

Министерство образования и науки России
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Б.С. Гришин

**РАСТВОРИМОСТЬ И ДИФФУЗИЯ
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
ВЕЩЕСТВ В КАУЧУКАХ
И ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ**

Монография

Казань
Издательство КНИТУ
2012

УДК 678.01.53.083
ББК 35.72

Гришин Б.С.

Растворимость и диффузия низкомолекулярных веществ в каучуках и эластомерных композитах : монография / Б.С. Гришин; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2012. – 144 с.
ISBN 978-5-7882-1371-2

В монографии впервые проведен всесторонний анализ и обобщение теоретических представлений и экспериментальных данных в области диффузии и растворимости низкомолекулярных веществ (газы, пары, жидкости, ингредиенты резиновых смесей) в каучуках и эластомерных композитах. Монография состоит из четырёх глав. В главе 1 рассматриваются методы определения параметров диффузии и растворимости низкомолекулярных веществ в каучуках и эластомерных композитах. В главах 2 и 3 приведены данные по растворимости и диффузии широкого круга низкомолекулярных веществ в каучуках и эластомерных композитах. Анализируется влияние свойств низкомолекулярных веществ, характеристик каучуков и эластомерных композитов на параметры диффузии и растворимости низкомолекулярных веществ. В главе 4 рассматривается роль процессов диффузии и растворения низкомолекулярных веществ в формировании структуры и свойств эластомерных композитов.

Книга рассчитана на широкий круг работников предприятий и организаций нефтехимической промышленности. Является практическим пособием для инженерно-технических, научно-технических работников и организаций резиновой промышленности, промышленности синтетического каучука, производителей других видов сырья и материалов для резиновой промышленности. Книга представляет интерес для преподавателей, студентов и аспирантов высших учебных заведений химико-технологического профиля.

Подготовлена на кафедре технологии синтетического каучука.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты: доктор химических наук, профессор *Е.Э. Потанов*
доктор химических наук, профессор *С.С. Галибеев*

ISBN 978-5-7882-1371-2

© Гришин Б.С., 2012

© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2012

Содержание

Введение	5
Глава 1. Методы определения параметров диффузии и растворимости НМВ в каучуках и эластомерных композитах	8
1.1. Методы определения проницаемости, диффузии и растворимости газов и паров	10
1.2. Методы определения параметров диффузии и растворимости НМВ в эластомерах путём послыонного анализа содержания НМВ в диффузионной зоне	13
1.3. Методы определения параметров диффузии и растворимости НМВ в эластомерах путём анализа содержания НМВ в поверхностных слоях эластомера	15
1.4. Методы определения растворимости и диффузии жидкостей в эластомерах	19
1.5. Прямой метод определения скорости растворения, параметров диффузии и растворимости твёрдых низкомолекулярных веществ в эластомерах	22
Приложение	30
Литература	31
Глава 2. Растворимость низкомолекулярных веществ в каучуках и эластомерных композитах	33
2.1. Растворимость газов и паров в эластомерах	39
2.2. Растворимость ингредиентов резиновых смесей в эластомерах	46
2.2.1. Растворимость ингредиентов в сополимерах	53
2.2.2. Растворимость и распределение ингредиентов в смесях каучуков	55
2.2.3. Влияние молекулярной массы и степени сшивания каучуков на растворимость ингредиентов	57
2.2.4. Растворимость ингредиентов в наполненных каучуках	59
Литература	65

Глава 3. Диффузия низкомолекулярных веществ в каучуках и эластомерных композитах	68
3.1. Диффузия газов и паров в эластомерах	68
3.1.1. Влияние наполнителей на диффузию газов и паров в эластомерах	75
3.2. Диффузия жидкостей в эластомеры	77
3.3. Диффузия ингредиентов в эластомерах	81
3.3.1. Диффузия ингредиентов в гомополимерах	81
3.3.2. Особенности температурной зависимости коэффициента диффузии НМВ в каучуках	86
3.3.3. Влияние молекулярной массы и степени сшивания каучуков на диффузию ингредиентов	89
3.3.4. Диффузия ингредиентов в сополимерах	90
3.3.5. Диффузия ингредиентов в пластификаторах и пластифицированных каучуках	94
3.3.6. Диффузия ингредиентов в наполненных каучуках	99
Литература	100
Глава 4. Роль процессов диффузии и растворения НМВ в формировании структуры и свойств эластомерных композитов	104
4.1. Смеси каучуков и многослойные эластомерные композиты	112
4.2. «Выцветание» ингредиентов	118
4.3. Резинокордные композиты	
4.3.1. Резинометаллокордные композиты	119
4.3.2. Резиновые композиты, армированные текстильными волокнами	128
4.4. Старение и стабилизация	129
4.5. Газопроницаемость в многослойных изделиях	135
Литература	139
Основные понятия	141
Принятые сокращения	142

ВВЕДЕНИЕ

Процессы диффузии и растворения низкомолекулярных веществ (НМВ) в полимерах представляют интерес для многих областей физикохимии полимеров и имеют большое практическое значение. Закономерности диффузии и растворения НМВ в полимерах определяются молекулярно-структурными свойствами полимеров, поэтому изучение этих процессов рассматривается как эффективный метод исследования структуры полимеров наряду с другими физическими методами.

Процессы диффузии и сорбции газов, паров и органических растворителей в полимерах, преимущественно в стеклообразном состоянии, интенсивно исследовались зарубежными и отечественными специалистами. Результаты этих исследований нашли отражение в монографической литературе, к числу наиболее значимых из которых следует отнести следующие: Crank J. *The Mathematics of Diffusion*. 1956; Crank J., Park G.S. *Diffusion in Polymer*. 1983; Рейтлингер С.А. *Проницаемость полимерных материалов*. 1974; М.Я. Малкин, А.Е. Чалых. *Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения*. 1979. В этой области достигнуты значительные успехи, накоплен большой экспериментальный материал, установлены корреляции диффузионных параметров со свойствами НМВ и полимерной среды. Диффузионные процессы указанных веществ в полимерах можно условно разделить на два типа. К первому относится диффузия простых газов с малыми размерами молекул, для которого характерна низкая растворимость в полимерах и отсутствие концентрационной зависимости коэффициента диффузии. Второй тип наблюдается при диффузии органических паров и растворителей с относительно большими размерами молекул, высокой растворимостью в полимерах и сильной концентрационной зависимостью коэффициента диффузии. С другой стороны, процессы диффузии и растворения НМВ определяются физическим и фазовым состоянием полимеров. Механизмы транспортных процессов НМВ в стеклообразных полимерах и каучуках существенно различаются.

Процессы диффузии и растворения НМВ в эластомерах, благодаря высокой сегментальной подвижности, имеют значительно больше общего с подобными процессами в жидких средах, чем в стеклообразных полимерах. Вместе с тем существует и ряд

принципиальных отличий транспортных процессов НМВ в каучуках и жидких средах, обусловленных прежде всего высокой объёмной вязкостью и высокой степенью кооперации молекулярного движения в каучуках. Эти отличия становятся ещё более значимыми при переходе к эластомерным композитам, представляющими собой многокомпонентные системы с многообразными видами взаимодействий компонентов и влиянием каждого из них на процессы массопереноса НМВ.

Значительно меньшее внимание в монографической литературе уделено вопросам диффузии и растворимости твёрдых НМВ в каучуках и эластомерных композитах на их основе. Вместе с тем большинство ингредиентов резиновых смесей, к числу которых относятся агенты вулканизации, ускорители, стабилизаторы, модификаторы и др., являются твёрдыми веществами. Диффузия твёрдых НМВ сочетает в себе черты, присущие обоим типам, поскольку молекулы ингредиентов резиновых смесей характеризуются большими размерами и относительно низкой растворимостью в каучуках. Поэтому закономерности, установленные при изучении диффузии и сорбции газов, паров и органических растворителей в стеклообразных полимерах, нельзя переносить без дополнительного уточнения и экспериментальной проверки на системы твёрдые НМВ – эластомер.

В настоящей монографии предпринята попытка провести всесторонний анализ и обобщение опубликованных данных по диффузии и растворимости НМВ, включая ингредиенты резиновых смесей в каучуках и эластомерных композитах на их основе с оценкой роли этих процессов в формировании структуры и свойств эластомерных композитов. В первой главе рассматриваются методы изучения транспортных процессов и расчета параметров диффузии и растворимости газов, паров, жидкостей и твёрдых НМВ в эластомерах. Во второй и третьей главах анализируется влияние состава, структуры, молекулярной массы каучуков, степени сшивания, пластификации, типа и содержания усиливающих наполнителей на параметры диффузии и растворимости НМВ, включая ингредиенты резиновых смесей, в эластомерах. Рассматриваются особенности структуры растворов в каучуках ряда ингредиентов, имеющих дифильные молекулы, и взаимное влияние компонентов резиновых смесей, включая адсорбцию на усиливающих наполнителях на параметры

диффузии и растворимости ингредиентов. Приводятся расчётные методы определения параметров диффузии и растворимости НМВ в эластомерах.

Четвёртая глава посвящена рассмотрению роли процессов диффузии и растворимости НМВ в формировании структуры и свойств эластомерных композитов, в том числе:

- в каучуках, смесях каучуков и многослойных эластомерных композитах;

- в процессах распада пересыщенных растворов ингредиентов, сопровождаемые «выцветанием» ингредиентов на поверхность эластомеров;

- в резино-кордных композитах;

- в процессах старения и стабилизации эластомеров;

- при производстве газоизолирующих композиций и газопроницаемости многослойных изделий.

Автор выражает признательность и благодарность за помощь в подготовке монографии и ценные замечания.

Автор отдаёт себе отчёт в том, что монография не лишена недостатков, а некоторые обсуждаемые проблемы являются дискуссионными, и будет признателен читателям, которые выскажут критические замечания по содержанию отдельных глав книги и существу обсуждаемых проблем.

Глава 1

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ДИФФУЗИИ И РАСТВОРИМОСТИ НМВ В КАУЧУКАХ И ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ

В соответствии с одним из основных положений диффузионной теории гетерогенного взаимодействия на поверхности раздела фаз растворимое вещество - растворитель практически мгновенно достигает равновесия с формированием очень тонкого слоя насыщенного раствора, а скорость процесса растворения определяется диффузией вещества из этого слоя в основную массу растворителя. В общем случае, коэффициент диффузии - показатель скорости процесса перераспределения вещества между различными частями системы при наличии градиента химического потенциала [1-4].

Указанное положение в сочетании с двумя основными уравнениями феноменологической теории диффузионных процессов - уравнениями Фика, описывающими процессы стационарной и нестационарной диффузии являются теоретической основой для определения диффузионно-сорбционных параметров, как при физических измерениях, так и при анализе диффузионно-сорбционных явлений при изготовлении, переработке резиновых смесей, эксплуатации и хранении резинотехнических изделий.

Первое уравнение Фика устанавливает соотношение между плотностью диффузионного потока вещества (J - количество вещества, прошедшего в единицу времени через единицу площади сечения, нормального к «х») и градиентом концентрации (изменение концентрации вещества на единицу длины в направлении нормали к поверхности постоянной концентрации) в стационарном процессе диффузии:

$$J = - D \frac{dc}{dx}. \quad (1.1)$$

Знак минус показывает, что диффузия происходит в направлении убывания концентрации. Размерность коэффициента диффузии - длина²/ время. Если концентрацию выразить в г/см³, то очевидно коэффициент диффузии численно равен потоку вещества при $dc/dx = 1$ г/см⁴. Поскольку поток стремится устранить неравномерность в распределении вещества в системе, то

коэффициент диффузии является мерой скорости, с которой система способна при заданных условиях выравнять разность концентрации.

Второе уравнение Фика, определяет изменение концентрации вещества в различных точках пространства, как функцию времени в нестационарном процессе диффузии:

$$dc/dt = D d^2c / dx^2. \quad (1.2)$$

Для расчёта диффузионно-сорбционных параметров проводится решение уравнений Фика с определёнными граничными и начальными условиями, которые в свою очередь задаются параметрами исследуемых процессов [1-2, 5]. В частности, решение первого уравнения Фика для стационарного потока вещества (Q), диффундирующего через пластину полимера толщиной x, площадью S за время t при градиенте концентраций $\Delta c/x$, приводит к следующему соотношению:

$$Q = D \Delta c / x S t. \quad (1.3)$$

В этом уравнении, в общем случае, Δc соответствует равновесной растворимости вещества в полимере (C_0) или для газов, растворимость которых подчиняется уравнению Генри - $\Delta c = c_0 \Delta p$, где p – давление газа.

Частное решение второго уравнения Фика позволяет рассчитать поток и количество вещества, диффундирующего в полимерное тело через плоскость $x = 0$ в предположении, что на границе контакта практически мгновенно устанавливается и поддерживается в течение всего процесса постоянная концентрация растворяемого вещества, равная его растворимости в полимере (C_0):

$$J_{x=0} = c_0 \sqrt{D / \pi t}, \quad (1.4)$$

$$Q = 2c_0/\pi \sqrt{Dt}. \quad (1.5)$$

Применительно к процессу растворения твёрдых НМВ, имеющих форму сферических гранул с радиусом R, решение уравнения Фика приводит к следующему выражению для скорости растворения НМВ в полимерах [3, 16]:

$$dR/ dt = D / \rho C_0 [1/ R + 1/ (\pi Dt)^{1/2}], \quad (1.6)$$

где ρ – плотность НМВ.

Таким образом, массоперенос газов, паров, жидких и твёрдых ингредиентов в полимерах является интегральной характеристикой диффузионно-сорбционных параметров системы.

Выбор метода определения параметров диффузии и растворимости НМВ в эластомерах зависит в основном от агрегатного состояния НМВ (газообразное, парообразное, жидкое или твёрдое) и от уровня совместимости НМВ с эластомером. В первом приближении системы НМВ – эластомер по уровню совместимости можно разделить на две группы: - низкая растворимость НМВ в эластомере, отсутствие заметной концентрационной зависимости коэффициента диффузии; - высокая растворимость НМВ в эластомерах, наличие ярко выраженной концентрационной зависимости коэффициента диффузии. К первой группе относятся диффузия и растворимость простых газов, твёрдых НМВ (основные ингредиенты резиновых смесей), паров и жидкостей с параметрами растворимости значительно отличающимися от параметров растворимости эластомера. К второй группе относятся жидкости (растворители) с близкими значениями параметров растворимости с эластомером.

1.1. Методы определения проницаемости, диффузии и растворимости газов и паров

Коэффициент диффузионной проницаемости (P) определяется коэффициентами диффузии (D) и растворимости (σ) газа или пара в эластомере [3, 6-7]:

$$P = D \sigma. \quad (1.7)$$

При стационарном состоянии потока газа или пара через плёнку исследуемого материала, при котором не происходит изменения концентрации в единице объёма диффузионной среды, количество вещества, прошедшего через пластину толщиной x и площадью S за время t при градиенте концентрации $\Delta c / x$ (Q), решение уравнение Фика приводит к выражению:

$$Q = D (\Delta c / x) S t \quad (1.8)$$

Растворимость газов или паров в эластомерах в основном подчиняется закону Генри:

$$c = \sigma p, \quad (1.9)$$

где p – давление газа или пара в атм, σ коэффициент растворимости, $\text{см}^3(\text{газа}) / \text{см}^3(\text{эластомера}) \text{ атм}$. Комбинируя уравнения (1.8) и (1.9) получаем следующее выражение для стационарного потока газа или пара через полимерную мембрану:

$$Q = D\sigma (\Delta p / x) S t \quad (1.10)$$

Коэффициент диффузионной проницаемости определяется из уравнений (1.7) и (1.10):

$$P = Q x / \Delta p S t. \quad (1.11)$$

Проницаемость можно определять прямыми (мембранными) и косвенными (сорбционными) методами [3]. Газо- и паропроницаемость эластомеров прямыми или мембранными методами проводят путём измерения количества газа или пара, прошедшего через полимерную мембрану при заданных условиях с использованием приборов, представляющих собой замкнутые ячейки, разделённые на две камеры испытуемой полимерной мембраной. В одну камеру подаётся газ или пар, а в другой определяют количество газа (или пара), прошедшего через мембрану, по измерению давления, объёма, массы или концентрации. Для определения коэффициентов проницаемости, коэффициентов диффузии и сорбции, полученные экспериментальные данные о количестве газа или пара, прошедшего через полимерную мембрану, пересчитывают на единичные значения толщины и площади образца, времени прохождения и давления используемого газа или пара, согласно уравнениям (1.10) и (1.11). Растворимость газов и паров в эластомерах определяют на сорбционных установках, на которых измеряют равновесное поглощение газа или пара образцом полимера известного объёма и массы. Для определения количества поглощенного газа или пара

применяют манометрический, хроматографический, масс-спектрометрический, весовой (весы Мак-Бена) и волнометрический методы. Сорбционные установки для определения растворимости газов и паров в полимерах описаны в работах [2, 3, 8]. Для определения коэффициента диффузии измеряют скорость изменения массы образца в ходе сорбционного эксперимента. Уравнение диффузии для начальной стадии сорбции газов или паров пластиной эластомера толщиной l ($\gamma = Mt / M^{\infty} < 0,4$) упрощается и принимает вид удобный для обработки опытных данных [4]:

$$\gamma = 4 / \pi^{1/2} (D t / l^2)^{1/2}. \quad (1.12)$$

Результаты измерений представляют в виде графика зависимости $\gamma - t^{1/2}$, а коэффициент диффузии вычисляют по формуле:

$$D = (\pi/16) G^2, \quad (1.13)$$

где $G = \partial \gamma / \partial t^{1/2}$

Для конечных стадий сорбции ($\gamma = Mt / M^{\infty} > 0,4$) кинетика сорбции описывается следующим уравнением:

$$\gamma = 1 - 8 / \pi^2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-n^2 \pi^2 D t / l^2). \quad (1.14)$$

Это уравнение для обработки экспериментальных данных записывается в логарифмической форме:

$$\ln (1 - \gamma) = \ln 8 / \pi^2 - \pi^2 D t / l^2. \quad (1.15)$$

Значения коэффициентов диффузии вычисляют по тангенсу угла наклона зависимости $\ln (1 - \gamma)$ от t по уравнению:

$$D = (l^2 / \pi^2) \operatorname{tg} \alpha. \quad (1.16)$$

Для обработки опытных данных, когда M^{∞} неизвестно пользуются дифференциальной формой уравнения:

$$\ln G = \ln (8 M^{\infty} D / l) - \pi^2 D t / l^2, \quad (1.17)$$

где $G = \partial M / \partial t$ – скорость изменения массы образца

Строят графическую зависимость $\ln G$ от t , по тангенсу угла наклона которой вычисляют коэффициент диффузии $D = (l^2 / \pi^2) \operatorname{tg} \alpha$, а затем по уравнению рассчитывают M^{∞} .

1.2. Методы определения параметров диффузии и растворимости НМВ в эластомерах путём послойного анализа содержания НМВ в диффузионной зоне

Для определения параметров диффузии и растворимости НМВ в эластомерах, относящихся к первой группе систем по уровню совместимости (ограниченно совместимы) наибольшее распространение получили методы, основанные на определении концентрации НМВ по направлению диффузии или методы послойного анализа (частный случай метод контактирующих и затем разделяемых образцов) [4, 6, 9]. С образца эластомера, приготовленного обычно в виде цилиндра, по истечении заданного времени при определённой температуре от начала контакта полимера с диффундирующим в него веществом (в виде твёрдого вещества, твёрдого вещества со связующим, жидкости ограниченно растворяющейся в эластомере, пластинки эластомера определённой толщины с заданной концентрацией НМВ) последовательно снимаются слои толщиной 20 – 30 мкм с поверхностью $\sim 1 \text{ см}^2$. Контроль концентрации НМВ в диффузионной зоне может проводиться с применением следующих методов: - оптической интерферометрии; - электрозондовым рентгеновским микроанализом; - сканирующей ИК спектроскопией; - методом движущихся границ с помощью индикаторов – по изменению цвета люминесцентного свечения, оптические, автордиографические и др.; - химический или спектральный анализ концентрации НМВ в отдельных слоях эластомера. Все аналитические уравнения, используемые в этой группе методов получены при постоянном коэффициенте диффузии, не зависящим от концентрации диффузанта в эластомере. При контакте твёрдого вещества или ограничено совместимой с эластомером жидкости с эластомером, представляющим собой полубесконечное тело, ограниченное плоскостью при $x = 0$ и

лишённое в начальный момент времени диффундирующего вещества $c_1 = 0$, НМВ проникает извне, причём на границе этого тела мгновенно устанавливается и поддерживается в течение всего эксперимента постоянная концентрация c_0 , равная равновесной растворимости НМВ в эластомере. В этом случае решение уравнения имеет следующий вид [4]:

$$c_i = c_0 (1 - \operatorname{erf} x / \sqrt{4Dt}), \quad (1.18)$$

где: c_i – концентрация НМВ в i -ом слое диффузионной зоны; символ erf означает интеграл ошибок Гаусса, значение которого приводятся в справочниках [9]. Таблица интеграла ошибок Гаусса приведена в Приложении. Последовательность обработки экспериментальных данных: - строится зависимость $c_i - f(x)$, экстраполяцией этой зависимости на $x = 0$ определяется значение равновесной растворимости НМВ в эластомере - c_0 ; - для каждого i -ого слоя определяются значения отношения c_i / c_0 и по уравнению 1.18 соответствующие значения $\operatorname{erf} x / \sqrt{4Dt}$; - используя справочные таблицы интеграла ошибок Гаусса, определяют значения аргумента $x / \sqrt{4Dt}$ при известных значениях x и t .

В методах определения концентрации по направлению потока при контакте слоёв полимера, в одном из которых концентрация НМВ – c_1 , а в другом c_2 (в частном случае $c_2 = 0$), решение 2-ого уравнения Фика принимает следующий вид [4]:

$$C = (c - c_2 / c_1 \cdot c_2) = 1/2 - (1 - \operatorname{erf} u) \quad (1.19)$$

где $u = x / \sqrt{4Dt}$.

Коэффициенты диффузии НМВ можно вычислить двумя путями. Из опытных данных можно найти значения $(c - c_2 / c_1 \cdot c_2)$ при определённых значениях x и t , по уравнению (1.19) рассчитать значение $\operatorname{erf} u$ и, пользуясь табличными данными, определить значение аргумента u . Затем по известным значениям u , x и t определить коэффициент диффузии по уравнению:

$$D = x^2 / 4 u^2 t \quad (1.20)$$