

МАССОПЕРЕНОС ДИБУТИЛСЕБАЦИНАТА В ВУЛКАНИЗАТЫ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ И БУТАДИЕН-МЕТИЛСТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

С.В. Фомин, доцент кафедры, Е.С. Широкова, аспирант
кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и эластомеров
ГОУ ВПО «Вятский государственный университет»
e-mail: rubber_zerg@mail.ru

Исследован процесс массопереноса дибутилсебацата (ДБС) в объем вулканизатов на основе бутадиен-нитрильных и бутадиен-метилстирольных каучуков. Установлено, что процесс диффузии ДБС в вулканизаты на основе бутадиен-нитрильных каучуков является нестационарным; рассчитаны коэффициенты диффузии ДБС в объем вулканизатов на основе каучуков СКН-18, СКН-26, СКН-40 и СКМС-30АРК; определены параметры, характеризующие совместимость пластификатора с вышеуказанными каучуками; рассчитаны значения работы адгезии. В ходе исследований подтверждено влияние характеристик полимерной фазы на кинетику процесса массопереноса.

The investigation of diffusion of dibutylsebacinate in butadien-acrylonitrilic and butadien-methylstyrolic vulcanizates was realized. It was shown that diffusion process in butadien-acrylonitrilic vulcanizates isn't stationary. Diffusion coefficients of dibutylsebacinate in butadien-acrylonitrilic and butadien-methylstyrolic vulcanizates was calculated. Parameters describing compatibility of plasticizer with above named rubbers was determined. Adhesion characteristics were calculated. It was shown that structures of rubber and plasticizer are influence upon mass transfusion kinetic

Ключевые слова: массоперенос, граничные слои, послойный анализ, дибутилсебацат, бутадиен-нитрильные каучуки, бутадиен-метилстирольный каучук

Keywords: mass transfusion, boundary layers, layers analys, dibutylsebacinate, butadien-acrylonitrilic and butadien-methylstyrolic rubber

В процессе изготовления и эксплуатации многослойных резиновых изделий наблюдается целый ряд явлений физического характера: распределение ингредиентов в полимерной матрице, их растворимость, массоперенос ингредиентов из одной области резиновой смеси в другую, из одного конструкционного элемента в другой. В настоящее время утвердившимся является представление о наличии обширной переходной зоны на границе раздела дублируемых материалов [1].

Обязательным компонентом почти всех резиновых смесей являются пластификаторы. Пластификаторы снижают расход энергии, продолжительность изготовления резиновых смесей и теплообразование в процессе смешения, облегчают диспергирование ингредиентов смеси в каучуке, формование на каландрах и червячных машинах, заполнение сложных форм и т.д. [2].

В литературе [3–8] неоднократно подчеркивалось, что ингредиенты этого класса участвуют в процессах массопереноса и формировании переходной зоны.

В качестве объектов исследования в данной работе выбраны каучуки СКН-18, СКН-26, СКН-40 и СКМС-30АРК. Резиновые смеси на основе комбинаций бутадиен-нитрильных и бутадиен-метилстирольных каучуков применяется на ОАО «Кировский комбинат «Искож» для производства маслобензостойких подошв. В качестве пластификатора выбран сложноэфирный пластификатор дибутилсебацат (ДБС) – один из

наиболее доступных и распространенных соединений для создания многокомпонентных полимерных материалов с комплексом ценных технических свойств [9].

Представляло интерес изучение массопереноса пластификатора ДБС в объем вулканизатов на основе указанных выше каучуков и выявление влияния природы каучуков и пластификатора на скорость этого процесса.

Изучение массопереноса ДБС проводили методом послойного анализа (методом «пачек»), описанном в [10–12]. Методика исследования включала следующие этапы:

1. Приготовление образцов пленок толщиной 100-150 мкм. Рецепт резиновых смесей для изготовления пленок являлась стандартной [2], но из нее был исключен технический углерод.

2. Дублирование пленок с диффузантом (ДБС) в течение определенного времени (от 1 часа до 10 суток).

3. Определение концентрации диффузанта в каждой пленке. Определение концентрации проводили с помощью ИК-Фурье-спектрометра «Инфралюм ФТ-801» путем оценки интенсивности полос, соответствующих колебаниям карбонильной группы пластификатора по сравнению с интенсивностью полосы стандарта, соответствующей полосе поглощения CN-группы для бутадиен-нитрильных каучуков и полосе поглощения ароматической группы для каучука СКМС-30АРК.

4. Построение концентрационных профилей – зависимость концентрации ДБС от расс-

тояния до границы раздела.

5. Расчет коэффициента диффузии. Определение коэффициентов диффузии проводили на основании второго закона Фика:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (1)$$

В ходе расчетов было выявлено, что значение коэффициента диффузии ДБС в объем вулканизатов на основе бутадиен-нитрильных каучуков с течением времени изменяется, что не позволяет использовать термин «коэффициент диффузии», подразумеваемая константа. В связи с этим, по нашему мнению, более корректно говорить о кажущемся коэффициенте диффузии.

Для оценки влияния природы каучука и пластификатора на скорость процесса массопереноса по результатам равновесного набухания был определен параметр, характеризующий взаимодействие каучука с пластификатором. В табл. 1 представлены данные по расчету коэффициентов диффузии, значения параметров, характеризующих взаимодействие пластификатора с каучуком, а также температуры стеклования исследуемых каучуков. Также в табл. 1 представлены параметры растворимости исследуемых каучуков, рассчитанные по методике, описанной в [13]. Параметр растворимости ДБС, определенный по названной методике, составляет $18.3 \text{ (Дж/см}^3)^{1/2}$.

Таблица 1. Параметры, характеризующие процесс массопереноса и свойства веществ.

Показатели	Тип каучука			
	СКН-18	СКН-26	СКН-40	СКМС-30 АРК
Параметр, характеризующий взаимодействие каучука с ДБС	0.53	0.65	1.44	0.44
Параметр растворимости каучука, $(\text{Дж/см}^3)^{1/2}$	18.50	19.53	20.49	17.03
Температура стеклования, °С [14]	-55	-42	-32	-52
Коэффициент диффузии при малых* временах контакта, $\text{м}^2/\text{с}$	$6 \cdot 10^{-13}$	$9 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$4 \cdot 10^{-12}$
Коэффициент диффузии при больших** временах контакта, $\text{м}^2/\text{с}$	$6 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-13}$	$0.7 \cdot 10^{-13}$	$4 \cdot 10^{-12}$
Относительное изменение коэффициента диффузии, %	0	78	30	0

*для вулканизатов на основе СКН-26 и СКН-40 при времени контакта до 48 часов;

**для вулканизатов на основе СКН-26 и СКН-40 при времени контакта свыше 48 часов.

Определение параметра, характеризующего взаимодействие каучука с пластификатором, проводили методом равновесного набухания по известной методике [15]. В качестве стандартного растворителя использовали *m*-ксилол.

Как видно из табл. 1, для вулканизатов на основе каучуков СКН-26 и СКН-40 отмечается падение коэффициента диффузии с увеличением времени дублирования. Предположительно, в начальный период времени для вулканизатов на основе бутадиен-нитрильных каучуков диффузия протекает по механизму, сходному с межпачечной пластификацией, т.е. пластификатор диффундирует в свободный объем между ассоциатами, образованными нитрильными группами.

С течением времени механизм диффузии изменяется: происходит диффузия внутрь ассоциатов, образованных нитрильными группами. На скорость этого процесса влияет плотность упаковки макромолекул и величина межмолекулярного взаимодействия. Величина межмолекулярного взаимодействия

может быть оценена температурой стеклования. Как видно из табл. 1 каучук СКН-40 имеет наибольшую температуру стеклования. Это позволяет говорить, что данный каучук характеризуется наибольшим межмолекулярным взаимодействием из исследованных каучуков, поэтому с течением времени диффузия ДБС в вулканизаты на его основе протекает медленнее по сравнению с другими исследованными объектами. Для вулканизатов на основе каучука СКН-18 с увеличением времени дублирования коэффициент диффузии остается неизменным, что предположительно связано с тем, что из-за меньшего межмолекулярного взаимодействия диффузия ДБС с начального периода времени происходит внутрь ассоциатов, образованных нитрильными группами.

В [16] были исследованы и классифицированы растворы бутадиен-нитрильных каучуков по характеру изменения вязкости и энергии активации вязкого течения. Используя эту классификацию можно сказать, что для растворов каучука СКН-18 в ДБС с

начального момента времени происходит развертывание макромолекул, стирание границ между ассоциатами, образование взаимопроникающих структур и уменьшение прочности ассоциатов. Для раствора каучука СКН-40 в ДБС, который является «плохим» растворителем, в начальный момент времени происходит ориентация макромолекул. С течением времени характер течения меняется и начинает преобладать процесс разрушения структуры раствора. Такое изменение характера течения наблюдается в районе двадцати суток. Увеличение времени дублирования до двадцати суток для вулканизатов на основе СКН-40 не выявило наступления равновесия, т.е. по истечении двадцати суток процессы диффузии продолжают, но протекают по другому механизму. Раствор СКН-26 в ДБС занимает промежуточное положение между вышеописанными.

В вулканизаты на основе каучука СКМС-30 АРК диффузия ДБС протекает наиболее интенсивно из исследованных и значение коэффициента диффузии с течением времени не изменяется, что обусловлено рядом причин: большим сродством каучука и пластификатора, малой плотностью упаковки и отсутствием в структуре каучука ассоциатов полярных групп.

Для отражения энергетического состояния поверхности и ее физико-химических свойств на основании ниже приведенных уравнений были оценены значения поверхностного натяжения полимеров и работы адгезии. Для расчетов использовали следующие системы:

вулканизаты на основе исследованных каучуков – ДБС.

Поверхностные натяжение полимеров и пластификатора были рассчитаны из величин парахора на структурное звено [13] по формуле:

$$\gamma = (P/V)^4 \quad (2)$$

где γ – поверхностное натяжение, Н/м; P – парахор; V – мольный объем.

Косинус контактного угла был рассчитан по формуле:

$$\cos \theta \approx \frac{2 \cdot 4 \cdot (V_S \cdot V_L)^{1/3} \cdot (\gamma_S / \gamma_L)^{1/2}}{(V_S^{1/3} + V_L^{1/3})^2} - 1 \quad (3)$$

где V_S , V_L – мольный объем полимера и пластификатора, соответственно, рассчитанные по значениям групповых вкладов; γ_S , γ_L – поверхностное натяжение полимера и пластификатора, Н/м.

Работа адгезии [17] определялась как

$$W_a = \gamma_L \cdot (1 + \cos \theta) \quad (4)$$

Данные расчетов представлены в табл. 2. Также в табл. 2 представлены данные по экспериментальному определению контактного угла. Как видно из табл. 2, значения косинуса контактного угла, определенные экспериментально и рассчитанные по уравнению (3), близки между собой. В дальнейших расчетах использовали значения косинуса контактного угла, определенные по уравнению (3).

Таблица 2. Значения косинуса контактного угла и работы адгезии.

Вулканизат на основе каучука	Косинус контактного угла, рассчитанный по уравнению (3)	Косинус контактного угла, определенный экспериментально	Работа адгезии, мН/м
СКН-18	0.814	0.811	69.48
СКН-26	0.863	0.870	71.38
СКН-40	0.908	0.912	73.11
СКМС-30АРК	0.810	0.824	69.34

Работа адгезии, характеризующая прочность связи между фазами, определяется работой обратимого разрыва образовавшейся связи, отнесенной к единице площади. Очевидно, чем больше значение работы адгезии, тем большую энергию следует затратить для разрушения системы субстрат-пластификатор и осуществления элементарного акта молекулярного переноса ее компонента, что приводит к снижению интенсивности диффузии. Данные по расчету работы адгезии согласуются с данными по расчету коэффициентов диффузии: для СКН-40 наблюдается

наименьший, а для СКМС-30АРК – наибольший коэффициенты диффузии при больших временах контакта.

Таким образом, установлено, что процесс диффузии ДБС в вулканизаты на основе бутадиен-нитрильных каучуков является нестационарным; были рассчитаны коэффициенты диффузии ДБС в объем вулканизатов на основе каучуков СКН-18, СКН-26, СКН-40 и СКМС-30АРК; определены параметры, характеризующие совместимость пластификатора с вышеназванными каучуками; рассчитаны значения работы адгезии. В ходе

исследований подтверждено влияние характеристик полимерной фазы на кинетику процесса массопереноса.

Так как при получении масло-бензостойких изделий используются резины на основе смесей бутадиен-нитрильных и бутадиен-метилстирольных каучуков, которые обладают различной величиной взаимодействия с исследованным пластификатором, то можно предположить, что с течением времени в результате диффузии

ДБС из фазы одного полимера в фазу другого возникает иная, чем в объеме, концентрация пластификатора. Данное явление, безусловно, скажется на физико-механических свойствах полимеров в граничных слоях и, следовательно, на работоспособности всей системы. Поэтому знание изменения с течением времени концентрации пластификатора в переходных слоях позволит целенаправленно регулировать свойства этих слоев, а также создавать более эффективные рецептуры.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Берлин, А. А. Основы адгезии полимеров / А. А. Берлин, В. Е. Басин. – М. : Химия, 1974. – 392 с.
2. Кошелев, Ф. Ф. Общая технология резины / Ф. Ф. Кошелев, А. Е. Корнев, Н. С. Климов. – М. : Химия, 1968. – 560 с.
3. Исследование диффузии дибутилфталата в сополимерах винилхлорида с винилацетатом / А. Е. Чалых [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1971. – Т. 13. № 3. – С. 629–635.
4. Грачева, Н.И. Совершенствование рецептур резиновых смесей с учетом миграции ингредиентов: Обзорная информация / Грачева Н.И. [и др.]. – М. : ЦНИИТЭнефтехим., 1981. – 52 с.
5. Миграция пластификаторов различных типов из резин на основе СКН- 26М и СКЭПТ-40 / Н. Н. Попова [и др.] // Каучук и резина. – 1977. – № 10. – С. 24–26.
6. Дедов, А. В. Влияние условий экстрагирования пластификатора на его диффузию в поливинилхлориде / А. В. Дедов // Пластические массы. – 2005. – № 10. – С. 25–27.
7. Дедов, А. В. Моделирование кинетики десорбции пластификаторов в условиях влияния окружающей среды на их диффузию в поливинилхлориде / А. В. Дедов, Е. С. Бокова // Химия и химическая технология. – 2006. – Т. 49, вып.8. – С. 46–48.
8. Моделирование дрейфа молекул пластификатора с учетом диффузионных процессов в ПВХ-пластиках / А. Я. Бомба [и др.] // Пластические массы. – 2007. – № 5. – С. 26–28.
9. Кирилович, В. И. Состояние производства и применение сложноэфирных пластификаторов полимеров / В. И. Кирилович // Пластические массы. – 2003. – № 11. – С. 24–25.
10. Исследование процесса переноса дифенилгуанидина в системе полиизопрен-полихлоропрен / Н. И. Грачева [и др.] // Каучук и резина. – 1979. – № 2. – С. 14–17.
11. Исследование процесса переноса продукта 4010 НА в системе полиизопрен-полихлоропрен / Н. И. Грачева [и др.] // Каучук и резина. – 1982. – № 10. – С. 18–20.
12. Влияние массопереноса ускорителей серной вулканизации на прочность крепления резины к металлу / Н. И. Грачева [и др.] // Каучук и резина. – 1981. – № 5. – С. 28–32.
13. Ван Кревелен, Д. В. Свойства и химическое строение полимеров / Д. В. Ван Кревелен. – М. : Химия, 1976. – 416 с.
14. Энциклопедия полимеров. В 3 т. Т. 1 / Отв. ред. В. А. Каргин. – М. : Советская энциклопедия, 1972. – 612 с.
15. Шварц, А. Г. Применение метода набухания при изучении свойств различных резин / А. Г. Шварц // Каучук и резина. – 1965. – № 4. – С. 39–41.
16. Шилов, И. Б. Исследование концентрированных растворов бутадиен-нитрильных каучуков / И. Б. Шилов, С. В. Фомин, Г. А. Хлебов // Сборник научных трудов ВятГТУ. – 1999. Т. 1 (10). С. 322–328.
17. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – М. : ООО ТИД «Альянс», 2004. – 464 с.