

**РАСТВОРИМОСТЬ И ДИФФУЗИЯ УСКОРИТЕЛЕЙ
ВУЛКАНИЗАЦИИ В ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВОМ
ЭЛАСТОМЕРЕ**

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

Эластомерные материалы — сложные многокомпонентные композиции. Входящие в их состав низкомолекулярные вещества при хранении и эксплуатации изделий перераспределяются по объему материала, что ведет к их преждевременному старению и ухудшению эксплуатационных характеристик [1–3]. Скорость и направление процессов миграции определяются как воздействием внешних факторов, так и параметрами диффузии и растворимости c_0 низкомолекулярных веществ в эластомерах, в связи с чем исследование процессов растворения и диффузии ингредиентов эластомерных композиций имеет большое практическое значение. В ряде работ определены значения c_0 и коэффициентов диффузии D низкомолекулярных веществ (НМВ) в каучуках: антиоксидантов [4], вулканизующих агентов, ускорителей вулканизации (УВ) [5, 6]. Однако большинство исследований проведены на бинарных системах полимер — НМВ, между тем при введении в полимер двух и более компонентов возможно их взаимное влияние на растворимость каждого в эластомерной матрице. В литературе практически отсутствуют данные о поведении НМВ в подобных сложных композициях [7, 8]. Вместе с тем показано [9], что при хранении невулканизированных смесей на основе этилен-пропилендиенового эластомера (СКЭПТ) под влиянием сорбируемой влаги происходит химическое взаимодействие и объемное перераспределение УВ.

Цель работы — определение коэффициентов диффузии и равновесной растворимости следующих УВ: (бензтиазолил-2)-морфолинодисульфида (БМД), ди(2-бензтиазолил)дисульфида (ДБТД) и дитиодиморфолина (ДТДМ) как в бинарных композициях СКЭПТ — УВ, так и в тройных системах СКЭПТ — ДТДМ — БМД, СКЭПТ — ДТДМ — ДБТД, СКЭПТ — УВ — вода, а также оценка фазового состояния систем в широком температурном интервале.

В работе использовали промышленный этиленпропилендиеновый каучук марки СКЭПТ-40 с $M_n=57\,500$ и шириной ММР, равной 3,7, а также образец СКЭПТ, очищенный переосаждением этанолом из раствора в хлороформе. Пленки каучука готовили на целлофановой подложке и сушили при 60° под вакуумом до постоянного веса.

Технические УВ очищали перекристаллизацией из насыщенного раствора в хлороформе или спирте. Гранулы получали эмульгированием расплавов НМВ. $T_{пл}$ гранулированных УВ составляет для ДБТД 170° , для ДТДМ 122° и для БМД 130° .

Растворимость и коэффициенты диффузии УВ определяли методом, основанным на измерении кинетики растворения сферической гранулы твердого НМВ, запрессованной в пленки эластомера [6, 10]¹. За меру скорости растворения принимали время, в течение которого диаметр гранулы уменьшится на 10% ($t_{0,9}$).

Метод предполагает измерение скорости растворения гранулы в чистом полимере и его композициях, содержащих УВ с заданной концентрацией c_∞ от 0,1 до 1 вес %. Для приготовления таких композиций УВ вводили в раствор эластомера, из которого затем отливали пленки. Исследования проводили в интервале температур $70\text{--}170^\circ$, для ДБТД и $50\text{--}120^\circ$ для ДТДМ и БМД. Скорость растворения измеряли в бинарных (растворение гранулы УВ в СКЭПТ и в каучуке с предварительно введенным тем же самым УВ) и в тройных системах (растворение гранулы УВ в композиции СКЭПТ с другим УВ, а также в увлажненном СКЭПТ).

Расчет c_0 и D проводили по формуле

$$t_{0,9}^{1/2} = 0,2822 \frac{R_0}{\sqrt{D}} \left(\frac{a \sqrt{2 \rho}}{\sqrt{c_0 - c_\infty}} - b \right),$$

¹ Авторы благодарят И. С. Юровскую за оказанную помощь при освоении метода.

где R_0 – радиус сферической гранулы, см; D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; c_0 – равновесная растворимость, $\text{г}/\text{см}^3$; c_∞ – концентрация НМВ, вводимого в эластомер, $\text{г}/\text{см}^3$; a и b – постоянные [10].

Для бинарных систем каучук – УВ скорость растворения является функцией концентрации НМВ: в чистом эластомере для всех УВ она выше, чем в СКЭПТ, содержащем добавки этого же УВ (рис. 1). Используя численные значения a и b , представленные в работе [10], рассчитали c_0 и D . Линейность температурных зависимостей этих параметров в координатах уравнения Аррениуса позволяет получить экстраполированные значения c_0 и D при комнатной температуре и рассчитать энергию активации диффузии E_D и теплоты растворения H_p УВ в СКЭПТ. Эти параметры получены и для системы СКЭПТ – вода (табл. 1).

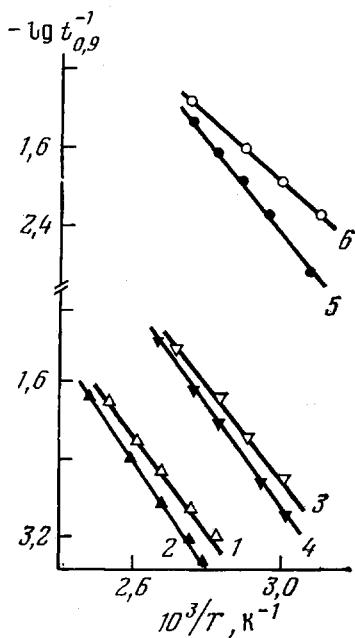


Рис. 1. Температурные зависимости скорости растворения гранул ДБТД (1, 2), БМД (3, 4), ДТДМ (5, 6) в СКЭПТ (1, 3, 5), СКЭПТ+ $+0,1$ вес.% ДБТД (2), СКЭПТ+ $+0,6$ вес.% БМД (4), СКЭПТ+ $+1$ вес.% H_2O (6)

составляют 0,1–3 мкм. Исследование микродифракции показало, что они имеют кристаллическое строение.

Для изучения тройных систем измеряли скорость растворения гранул УВ в композициях СКЭПТ, содержащих другой УВ в пределах $0,1 < c_\infty < 1$ вес.%. Температурные зависимости скорости растворения аналогичны представленным на рис. 1. В отличие от бинарных систем в тройных системах наблюдается повышение скорости растворения гранул УВ в эластомере, содержащем добавки другого УВ. В тройных композициях одновременное определение c_0 и D по методу, описанному в работе [10], не представляется возможным. Однако предполагая, что в области малых концентраций УВ (< 2 вес.%) коэффициент диффузии каждого вещества не зависит от концентрации других введенных в полимер НМВ, и принимая его равным D УВ в бинарных композициях при данной температуре, рассчитали значения c_0 УВ в тройных композициях. По растворимости УВ в бинарных системах СКЭПТ – УВ были построены диаграммы фазового состояния тройных композиций, представленные на рис. 2, а, б. Для исследованных систем СКЭПТ–ДТДМ–ДБТД, СКЭПТ–ДТДМ–БМД они однотипны и свидетельствуют об увеличении растворимости одного УВ в присутствии другого. Увеличение скорости растворения УВ наблюдалось нами также в техническом СКЭПТ по сравнению с очищенным экстракцией каучуком. В этом случае можно предположить влияние на растворимость низкомолекулярных добавок, например антиоксиданта.

Особый интерес представляло изучение влияния влаги на раствори-

мость УВ. Скорость растворения ДБТД и БМД в увлажненном СКЭПТ значительно выше, чем в сухом полимере (рис. 1). При условии постоянства коэффициента диффузии УВ в сухом и увлажненном эластомере рассчитали значения c_0 ДТДМ в СКЭПТ, содержащем 1 вес.% воды: при 60° она составила $5,1 \cdot 10^{-2}$ г/см³ т. е. в 5 раз выше, чем в СКЭПТ

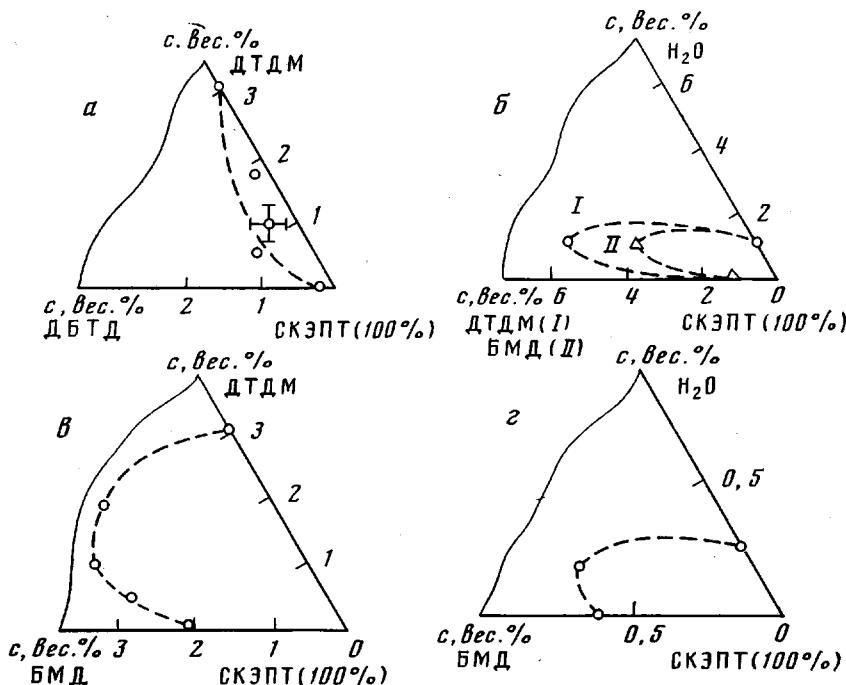


Рис. 2. Диаграммы фазового состояния тройных композиций СКЭПТ – ДТДМ – ДБТД, 80° (а); СКЭПТ – ДТДМ – БМД, 60° (б); СКЭПТ – ДТДМ – H_2O , 60° ; СКЭПТ – БМД – H_2O , 60° (б) и СКЭПТ – БМД – H_2O , 20° (г)

($1,1 \cdot 10^{-2}$ г/см³). Для получения тройных диаграмм фазового состояния системы СКЭПТ – УВ – вода были определены значения c_0 БМД в сухом и увлажненном эластомере и количество воды, сорбируемое СКЭПТ и его композицией с равновесным содержанием БМД (0,6 вес. %). На рис. 2, в, г зона полной совместимости трехкомпонентной системы в пределах точности, обеспечиваемой наблюдениями с помощью светового микроскопа, ограничена бинодалью, за границей которой наблюдается выделение в каучуковой матрице видимых в световой микроскоп частиц дисперсной фазы водного раствора и кристаллов УВ. Расчет растворимости УВ в зоне фазового расслоения системы при 20° и количество сорбированной воды

Таблица 1

Коэффициенты диффузии D , равновесная растворимость c_0 и энергетические параметры процесса растворения НМВ в СКЭПТ

| НМВ | $c_0 \cdot 10^5$, г/см ³ | $D \cdot 10^5$, см ² /с | $c_0 \cdot 10^2$, г/см ³ | $D \cdot 10^7$, см ² /с | $c \cdot 10^3$, г/см ³ | $D \cdot 10^7$, см ² /с | E_D | Нр |
|----------------------|---|--|---|--|---------------------------------------|--|-------|------|
| | 20° | 60° | 80° | кДж/моль | | | | |
| ДБТД | 9,2 | 0,65 | 0,073 | 1,0 | 1,7 | 3,2 | 57,5 | 34,8 |
| ДТДМ | 140 | 3,9 | 1,1 | 1,6 | 27 | 7,4 | 77,0 | 31,8 |
| БМД | 520 | 1,7 | 1,8 | 2,5 | 30 | 7,2 | 54,6 | 25,6 |
| H_2O | 230 | 170 | – | – | – | – | 22,6 | 12,6 |

~4% показал, что она увеличивается для ДТДМ и БМД примерно на порядок и составляет для ДТДМ $1,3 \cdot 10^{-2}$ г/см³ и для БМД $2,9 \cdot 10^{-2}$ г/см³. Однако наличие в системе воды в виде дисперской фазы позволяет предположить, что в зоне фазового расслоения УВ растворяется как в полимерной матрице, так и в водной фазе, образуя водный раствор УВ в полимере.

По кинетическим кривым скорости растворения УВ были рассчитаны значения эффективной энергии активации растворения E_p УВ в исследованных композициях СКЭПТ (табл. 2). Во всех композициях при растворении одного УВ в присутствии другого или воды наблюдается пони-

Таблица 2
Эффективные энергии активации растворения E_p , УВ в СКЭПТ
и его композициях с НМВ

| Композиция | E_p (кДж/моль) для композиций СКЭПТ с УВ | | |
|-----------------------------|--|-------|------|
| | ДВТД | ДТДМ | БМД |
| СКЭПТ | 100,8 | 102,5 | 79,8 |
| СКЭПТ + 0,5% ДТДМ | 86,9 | 107,5 | — |
| СКЭПТ + 1% ДТДМ | — | 123,0 | 73,5 |
| СКЭПТ + 0,1% ДВТД | 109,6 | 88,2 | — |
| СКЭПТ + 1% H ₂ O | — | 63,0 | 65,1 |

жение E_p . Этот факт вместе с повышением равновесной растворимости и скорости растворения УВ свидетельствует об увеличении совместимости компонентов. Вопрос о том, связано ли это явление с улучшением диспергирования одного вещества в присутствии другого по законам коллоидной химии [11] или с увеличением термодинамической совместимости компонентов в эластомерной матрице, является предметом дальнейших исследований. Наличие в молекулах УВ электронодонорных группировок и способность молекул воды образовывать водородные связи позволяют предположить возникновение специфических взаимодействий между растворимыми в эластомере НМВ, что ведет к повышению их равновесной растворимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Донцов А. А., Тарасова Г. А., Лапшова А. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1985.
2. Lederer D. A., Kearn K. E., Kulhs G. H. Rubber Chem. and Technol., 1982, v. 55, № 4, p. 1482.
3. Дегтева Т. Г., Грановская И. М., Гудкова В. М., Донцов А. А. Каучук и резина, 1979, № 4, с. 26.
4. Кузьминский А. С., Ланда И. А. Каучук и резина, 1977, № 10, с. 19.
5. Гришин Б. С., Туторский И. А., Юрловская И. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 1967.
6. Гришин Б. С., Туторский И. А., Юрловская И. С. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 5, с. 387.
7. Гришин Б. С., Ильина Е. А., Титова И. В. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 10, с. 224.
8. Юрловская И. С., Туторский И. А., Гришин Б. С. Промышленность синтетического каучука, шин и резинотехнических изделий, 1984, № 4, с. 21.
9. Петрова Т. Ф., Лапшова А. А., Донцов А. А. Каучук и резина, 1984, № 8, с. 22.
10. Гришин Б. С., Туторский И. А., Потапов Е. Э. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 130.
11. Тарасова З. Н., Донцов А. А., Шершнев В. Н., Ходжаева И. Д. Каучук и резина, 1977, № 6, с. 18.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Институт физической химии АН ССР

Поступила в редакцию
13.III.1985