

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 50-700С, затем помещали в пресс и вулканизовали при 1430С в течение 30 мин, получая образцы в виде пластин 100X100X0,4 мм. Из полученной пластины вырезали ленты 30x5 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 O₂ 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°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 1x3 мм, на которой для всех образовавшихся трещин измеряли их длину, ширину и глубину. Минимальные размеры фиксируемых трещин составляли 0,0075x0,015X0,01 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 $t \times 10^{-3}$, с l_1 , мкм l_2 , мкм ($l_1 \cdot l_2$) $\times 10^{-2}$, мкм² $St \cdot 10^{-2}$, мкм²

0,9	1,8	2,7	3,6	4,5	5,4	6,3	7,2	8,1	0,40	0,70	1,06	1,39	2,08	2,43	3,20	3,26	3,40	5,03	12,38	18,60	22,00	26,41	30,08	33,12	35,33	35,9	0,20	0,87	1,98	3,07	5,50	7,32	10,59	11,58	12,26	1,48	4,51	6,91	11,63	23,79	28,06	33,97	44,65
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	------	------	------	------	------	------	------	-------	-------	-------	------	------	------	-------	-------	-------	-------	-------

48,99 Здесь обозначения l_1 и l_2 соответствуют ширине и длине трещины, 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 растёт с заметной скоростью, а затем остаётся 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 мм^2 выделенной площадки образца. Считали, что трещина представляет собой пирамиду, в основании которой лежит ромб с диагоналями, равными длине и ширине трещины, высота равна её глубине. На рис 1 представлены зависимости поверхности трещин от времени экспонирования образца при различных концентрациях озона. Рис. 1 - Зависимость St 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 (1) либо уравнением прямой линии, (2) где St - поверхность трещины в момент времени t , а a и b — коэффициенты пропорциональности, t_i - период медленного роста трещин. В случае параболического закона (1) экспериментальные данные спрямляются в координатах $\lg St - \lg t$, причем получается семейство прямых, наклон которых позволяет найти показатель p в уравнении (1). Как видно из рис. 2, опытные данные для каждой концентрации озона описываются прямыми линиями, но все зависимости имеют разные наклоны (1,21,7). Кроме того, в основе допущения о существовании параболической зависимости лежит модель, предполагающая, что рост трещин ускоряется вследствие расширения свежей поверхности при увеличении размера трещин ($p=2$). Заниженные величины p и их изменение по мере увеличения концентрации озона делают параболическую зависимость непригодной для описания процесса. Рис. 2 - Зависимость $\lg St$, от $\lg t$ В случае выполнения зависимости (2) все экспериментальные данные должны укладываться на одну прямую в координатах уравнения (3) Численные значения коэффициентов этого уравнения t_i , 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, мин $b \cdot 10^{-3}$, $\text{мкм}^2/\text{мин}$ $a \cdot 10^{-4}$, мкм^2 1,83 3,65 5,48 7,30 52 43 40 30 0,51 0,75 1,54 1,48 0,84 1,35 2,14 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 t_i определяли, проектируя точки пересечения касательных А и С на ось абсцисс (рис 2). Характерно, что t_i уменьшается с ростом концентрации озона. Сопоставление значений t_i с

количеством поглощенного озона показало, что при разных $[O_3]_0$ за период t_i 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 где $[C=C]$ — концентрация связей $C=C$ в поверхностном слое; d - 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 St от $(t - t_i)$ 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 (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 t_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 (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 $dS/dt = kt$ 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 см² трещин, которое оказалось равным $\sim 8 \cdot 10^{-10}$ моль/см² и составило $\sim 1\%$ от общего количества поглощенного образцом озона.