.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию  
26.III.1985

**ON THE MECHANISM OF MIGRATION OF SLIGHTLY SOLUBLE  
LOW-MOLECULAR INGREDIENTS IN ELASTOMER COMPOSITIONS**

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

**S u m m a r y**

The redistribution of slightly soluble low-molecular compound in the elastomer composition has been studied by chromatography and electron microscopy methods combined with electron-probe X-ray spectral microanalysis. Migration of particles is accompanied by the change of their size distribution. The possibility of translational motion in the polymer matrix is discussed. The mechanism of redistribution of particles is proposed related with the change of phase equilibrium in the polymer - low-molecular compound - water triple system.