

УДК 541.64:532.72

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА МИГРАЦИИ ПЛАСТИФИКАТОРОВ ИЗ ЭЛАСТОМЕРА

© 2000 г. А. В. Дедов\*, В. П. Столяров\*, Е. Б. Баблюк\*\*, В. Г. Назаров\*

\*Военный университет радиационной, химической и биологической защиты  
107005 Москва, Бригадирский пер., 13

\*\* Государственный научный центр Российской Федерации  
“Научно-исследовательский институт полупродуктов и красителей”  
103787 Москва, ул. Садовая, 1

Поступила в редакцию 01.03.99 г.  
Принята в печать 22.04.99 г.

Исследована миграция смеси пластификаторов из образцов резины на основе бутадиен-нитрильного каучука СКН-26М и влияние на этот процесс поверхностного фторирования эластомера. Предложены и проанализированы кинетические модели процесса, установлены оптимальные условия их применения. Рассмотрены возможные способы расчета коэффициента диффузии ингредиентов, а также факторы, определяющие особенности десорбции пластификаторов из эластомеров, подвергнутых поверхностной обработке.

### ВВЕДЕНИЕ

Стабильность свойств эластомеров и изделий из них во многом определяется продолжительностью сохранения их исходного состава. Миграция ингредиентов из эластомерных композиций приводит к ухудшению ряда полезных свойств материала и в конечном итоге к его разрушению даже при незначительных механических нагрузках. Этим обусловлена значимость исследования кинетики миграции ингредиентов и разработки моделей для достоверного прогнозирования данного процесса.

Предложено несколько подходов для моделирования миграции низкомолекулярных ингредиентов из полимеров. Наиболее универсальным является подход, учитывающий эстафетный механизм миграции ингредиентов, связанный с их переносом из объема к поверхности материала и удалением с поверхности различными способами в зависимости от природы среды контакта [1]. Этот подход получил развитие в ряде работ [2–5]. Другой подход связан с математической обработкой экспериментальных результатов и подбором соответствующих аналитических выражений [6].

Недостатком первого подхода [1] является необходимость измерения характеристик, определяющих потоки ингредиентов в объеме полимера (коэффициент диффузии и равновесная раство-

римость) и с поверхности материала в контактирующую среду, способную поглощать выделившиеся ингредиенты (летучесть в случае контакта с газом или коэффициенты диффузии в жидкости или твердом теле). Анализ литературных данных показывает, что подобные параметры определены для относительно небольшого количества ингредиентов [2].

Цель настоящей работы – моделирование процесса миграции смеси пластификаторов из эластомерных композиций. Исследованы композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука СКН-26М, в том числе образцы с поверхностью, модифицированной методом газофазного фторирования [7].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы эластомерной композиции готовили из стандартной смеси, включающей бутадиен-нитрильный каучук СКН-26М, наполнители, вулканизующие вещества, анти ozoneанты, противоставители и пластификаторы. В качестве пластификаторов использовали стеариновую кислоту и полиметилсиликсан-400, взятые соответственно в количестве 2 и 7 г на 100 г каучука. Анализ состава смеси показал, что при температурах эксперимента поток мигрирующих ингредиентов будет

включать в основную смесь стеариновой кислоты и полиметилсилооксана.

Кинетику десорбции пластификаторов определяли гравиметрическим методом на образцах размером  $30 \times 30 \times 2$  мм в свободном состоянии в вентилируемом воздушном термостате с точностью поддержания температуры  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Обработку поверхности эластомера фтором, существенно улучшающую комплекс свойств материала [7], выполняли согласно методике [8].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические кривые десорбции пластификаторов из образцов эластомеров представлены на рис. 1 в координатах  $M_t/M_0 - \tau^{0.5}$ , где  $M_t$  – масса пластификаторов, мигрирующих из эластомера за время  $\tau$ ,  $M_0$  – их начальное количество. Приведенные зависимости соответствуют верхней и нижней температурам эксперимента, остальные занимают промежуточное положение между ними.

Характер зависимостей показывает, что процесс десорбции пластификаторов из эластомера имеет две стадии. На первой скорость процесса является переменной величиной, а на второй близка к постоянной. Независимо от температуры эксперимента линейный участок зависимостей соответствует стадии, устанавливающейся после  $\sim 1$  ч термостатирования, скорость которой лимитируется диффузией пластификаторов в эластомере.

Наличие стадии с переменной скоростью миграции свидетельствует о неравномерном распределении пластификаторов в объеме исходного материала и их накоплении в его поверхностных слоях. Неравномерное распределение ингредиентов в эластомере обуславливает сложный механизм миграции. На первой стадии скорость процесса лимитируется потоком ингредиентов с поверхности материала в окружающую среду, а на второй – потоком в эластомере. Рост температуры приводит к увеличению количества ингредиентов, десорбирующихся на первой стадии процесса (рис. 1). При этом поток пластификаторов из объема образца к его поверхностным слоям увеличивается и становится соизмеримым с их потоком с поверхности.

Математический анализ зависимостей  $M_t/M_0$  от  $\tau$  позволил предложить два уравнения, которые достоверно моделируют кинетику интегральной миграции пластификаторов из резины в достаточно широком температурном диапазоне

$$M_t/M_0 = k\tau^d \quad (1)$$

$$M_t/M_0 = a - b\exp(-\tau/c) \quad (2)$$

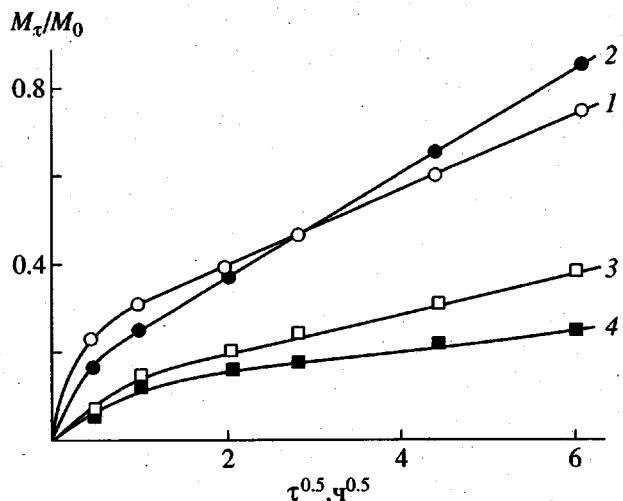


Рис. 1. Кинетика миграции пластификаторов из контрольного (1, 3) и фторированного (2, 4) образцов эластомерной композиции.  $T = 120$  (1, 2) и  $80^\circ\text{C}$  (3, 4).

Численные значения коэффициентов  $k, d, a, b$  и  $c$  представлены в табл. 1.

По физическому смыслу коэффициент  $k$ , имеющий размерность  $[\text{ч}^{-d}]$ , связан с количеством пластификаторов, мигрирующих за 1 ч. Отметим, что это время близко к времени перехода к диффузионной стадии миграции (рис. 1). Безразмерный коэффициент  $d$  отражает нестационарность процесса, которая может быть обусловлена концентрационной зависимостью скорости десорбции ингредиента в эластомере. Данные табл. 1 показывают, что коэффициент  $d \approx 0.4$  и практически не зависит от температуры и поверхностной обработки эластомера. Подробно смысл коэффициентов  $k$  и  $d$  рассмотрен в работе [9].

Более очевиден смысл коэффициентов в уравнении (2). Если взять  $a = 1$  (начальное содержание пластификаторов),  $b = 0.9$ , а  $1/c$  приравнять к  $\pi^2(D/(L/2)^2)$ , вводя тем самым эффективный коэффициент диффузии пластификаторов  $D$  и толщину образца эластомера  $L$ , то можно получить выражение, аналогичное интегральной форме второго закона Фика [10]

$$Q = Q_0[1 - 8/\pi^2 \exp(-4\pi^2 D\tau/L^2)], \quad (3)$$

где  $Q$  и  $Q_0$  – текущее и равновесное значения коэффициента сорбции. В нашем случае величины  $Q$  и  $Q_0$  заменены на  $M_t$  и  $M_0$ , а знак минус в уравнении (2) отражает уменьшение содержания пластификаторов в материале.

Таблица 1. Коэффициенты уравнений для расчета кинетики миграции пластификаторов

Образец	Температура, °C	Уравнение (1)			Уравнение (2)			
		k, ч <sup>-d</sup>	d	R*	a	b	c, ч	R*
Контрольный	80	0.06	0.42	0.96	1.0	0.92	250	0.98
	90	0.09	0.41	0.97	1.0	0.91	139	0.97
	100	0.14	0.40	0.96	1.0	0.91	82	0.96
	120	0.19	0.38	0.98	1.0	0.90	25	0.97
Фторированный	80	0.05	0.42	0.98	1.0	0.97	368	0.97
	90	0.08	0.42	0.98	1.0	0.94	155	0.96
	100	0.12	0.42	0.97	1.0	0.95	88	0.96
	120	0.16	0.45	0.98	1.0	0.96	25	0.98

\* Коэффициент корреляции между расчетными и экспериментальными величинами.

Преимущества экспоненциального выражения в сравнении со степенным связаны с возможностью определения из него коэффициента диффузии ингредиентов в эластомере, а также с возможностью использования для прогноза кинетики миграции известных величин D и их температурных зависимостей. Однако в подобной форме модель ограничивается только частным случаем десорбции, когда скорость процесса лимитируется диффузией ингредиента в эластомере. Известны системы [1–2, 6], в которых миграция определяется летучестью ингредиентов, что приводит к “выпячиванию” пластификаторов или образованию налета твердых добавок на поверхности полимеров.

Таблица 2. Характеристики процесса десорбции пластификаторов из резины

Образец	Температура, °C	D × 10 <sup>9</sup> (из уравнения (2))	D × 10 <sup>9</sup> (из уравнения (4))	E*, кДж/моль см <sup>2</sup> /с
		см <sup>2</sup> /с	см <sup>2</sup> /с	
Контрольный	80	1.1	1.0	5.9
	90	1.8	1.9	
	100	3.2	3.4	
	120	13	14	
Фторированный	80	0.75	0.72	10.5
	90	1.8	1.7	
	100	2.8	2.7	
	120	12	11	

\* Эффективная энергия активации диффузии.

Существует вероятность изменения лимитирующей стадии при переходе от повышенных температур ускоренных испытаний (широко применяемых в научных исследованиях) к нормальным условиям эксплуатации полимера, что ставит под сомнение возможность использования экстраполяции температурных зависимостей миграции [3].

Переход к уравнению с безразмерными коэффициентами формально исключает проблему определения лимитирующей стадии десорбции. В то же время отсутствие данных о зависимостях этих коэффициентов от температуры и химического строения полимеров и ингредиентов ограничивает возможности данного подхода к моделированию процессов десорбции [9].

Рассчитанные из уравнения (2) значения эффективного коэффициента диффузии ингредиентов представлены в табл. 2, в которой для сравнения приведены аналогичные величины, рассчитанные традиционным способом [10] из уравнения

$$D = 0.049 \frac{L^2}{\tau_{0.5}}, \quad (4)$$

где  $\tau_{0.5}$  – время, за которое масса пластификаторов в эластомере уменьшается в 2 раза.

Из табл. 2 видно, что значения эффективного коэффициента диффузии пластификаторов не зависят от используемых для расчета уравнений; это указывает на возможность применения предложенного уравнения (2).

Температурные зависимости коэффициента  $k$  в координатах  $k - 1/T$  имеют линейный вид и описываются для контрольных образцов уравнением (5), а для фторированных – уравнением (6)

$$k = 1.36 - 460 \times (1/T) \quad (5)$$

$$k = 1.15 - 390 \times (1/T) \quad (6)$$

Анализ температурных зависимостей показывает, что при  $T = 338$  К ( $65^\circ\text{C}$ ) для контрольных и модифицированных образцов  $k = 0$ . Следовательно, при дальнейшем снижении температуры уравнение (1) теряет смысл, что свидетельствует о значительных трудностях при разработке универсального выражения. В рассматриваемом виде модель может быть использована только для прогноза скорости миграции, определяемой в основном диффузией пластификаторов в эластомере. По-видимому, при температуре ниже  $65^\circ\text{C}$  происходит изменение лимитирующей стадии десорбции пластификаторов, и вид расчетного уравнения должен быть изменен.

В отличие от процессов десорбции ингредиентов из полиолефинов [11] и ПВХ [4] миграция пластификаторов из эластомера имеет ряд особенностей, обусловленных структурой резины и составом ингредиентов.

Сетчатая структура и относительно сложный состав эластомерной композиции увеличивает количество факторов, влияющих на поток ингредиентов в объеме полимера. Сложный состав мигрирующего потока в отличие от массопереноса одного ингредиента [4, 11] обуславливает взаимное влияние компонентов на характеристики, определяющие десорбцию ингредиентов (растворение, диффузия в эластомере и в окружающей среде).

Степень влияния фторирования поверхности эластомера на скорость десорбции пластификаторов определяется температурой эксперимента (рис. 1). Общим проявлением эффекта фторирования поверхности полимера во всем диапазоне температур эксперимента является изменение коэффициента  $k$  (доли ингредиентов, мигрирующих за 1 ч) и некоторое увеличение продолжительности первой стадии десорбции.

Снижение скорости десорбции ингредиентов из модифицированного эластомера по сравнению с контрольными образцами обусловлено изменением химического строения и структуры поверхностного слоя полимера, прежде всего вследствие специфического межмолекулярного взаимодействия фторированных макромолекул [8]. Связанное с этим уменьшение гибкости и сегментальной подвижности [12] препятствует диффузии ингреди-

ентов. Отмеченные изменения структуры поверхностного слоя эластомера приводят к увеличению эффективной энергии активации диффузии пластификаторов, что подтверждается данными табл. 2. Особенности свойств поверхностного фторированного слоя обуславливают целесообразность применения данного способа модификации для снижения скорости десорбции, лимитируемой диффузией ингредиентов в эластомере.

Однако, как следует из рис. 1, эффективность фторирования проявляется только до определенной температуры. Влияние температуры на сохранение барьерных свойств определяется релаксационными процессами, которые приводят к появлению дефектности в поверхностном фторированном слое, в том числе вследствие диффузии в него низкомолекулярных компонентов, и к сближению величин потоков ингредиентов из модифицированных и контрольных образцов.

Наиболее эффективным является использование эластомерных композиций и изделий из них с фторированной поверхностью при температуре ниже  $90^\circ\text{C}$ , что вполне достаточно для большинства практических задач.

Авторы выражают благодарность И.С. Пятошу и С.В. Тихоновой (ООО "РЕАМ-РТИ") за плодотворное обсуждение результатов и предоставленные образцы эластомеров.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Calvert P., Billingham N. // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V.24. № 3. P.357.
2. Scott G. Developments in Polymer Stabilization. London: Applied Sci. Publ. 1980. V. 1. Ch. 5 P.185.
3. Назаров В.Г., Дедов А.В., Клитный Ф.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т.33. № 4. С.283.
4. Назаров В.Г., Дедов А.В., Семенов А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 12. С.927.
5. Назаров В.Г., Дедов А.В., Семенов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 1. С. 80.
6. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М: Химия, 1986.
7. Назаров В.Г., Седов В.В., Юрьевский В.С. // Тез. докл. 8 Симп. "Проблемы шин и резинокордных композитов". М.: НИИШП, 1997. Т. 2. С. 273.
8. Назаров В.Г. // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. № 2. С. 226.

9. Дедов А.В., Баблюк Е.Б., Назаров В.Г. // Каучук и резина. 1998. № 5. С. 39.
10. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров (методы исследований). М.: Химия, 1979.
11. Дедов А.В., Назаров В.Г. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 2. С. 316.
12. Фторполимеры / Под ред. Уолла Л. М.: Мир, 1975.

## Modeling of Plasticizer Migration from Elastomer

A. V. Dedov\*, V. P. Stolyarov\*, E. B. Bablyuk\*\*, and V. G. Nazarov\*

\*Military University of Radiation, Chemical, and Biological Defense,  
Brigadirskii per. 13, Moscow, 107005 Russia

\*\*State Scientific Center of the Russian Federation, Research Institute of Organic Semiproducts and Dyes,  
ul. Sadovaya 1, Moscow, 103787 Russia

**Abstract**—Migration of a plasticizer mixture from a vulcanized SKN-26M butadiene-nitrile rubber and the effect of sample surface fluorination on this process were studied. Various kinetic models are proposed and analyzed, and the optimum conditions of their application are found. Methods for calculating the diffusion coefficients are developed and factors governing the plasticizer desorption from elastomers upon the surface treatment are discussed.