

С. Д. Разумовский, В. В. Подмастерьев, Г. Е. Заиков,
Х. С. Абзальдинов

КИНЕТИКА РОСТА ТРЕЩИН НА ВУЛКАНИЗАТАХ ПОЛИИЗОПРЕНА В АТМОСФЕРЕ ОЗОНА

Ключевые слова: трещины, озон, кинетика, механизм, вулканизаты, полиизопрен.

Методом оптической микроскопии изучена кинетика роста трещин в вулканизатах СКИ-3 в атмосфере озона. В качестве меры степени растрескивания использовали среднюю величину поверхности трещин. Рост поверхности трещин включает в себя две стадии: относительно медленную в начале и более быструю, протекающую с постоянной скоростью. Предложены эмпирические зависимости, описывающие этот процесс при различных концентрациях озона. Дана физическая интерпретация констант, входящих в эмпирические зависимости.

Keywords: cracks, ozone, kinetics, mechanism, vulcanizates, polyisoprene.

The kinetics of cracks growth in synthetic isoprene rubber (SIR-3) vulcanizates in the atmosphere of ozone was studied by the method of optical microscopy. The average value of cracks surface was used as a measure of the degree of cracking. The growth of surface cracks involves two stages: a relatively slow in the beginning and faster, which is flowing at a constant rate. An empirical relationships that describe this process at different concentrations of ozone were proposed. A physical interpretation of the constants appearing in the empirical relationships was given.

Действие озона на вулканизаты ненасыщенных эластомеров сопровождается образованием трещин [1,2], которые ухудшают эксплуатационные свойства изделий и приводят к их разрушению. В имеющейся литературе можно встретить достаточное количество работ, в которых приводятся эмпирические данные по воздействию озона на вулканизаты на основе каучуков, содержащих связи $C=C$ в основной цепи [1,3-5]. Несмотря на практическую важность, процесс образования и роста трещин изучен плохо. Кинетику роста трещин изучали по спаду усилия в растянутом образце [6] и по росту длины единичного надреза [7]. Результаты, полученные этими методами, не согласуются между собой. В то время, как единичная трещина росла с постоянной скоростью, скорость роста суммарной площади трещин, найденная по спаду усилия, изменялась сложно [6,7].

В настоящей работе проведено исследование кинетики роста трещин в вулканизатах СКИ-3 и предложены закономерности, описывающие этот процесс.

Экспериментальная часть

В работе использовали ненаполненные резины на основе СКИ-3, полученные серной вулканизацией. Состав исходной смеси: 100 вес.ч. каучука СКИ-3, 2 вес.ч. окиси цинка, 2 вес.ч. диэтилдитиокарбамата цинка, 2 вес.ч. серы. Смесь вальцевали в течение 12 мин. при $50-70^{\circ}C$, затем помещали в пресс и вулканизовали при $143^{\circ}C$ в течение 30 мин, получая образцы в виде пластин $100 \times 100 \times 0,4$ мм. Из полученной пластины вырезали ленты 30×5 мм. Растянутые на 20% образцы помещали в инертную среду на 3-10 ч для завершения процессов физической релаксации, закрепляли во вращающемся зажиме и вносили в озонную камеру.

Озонная камера представляла собой стеклянную ячейку объемом ~ 7 см³, оборудованную вводом и выводом для газового потока и съемной

крышкой. Озон генерировали в электрическом разряде из кислорода при напряжении ~ 8 кВ., концентрацию озона до и после ячейки измеряли спектрофотометрически при $\lambda = 254$ нм. Концентрацию озона в потоке O_2 изменяли в пределах от $1,8 \cdot 10^{-8}$ до $7,3 \cdot 10^{-8}$ моль/л, регулируя напряжение на электродах. Скорость газового потока (100 мл/мин) и температуру камеры ($20^{\circ}C$) поддерживали постоянными. При прохождении озонной камеры поглощалось свыше 70% озона, содержавшегося в газовом потоке. Кинетику роста трещин изучали методом оптической микроскопии в проходящем свете с помощью микроскопа МИН-8 при увеличении $X100$. В центре каждого из исследуемых образцов выделяли площадку 1×3 мм, на которой для всех образовавшихся трещин измеряли их длину, ширину и глубину. Минимальные размеры фиксируемых трещин составляли $0,0075 \times 0,015 \times 0,01$ мм.

Результаты и их обсуждение

В таблице 1 приведены экспериментально определенные параметры трещин в зависимости от времени экспонирования образца в озоне.

Таблица 1 - Параметры трещин

$\tau \cdot 10^{-3}$, с	l_1 , мкм	l_2 , мкм	$(l_1 \cdot l_2) \cdot 10^{-2}$, мкм ²	$S_{\tau} \cdot 10^{-2}$, мкм ²
0,9	0,40	5,03	0,20	1,48
1,8	0,70	12,38	0,87	4,51
2,7	1,06	18,60	1,98	6,91
3,6	1,39	22,00	3,07	11,63
4,5	2,08	26,41	5,50	23,79
5,4	2,43	30,08	7,32	28,06
6,3	3,20	33,12	10,59	33,97
7,2	3,26	35,33	11,58	44,65
8,1	3,40	35,9	12,26	48,99

Здесь обозначения l_1 и l_2 соответствуют ширине и длине трещины, S поверхность трещины. $[O_3]_0 = 1,83 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Как следует из таблицы 1, длина трещины монотонно возрастает с течением времени, ширина - сначала растет с заметной скоростью, а затем остается неизменной, произведение длины на ширину возрастает немонотонно. Из сказанного следует, что ни один из этих параметров не может объективно характеризовать растрескивание образца. Поэтому в качестве меры степени растрескивания принимали среднюю величину поверхности трещины, определяемую как среднеарифметическое из поверхности всех трещин на 1 мм² выделенной площадки образца. Считали, что трещина представляет собой пирамиду, в основании которой лежит ромб с диагоналями, равными длине и ширине трещины, высота равна ее глубине.

На рис 1 представлены зависимости поверхности трещин от времени экспонирования образца при различных концентрациях озона.

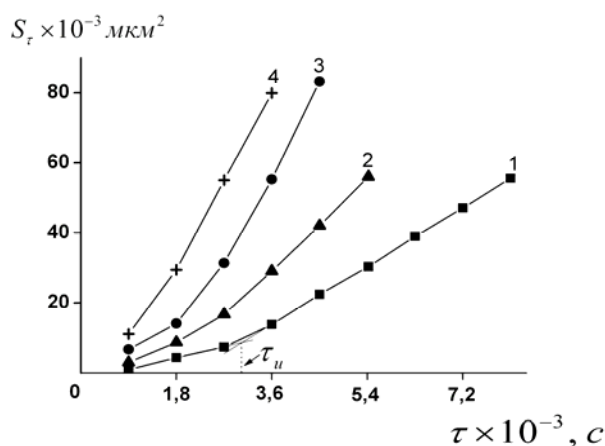


Рис. 1 - Зависимость S_τ от времени. Здесь и на рис. 3 и 5; $[O_3]_0 \cdot 10^8 = 1,83$ (1); 3,65-(2); 5,48 (3) и 7,30 моль/л (4)

Видно, что экспериментальные данные могут быть описаны либо уравнением параболы

$$S_\tau = a \cdot \tau^n \quad (1)$$

либо уравнением прямой линии

$$S_\tau = a + b \cdot (\tau - \tau_u), \quad (2)$$

где S_τ - поверхность трещины в момент времени τ , a и b — коэффициенты пропорциональности, τ_u - период медленного роста трещин.

В случае параболического закона (1) экспериментальные данные спрямляются в координатах $\lg S_\tau$ - $\lg \tau$, причем получается семейство прямых, наклон которых позволяет найти показатель n в уравнении (1). Как видно из рис. 2, опытные данные для каждой концентрации озона описываются прямыми линиями, но все зависимости имеют разные наклоны ($1,2 < n < 1,7$). Кроме того, в основе допущения о существовании параболической зависимости лежит модель, предполагающая, что рост трещин ускоряется вследствие расширения свежей поверхности при увеличении размера трещин ($n=2$). Заниженные величины n и их изменение по мере увеличения концентрации озона

делают параболическую зависимость непригодной для описания процесса.

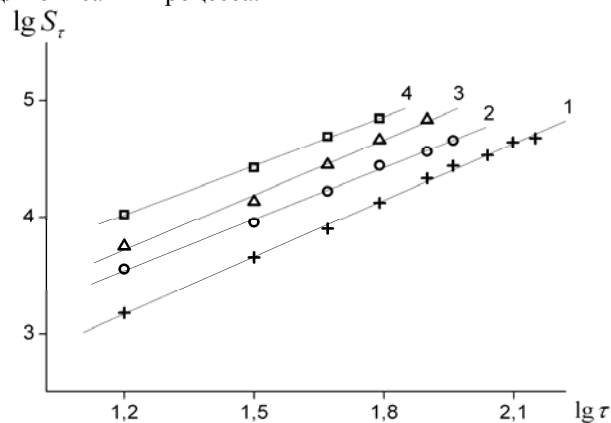


Рис. 2 - Зависимость $\lg S_\tau$ от $\lg \tau$

В случае выполнения зависимости (2) все экспериментальные данные должны укладываться на одну прямую в координатах уравнения

$$\frac{S_\tau - a}{b} = \tau - \tau_u \quad (3)$$

Численные значения коэффициентов этого уравнения τ_u , a и b , найденные по данным рис. 2, приведены в таблице 2; методика их расчета будет описана ниже.

Таблица 2 - Численные значения коэффициентов уравнения (3)

$[O_3]_0 \cdot 10^8$, моль/л	τ_u , мин	$b \cdot 10^{-3}$, мкм ² /мин	$a \cdot 10^{-4}$, мкм ²
1,83	52	0,51	0,84
3,65	43	0,75	1,35
5,48	40	1,54	2,14
7,30	30	1,48	2,76

Из данных рис. 3 следует, что опытные данные удовлетворительно укладываются на одну прямую, и, следовательно, уравнение (2) правильно описывает зависимость величины поверхности трещин от времени экспозиции в атмосфере озона.

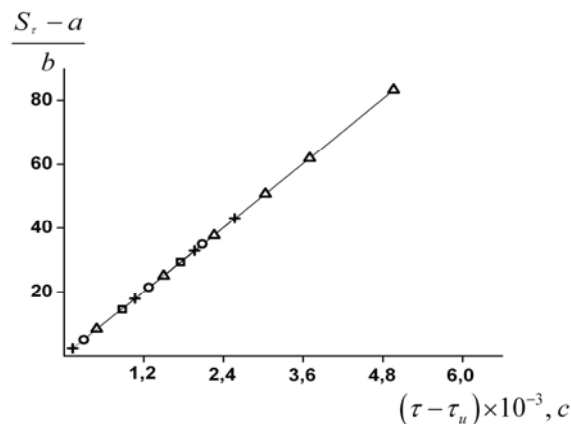


Рис. 3 - Экспериментальные данные в координатах уравнения (5)

Приведенные в таблице 2 значения τ_u определяли, проектируя точки пересечения касательных A и C на ось абсцисс (рис 2). Характерно, что τ_u уменьшается с ростом концентрации озона. Сопоставление значений τ_u с количеством поглощенного озона показало, что при разных $[O_3]_0$ за период τ_u поверхностью поглощается примерно постоянное количество озона, составляющее 20—30 эквивалентов по отношению к двойным связям поверхности. Такой большой расход озона обусловлен обновлением поверхностного слоя в процессе его реакции с озоном [6]. С учетом сказанного

$$\tau_u = \frac{\sigma[C=C]}{v_r([O_3]_0 - [O_3]_r)}$$

где $[C=C]$ — концентрация связей $C=C$ в поверхностном слое; δ - коэффициент обновления, равный для СКИ-3 20—30; v_r — скорость подачи газовой смеси в озонную камеру; $[O_3]_0$, $[O_3]_r$ - концентрации озона на входе и выходе из реактора соответственно.

Коэффициент a характеризует поверхность трещин в области перегиба. В условиях опыта величины a имели значения, зависящие от концентрации озона (рис. 4).

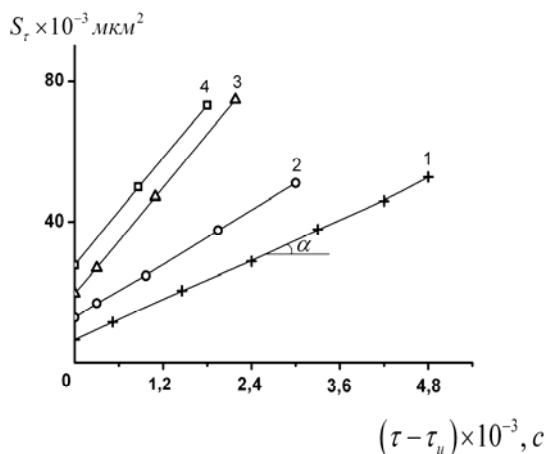


Рис. 4 - Зависимость S_r от $(\tau - \tau_u)$

Коэффициент b учитывает влияние концентрации озона на скорость роста поверхности трещин в области, где она выходит на линейный участок. Значения b , приведенные в таблице 2, получены из наклонов прямых на рис. 4. В связи с тем, что коэффициент b включает в себя концентрацию озона

$$b = g[O_3]^m \quad (4)$$

каждой экспериментальной кривой отвечает свое значение b .

Данные рис. 4 и таблицы 2 позволяют найти численные значения C и m в уравнении (4), которые оказались равными $4,81 \cdot 10^{-8}$ и 0,77 соответственно.

Показатель степени $m < 1$, по-видимому, вследствие того, что процесс протекает в диффузионно-кинетическом режиме и концентрация озона у поверхности образца увеличивается медленнее, чем в объеме газовой фазы. Подобные явления наблюдались ранее при исследовании кинетики поглощения озона эластомерами разной природы [7].

Таким образом, зависимость поверхности трещин от времени действия озона и его концентрации в газовой фазе описывается уравнением

$$S_r = a + C[O_3]_0^m \left(\tau - \frac{\delta[C=C]}{v_r([O_3]_0 - [O_3]_r)} \right) \quad (5)$$

Справедливость уравнений (2) и (5) указывает на то, что процесс роста поверхности трещин включает две стадии: относительно медленную в начале и более быструю, протекающую с постоянной скоростью. Медленная стадия может быть связана с понижением концентрации озона вблизи поверхности вследствие физической адсорбции и быстрого расходования. На насыщенных полимерах показано, что равновесная концентрация адсорбированного озона в ~ 100 раз выше, чем растворенного [6]. После истощения двойных связей в поверхностном слое адсорбированный озон перестает расходоваться с прежней скоростью, концентрация его в приповерхностном слое увеличивается, при этом скорость роста трещин возрастает.

Постоянство скорости роста трещин $dS/d\tau = k\tau$ на втором этапе указывает на то, что не вся поверхность трещин активна по отношению к озону, по-видимому, рост трещин происходит вблизи вершин трещин на весьма небольших участках, размер которых в ходе опыта изменяется мало. В противном случае скорость роста поверхности была бы связана с величиной поверхности и данные опыта описывались бы параболическим законом. Низкая активность поверхности растущей трещины, вероятно, связана с тем, что все связи $C=C$ на ней прореагировали с озоном. Можно предположить, что поверхность растущей трещины находится в ненапряженном состоянии, все нагрузки сосредоточены в ее вершине. При этом условии обновления поверхности трещины не происходит, озон реагирует только с двумя поверхностными слоями эластомера [6], что позволяет оценить количество озона, израсходованное на образование 1 см^2 трещин, которое оказалось равным $\sim 8 \cdot 10^{-10}$ моль/ см^2 и составило $\sim 1\%$ от общего количества поглощенного образцом озона.

Литература

1. Cataldo F. The action of ozone on polymers having unconjugated and cross- or linearly conjugation: chemistry and technological aspects. Polym. Degrad. and Stab., 2001, v.73, p. 511-520.
2. Подмастерьев В.В. «Кинетические закономерности растрескивания эластомеров под действием озона».

- Дисс. ... канд. хим.наук. М.: ИБХФ им.Н.М.Эммануэля РАН, 2008. - 114 с.
3. Huang D., La Count B.J., Castro J.M., Ignatz-Haver F. Development of a service simulating, accelerated method for exterior tire rubber compounds. *Polym. Degrad. and Stab.*, 2001, v.74, p. 353-362.
4. Тужиков О.О., Медников С.В., Сычев Н.В., Суворина С.В., Ольшанский О.В., Желтоброхова В.Ф. «Влияние рецептурно-технологических факторов на озоностойкость вулканизатов», Международная научно-практическая конференция «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, Технологии. М.21-25.5.12. с.154.
5. Kruzlak J., Hudec I., Dosoudil R. Influence of Polym. Degrad. and Stab., 2001, v.73, p. 511-520. Thermo-oxidative and ozone aging on the properties of elastomeric magnetic composites. *Polym. Degrad. and Stab.*, 2012, v.97, p. 921-928.
6. Разумовский С.Д., Подмастерьев В.В., Заиков Г.Е. Докл. Акад. Наук СССР, 268(1), 129 (1983).
7. Разумовский С.Д., Подмастерьев В.В., Заиков Г.Е. Высокомолек.соед., А, 25 (8), 1173 (1983).

© **С. Д. Разумовский** – сотр. Института биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН; **В. В. Подмастерьев** – сотр. Института биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН; **Г. Е. Заиков** – сотр. Института биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН; **Х. С. Абзальдинов** – канд. техн. наук, доц. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru.