

УДК 541.64:546.212

**СОРБЦИЯ И ДИФФУЗИЯ ВОДЫ
В ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНДИЕНОВОМ КАУЧУКЕ В ПРИСУТСТВИИ
УСКОРИТЕЛЕЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ**

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

Изучены закономерности диффузии и сорбции паров воды этилен-пропилендиеновым эластомером СКЭПТ-40 и его композициями с ускорителями вулканизации в интервале активности паров $0,1 < p/p_s \leq 0,85$. Показано, что вода, сорбированная полимером, находится в матрице в трех состояниях: связанном, кластеризованном и свободном. Определены интервалы p/p_s , в пределах которых могут реализоваться те или иные состояния сорбированной воды в эластомере.

Неослабеваемый интерес [1] к проблеме сорбции и диффузии воды в полимерных материалах вообще и гидрофобных эластомерах в частности обусловлен рядом причин и прежде всего требованиями практики. Известно, что большинство полимерных материалов перерабатывается, эксплуатируется и хранится во влажных средах. Они также используются в качестве изолирующих покрытий, оболочек, уплотнений, защищающих изделия от взаимодействия с водой [2], выполняют роль активных сорбентов, регулирующих влажность в заданном объеме [3]. Решение задач, связанных с выбором полимерных материалов, определением оптимальных условий их хранения и эксплуатации, расчетом геометрических размеров композиций [4], требует получения до некоторой степени формальной информации о коэффициентах диффузии, проницаемости, растворимости воды в полимерных материалах, температурных и концентрационных зависимостях этих параметров.

С другой стороны, этот интерес вызван необычными, на первый взгляд, эффектами, наблюдаемыми при взаимодействии воды с гидрофобными полимерами. Перечислим некоторые из них: во-первых, отрицательная концентрационная зависимость коэффициента диффузии; во-вторых, отсутствие сорбционного равновесия в системе эластомер — вода в области высокой активности паров ($p/p_s \geq 0,9$); в-третьих, изменение фазового состояния матрицы: появление мутности, образование пор и, наконец, перераспределение ингредиентов полимерных композиций по объему материала под влиянием воды [5, 6]. В связи с этим требуется детальное изучение кинетики сорбции, состояния воды в полимерном материале, влияния воды на растворимость компонентов.

К сожалению, подобная информация для многих практически важных полимерных материалов отсутствует, что не позволяет сделать обоснованные заключения о механизме процессов, протекающих в матрицах под влиянием сорбируемой влаги. Поскольку многие из описываемых выше эффектов наблюдаются в системах с этилен-пропиленовым эластомером, целью настоящей работы явилось получение систематической информации о растворимости воды в нем в широком интервале активности пара, определение коэффициентов диффузии воды, изучение влияния на эти параметры вводимых в эластомер ускорителей вулканизации (УВ). В работе также сделана попытка оценить состояние воды в полимерной матрице.

Использовали промышленный этилен-пропилендиеновый каучук марки СКЭПТ-40 (СКЭПТ) с $M_n = 57\,500$, $M_w/M_n = 3,7$, очищенный от примесей низкомолекулярных веществ экстракцией ацетоном в течение 24 ч в аппарате Сокслета. Технические УВ — ди(2-бензтиазолил)дисульфид (ДБТД), (бензтиазолил-2)морфолинодисульфид (БМД) и N,N'-дитиодиморфолин (ДТДМ) очищали перекристаллизацией из насы-

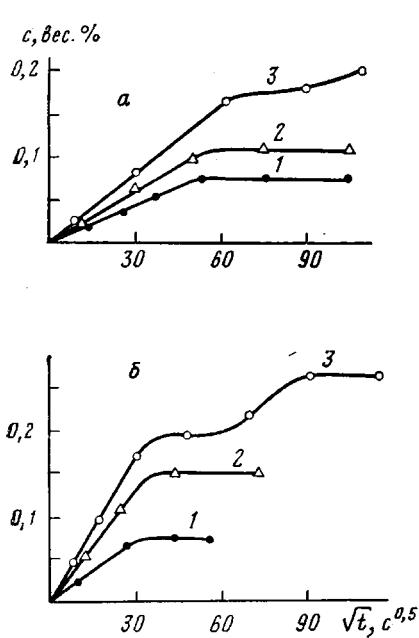


Рис. 1

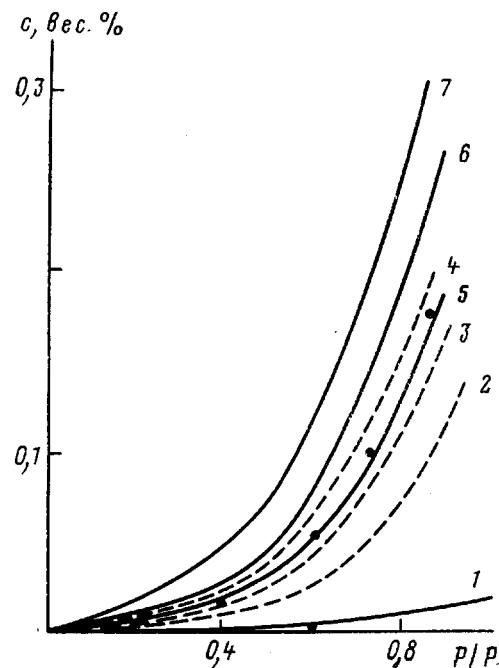


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые сорбции паров воды для СКЭПТ (а) и СКЭПТ+0,4% БМД (б). а: $p/p_s=0,69$ (1); 0,73 (2) и 0,97 (3); $T=308$ (1), 318 (2) и 293 К (3); б: $p/p_s=0,65$ (1); 0,7 (2) и 0,85 (3); $T=293$ (1), 318 (2) и 308 К (3)

Рис. 2. Изотермы сорбции паров воды СКЭПТ (1–4) и СКЭПТ+2% БМД (5–7) при 293 (1, 2, 5), 308 (3, 6) и 318 К (4, 7). Кривая 1 и точки на кривой 5 рассчитаны по данным работы [12]

щенного раствора в хлороформе или спирте. Смешение порошкообразных кристаллических УВ с полимером проводили на вальцах в течение 15 мин при 323 К. Для сорбционных измерений использовали прессованные пленки из чистого СКЭПТ и его смесей с УВ при концентрации УВ либо ниже равновесной растворимости (0,5 вес. %), либо значительно превышающей ее (2 вес. %). Полимерные пленки толщиной 0,3–0,5 мм прессовали в течение 10 мин при 426 К. Фазовое состояние УВ в эластомере определяли методом электронной микроскопии [7]. Сорбцию паров воды проводили по интегральной методике [8] на вакуумной сорбционной установке. Температуру сорбции ΔH рассчитывали по температурной зависимости химического потенциала [9].

На рис. 1, а представлены типичные кинетические кривые сорбции паров воды исследованным каучуком. Для СКЭПТ, так же как для других эластомерных сорбентов, описанных в работе [10], наблюдается две области активности паров воды, для которых характерны различные закономерности диффузии и сорбции, связанные с кинетикой установления сорбционного равновесия и фазовым состоянием воды в полимерных матрицах. Для первой области ($0,1 < p/p_s \leq 0,85$) отмечено установление истинного сорбционного равновесия в системе полимерный материал – вода по истечении некоторого промежутка времени, для второй области ($1 \geq p/p_s \geq 0,85$) отсутствие такого. В первой области система однофазна, а во второй гетерогенна. В настоящей работе изучали закономерности диффузии и сорбции паров воды каучуком СКЭПТ-40 и композициями на его основе в области активности паров воды $0,1 < p/p_s \leq 0,85$.

Приведенные на рис. 1, б кинетические кривые сорбции паров воды СКЭПТ, содержащим 2% БМД, свидетельствуют о том, что на сорбционную емкость и характер кинетики сорбции существенное влияние оказывают введенные добавки. В этом случае кинетика сорбционного процесса имеет две стадии: первая (при $p/p_s=0,85$) завершается при достижении концентрации сорбированной влаги $c_1=0,19\%$, вторая заканчивается при $c_2=0,26\%$. При повышенных температурах и тех же значениях p/p_s сорбция воды протекает в одну стадию. Аналогично идет сорбция при низких

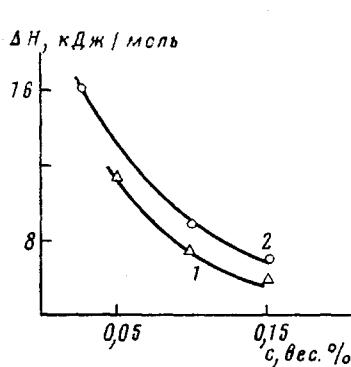


Рис. 3

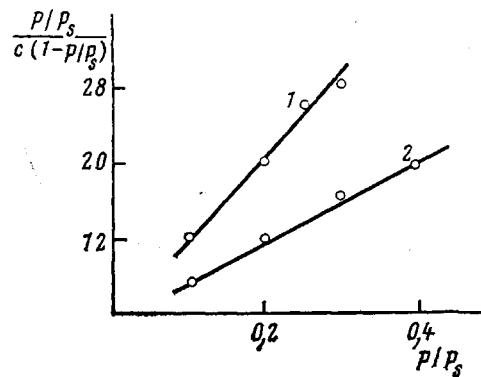


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость теплоты сорбции ΔH от содержания воды в СКЭПТ (1) и СКЭПТ+2% БМД (2)

Рис. 4. Изотермы сорбции паров воды СКЭПТ (1) и СКЭПТ+2% БМД (2) при 293 К в координатах уравнения БЭТ

значениях $p/p_s < 0.7$. Следует обратить особое внимание на то, что при повторных циклах сорбция – десорбция двухстадийный характер кинетики сорбции воспроизводится. Можно предполагать, что подобная закономерность для систем, содержащих УВ, связана с их гетерогенной структурой [8]. Для однофазных систем, содержащих УВ в количествах ниже предела растворимости, эти эффекты не наблюдаются.

На рис. 2 представлены изотермы сорбции паров воды СКЭПТ и его композиций с УВ, полученные экспериментально при разных температурах. По классификации Роджерса их можно отнести к типу III [1]. Представляло определенный интерес сопоставить экспериментально найденные изотермы с теоретически рассчитанными по методу групповых вкладов [12]. В этом методе предполагается равнодоступность всех функциональных групп макромолекул, сорбирующих воду в соответствии с их гидратными числами. Результаты расчетов представлены на рис. 2. Несоответствие расчетной и экспериментальной изотерм для СКЭПТ объясняется, очевидно, наличием в каучуке неучтенных примесей каталитической системы, которые не удается удалить экстракцией органическими растворителями. Действительно, спектральные исследования показали, что каучук, очищенный экстрагированием ацетоном, содержит соединения элементов V, Al, Ca, Cl и др., приводящие к увеличению сорбционной емкости по воде в среднем на порядок.

Изотермы сорбции, полученные для СКЭПТ с введением 2% БМД, имеют вид, аналогичный изотермам чистого каучука, но лежат выше. Сорбционная емкость в данном случае увеличилась пропорционально вкладу групп молекул ускорителей.

На рис. 3 приведены полученные данные о тепловых эффектах сорбции воды для исследованных эластомерных композиций. Для всех систем наблюдается единый характер концентрационной зависимости $\Delta H - c_{\text{в.}}$: по мере увеличения содержания сорбата величина ΔH снижается. Следует отметить, что энталпия смешения при переходе от чистого каучука к его композиции с УВ возрастает, что связано с энергетическим взаимодействием молекул воды и активных групп ускорителей.

В работах зарубежных и отечественных исследователей [13, 14] показана возможность использования изотерм сорбции и коэффициентов диффузии для структурно-морфологических исследований. Следует отметить, что такие подходы должны основываться на конкретных теоретических моделях структурной организации раствора. К сожалению, в некоторых работах [15] при интерпретации экспериментальных данных это положение не учитывается, поэтому выводы имеют, как правило, сугубо качественный характер. Поскольку в исследованных нами гидрофобных эластомерах содержались примеси или химикаты-добавки, в молекулах которых содержатся полярные группировки, при обработке изотерм сорбции

исходили из предположения о возможности локальной сорбции молекул воды на полярных центрах, кластеризации молекул воды и их статистическом распределении по объему материала.

Для идентификации интервалов p/p_s , в пределах которых могут реализовываться те или иные состояния сорбируемой воды, мы использовали традиционные широко применяемые в практике физико-химических исследований подходы БЭТ [13] и Цимма и Ландберга [16]. Для СКЭПТ уравнение БЭТ позволяет описать лишь начальный участок изотермы до $p/p_s=0,3$ (рис. 4). В присутствии УВ область концентраций, в которой уравнение БЭТ удовлетворительно описывает изотерму сорбции, смещается в сторону больших $p/p_s=0,4$. Это позволяет нам утверждать, что в указанных выше областях активности паров воды в исследованных системах происходит преимущественно локализованная сорбция молекул воды на полярных центрах примесей каталитической системы и УВ. Вклад этого процесса в общую сорбционную емкость сравнительно невелик и составляет 2,7% (относительных). Как показано в работе [1, с. 410], для большинства полимерных систем зависимость обратной величины сорбции ϕ^{-1} от обратного значения относительной влажности P^{-1} близка к линейной и описывается полуэмпирическим уравнением

$$\phi^{-1} = k_1 P^{-1} - k_2 \quad (1)$$

При $k_2=0$ уравнение (1) переходит в уравнение Генри, при $k_2<0$ оно соответствует уравнению Лэнгмюра и при $k_2>0$ характеризует процесс образования кластеров. На рис. 5 представлены изотермы сорбции воды СКЭПТ и его композициями с УВ в координатах уравнения (1). Расчет констант k_2 показал, что для СКЭПТ $k_2 \gg 0$ ($16,7 \cdot 10^3$), т. е. наблюдается тенденция к образованию кластеров. В каучуке, содержащем УВ (2% БМД), в области $0,5 < p/p_s < 0,8$ $k_2 < 0$ (-1,6) уравнение изотермы соответствует уравнению Лэнгмюра (сорбции воды на активных центрах).

Представляет интерес оценить возможность процесса кластерообразования растворенных в полимерной матрице молекул воды. С этой целью по уравнению

$$G_{11}/\bar{V}_1 = -(1-\phi_1) \left[\frac{\partial a_1/\phi_1}{\partial a_1} \right]_{P,T} - 1 \quad (2)$$

(\bar{V}_1 – парциальный мольный объем воды, ϕ_1 – объемная доля сорбата, a_1 – активность паров воды) была рассчитана функция кластеризации, концентрационная зависимость которой представлена на рис. 6. Вид функции различен для СКЭПТ и композиции с УВ, что связано, вероятно, с влиянием полярных групп УВ на распределение молекул воды между кластерами и фазой свободной воды. С увеличением числа активных центров, введенных в полимер, начало процесса кластеризации ($G_{11}/\bar{V}_1 > -1$) смещается в сторону больших p/p_s по сравнению с чистым полимером, но при $p/p_s=0,5$ ($\phi > 0,25 \cdot 10^{-3}$) наблюдается снижение кластеризации. Возможно, происходит укрупнение (слияние) кластеров, что приводит к уменьшению их количества.

По фиксовским участкам кинетических кривых сорбции были рассчитаны для всех интервалов p/p_s концентрационные зависимости относительных коэффициентов диффузии D_1 воды в СКЭПТ. Результаты расчетов приведены на рис. 7. Можно видеть, что в системе СКЭПТ – вода, характеризующий парциальную диффузионную подвижность молекул воды в матрице эластомера коэффициент диффузии D_1 , постоянен во всем интервале концентраций. Для композиций полимера с УВ (2% БМД) в области концентраций сорбированной воды, соответствующей $p/p_s > 0,5$, наблюдается тенденция к уменьшению коэффициента диффузии; общее падение D_1 составляет в среднем 50%. Обращает на себя внимание тот факт, что по абсолютной величине D_1 воды для системы с УВ несколько ниже, чем для СКЭПТ, что связано, вероятно, с влиянием фазовых частиц УВ на процессы переноса. Этот эффект аналогичен влиянию на коэффициент диффузии частиц наполнителя в области небольших концентраций. Отмеченный характер концентрационной зависимости свя-

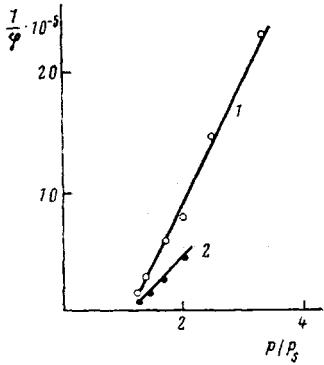


Рис. 5

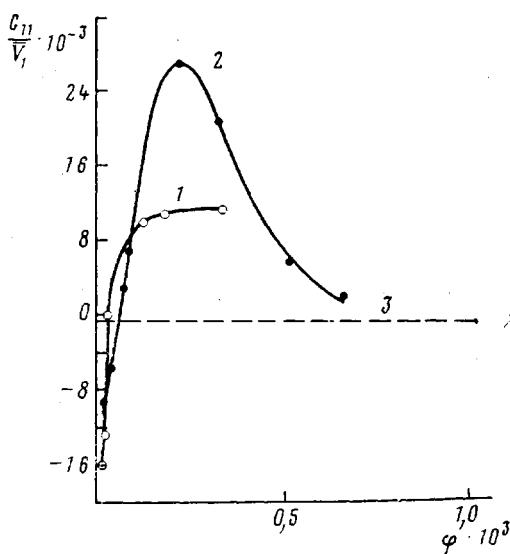


Рис. 6

Рис. 5. Изотермы сорбции паров воды СКЭПТ (1) и СКЭПТ+2% БМД (2) в координатах уравнения (1)

Рис. 6. Концентрационная зависимость функции кластерообразования G_{11}/V_1 от объемной доли сорбированной воды φ для СКЭПТ (1) и СКЭПТ+2% БМД (2), $G_{11}/V_1 = -1$ (3)

Рис. 7. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии D_1 для СКЭПТ (1) и СКЭПТ+2% БМД (2)

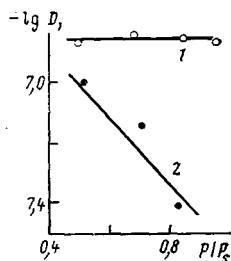


Рис. 7

зан, как показано выше, с термодинамической неидеальностью системы. Каждущаяся энергия активации диффузии в СКЭПТ $E=22,6$ кДж/моль близка энергии активации диффузии газов в полиолефинах [17]; для композиции каучука с УВ ее значение несколько выше и составляет 27,6 кДж/моль.

Проведенные исследования диффузии и сорбции воды СКЭПТ в интервале активности $0,1 < p/p_s \leq 0,85$ показывают, что вода, сорбированная эластомером, находится в полимерной матрице в трех состояниях: связанным, кластеризованным и свободным. Связанная вода локализована на полярных центрах примесей УВ. Заполнение этих центров происходит в основном в области активности пара $0,1 < p/p_s < 0,3$. При больших p/p_s основная доля сорбированной влаги находится в полимерной матрице в виде кластеров, в состав которых, по нашим расчетам, входит до 10 молекул воды. Все состояния воды в полимерном материале находятся между собой в динамическом сорбционном равновесии за счет свободно мигрирующих молекул воды. Можно полагать, что измеренный для СКЭПТ коэффициент диффузии воды характеризует динамику этого обмена. Введение различных ингредиентов в полимер смещает равновесие между указанными состояниями воды в ту или иную сторону. Например, для СКЭПТ в присутствии УВ начало процесса кластерообразования смешается, как показано выше, в область больших p/p_s по сравнению с чистым полимером.

Следует отметить, что на сорбционную емкость системы особое влияние оказывают примеси, присутствующие в промышленном эластомере и неудаляющиеся экстрагированием. Введение в полимерную матрицу УВ приводит к снижению D_1 , появлению концентрационной зависимости D_1 , увеличению общего количества сорбированной воды и тепловых эффектов сорбции, появлению стадийности на кинетических кривых сорбции.

Литература

1. Вода в полимерах/Под ред. Роуленда С. М.: Мир, 1984. 555 с.
2. Коган З. А., Рыбаков Г. Д. Консервация и упаковка. М.: Машиностроение, 1973. 264 с.
3. Чалых Т. И., Бабаевский П. Г. Сорбция, гигроскопичность, проницаемость. М.: ЦНИИТЛегпром, 1981, с. 53.
4. Азарх М. З., Ковалева А. Н., Косенкова А. С., Чулюкина А. В. Каучук и резина, 1984, № 5, с. 38.
5. Петрова Т. Ф., Лапшова А. А., Донцов А. А. Каучук и резина, 1984, № 8, с. 22.
6. Донцов А. А., Тарасова Г. И., Лапшова А. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1895.
7. Чалых А. Е., Петрова Т. Ф., Рубцов А. Е., Лапшова А. А. Высокомолек. соед., А, 1986, т. 28, № 4, с. 734.
8. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. М.: Химия, 1979, с. 259.
9. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978, с. 319.
10. Комарова Т. П., Маркелов М. А., Ненахов С. А., Семененко Э. И., Чалых А. Е. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 264.
11. Роджерс К. В кн.: Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968, с. 229.
12. Д. В. Ван Кревелен. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 304.
13. Папков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1970. 230 с.
14. Гатовская Т. П., Каргин В. А., Тагер А. А. Журн. физ. химии, 1955, т. 29, № 5, с. 883.
15. Сефтон М., Чанг К. В кн.: Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров. М.: Мир, 1982, с. 246.
16. Zimm B. H., Lundberg J. L. J. Phys. Chem., 1956, v. 60, № 4, p. 425.
17. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 286 с.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
1.X.1984

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

SORPTION AND DIFFUSION OF WATER IN ETHYLENE-PROPYLENE-DIENE RUBBER IN THE PRESENCE OF VULCANIZATION ACCELERATORS

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

Summary

The regularities of diffusion and sorption of water vapors by ethylene-propylene-diene rubber and its compositions with vulcanization accelerators in the $0.1 < p/p_s \leq 0.85$ vapors activity range have been studied. Water sorbed by polymer was shown to exist in the matrix in three states: binded, clustered and free. The p/p_s ranges of realization of these states of sorbed water in the rubber were determined.