

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. С. ЗУЕВ и А. С. КУЗЬМИНСКИЙ

**О РАЗРУШЕНИИ РАСТЯНУТЫХ РЕЗИН ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОЗОНА**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 3 II 1953)

На растянутых или изогнутых резинах, находящихся на открытом воздухе, быстро (в случае резин из наполненного СКБ\* в весенне-летние месяцы через несколько дней) появляются трещины, перпендикулярные оси растяжения. Основной причиной этого является действие озона, всегда имеющегося в атмосфере в концентрациях порядка нескольких миллионных долей процента. Однако до сих пор нет достаточно четких представлений о механизме этого явления, знание которого позволило бы обоснованно подойти к выбору рациональных средств и путей защиты резины. В настоящей работе на основании новых экспериментальных данных рассматриваются вопросы, относящиеся к механизму озонного растрескивания резин.

Причины образования трещин. Наличие напряжения является непременным условием озонного растрескивания. Считают, что роль напряжения может сводиться к следующему (1).

1. Молекулы каучука под влиянием напряжения активируются по отношению к взаимодействию с озоном.

2. Напряжение изменяет соотношение между процессами структурирования и деструкции в сторону преобладания последних. Например, напряжение может способствовать разрыву цепи при перегруппировке первоначально образующегося неустойчивого озонида в изоозонид (2).

Оба эти положения пока не доказаны. Экспериментально установлено, что озон взаимодействует и с нерастянутой резиной (1, 3), и с каучуком (4). Однако вследствие легкой разложимости озона при соприкосновении с поверхностями тел, после образования поверхностной пленки озонида реакция резко затормаживается.

Известно, что при взаимодействии озона с каучуками в растворах происходит разрыв цепи при перегруппировке озонида в изоозонид. Можно предполагать, что и при взаимодействии твердых каучуков с озоном этот процесс также будет идти, только в меньшей степени, в результате чего должны образоваться на поверхности «молекулярные» трещины. Это, повидимому, имеет место для таких подверженных преимущественно деструкции каучуков, как НК и бутилкаучук. При взаимодействии очищенного СКБ (в нерастянутом состоянии) с озоном наблюдается сильно выраженное структурирование с образованием на поверхности хрупкой пленки (4).

Напряжение растяжения при озонировании резин играет двоякую роль.

\* СКБ, СКС-30, СКН-26 — советские марки полибутадиенового, дивинилстирольного и дивинилнитрилакрилового каучуков; НК — натуральный каучук.

1. Напряжение раскрывает готовые трещины, а если слой озонида мало эластичен, то вызывает его растрескивание. При раскрытии трещин в отдельных местах поверхностной пленки уменьшается диффузионная задержка и продолжается взаимодействие с озоном, что ведет к дальнейшему разрастанию трещин. Эта сторона действия напряжения специфична для резин и сводится к кажущейся активации, к ускорению взаимодействия озона с резиной. Кажущаяся активация может иметь место не только при действии напряжения. Аналогичное явление мы наблюдали при озонировании ненапряженных сажевых резин из СКБ, СКС-30 и СКН-26, погруженных в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  или в  $\text{CHCl}_3$ , т. е. в условиях, когда непрерывно удаляется вся поверхностная пленка. В этом случае происходило растворение резин с образованием суспензии сажи.

Привлечение для объяснения озонного растрескивания представлений об активации резины напряжением нам кажется неправильным, так как: а) это не объясняет специфичности данного вида разрушения резины (растрескивание); б) по литературным данным (1, 5-7) вряд ли можно вообще говорить об активирующей роли напряжения для обычных невысокомодульных резин при малых деформациях (1,5—2%), достаточных для озонного растрескивания; в) процесс должен был бы активироваться в этом случае при любом виде напряжения, в частности при сжатии.

Нами однако показано, что поверхность резины, испытывающая чистое сжатие, не подвержена озонному растрескиванию. Опыт ставился следующим образом. Резиновая пробка из наполненного СКБ запрессовывалась в металлическую трубку вровень с ее краями, так что открытым оставался только торец пробки (I), сжатой радиально до 15%. С другой стороны трубки для сравнения также запрессовывалась резиновая пробка (II) (до сжатия 15%), которая частично высывалась из трубки. Пробки подвергались действию озона в концентрации 0,1%. Через 4 мин. на пробке II в месте изгиба (по краю трубки) появилась глубокая круговая трещина. На пробке I, торец которой испытывал чистое сжатие, через 90 мин. никаких изменений не было.

Чем доказывается образование на поверхности большинства СК хрупкой пленки озонида? Известно, что озонид СКБ является твердым порошком (8); судя по имеющимся данным, озониды СКН (9) и полихлоропрена (10) также твердые. Кроме того, для доказательства указанного положения нами был поставлен следующий опыт. Образцы резин на основе СКБ, СКН-26, СКС-30 (наполненные) и неопрена озонировались без растяжения в токе озона (конц. 0,3%) в течение 6 час. Одна серия образцов через каждые 2 часа растягивалась на 100% и затем отпускала. После озонирования образцы растягивались на 30% и вместе с контрольными помещались в атмосферу озона меньшей концентрации (около 0,001%). Можно было ожидать, что если на резине, озонированной без растяжения, при последующей деформации вследствие хрупкости поверхностной пленки образуются микротрещины, то при снятии напряжения они смыкаются неплотно и происходит озонирование нижележащего слоя резины. При озонировании таких образцов, растянутых на 30%, трещин не должно появляться совсем или их будет очень мало. Это и наблюдалось нами на указанных резинах (см. рис. 1).

На резинах из НК (рис. 1д) и бутилкаучука указанная картина не наблюдалась (т. е. характер растрескивания был одинаковым на всех образцах). Это находится в согласии с тем, что озонид НК представляет собой жидкое тяжелое масло (11), а озонид бутилкаучука также, повидимому, жидкий, так как поверхность бутилкаучука после озонирования становится очень липкой.

2. Другая сторона действия напряжения является общей для всех твердых тел: напряжение растяжения вызывает в резине рост трещин (надрывов по Г. М. Бартеневу) (12), приводящий к разрыву. В случае

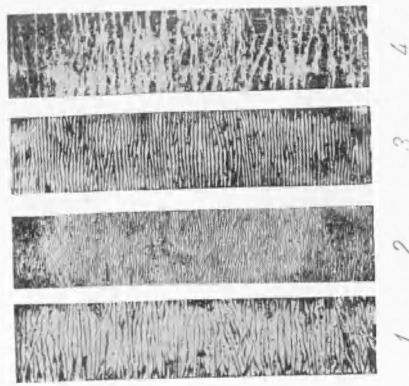


Рис. 2. Резины из НК (1), СКБ (2, 3) и СКН-26 (4) после действия на них в растянутом состоянии  $\text{Br}_2$  (1, 2),  $\text{I}_2$  (3) и  $\text{NO}_2$  (4)

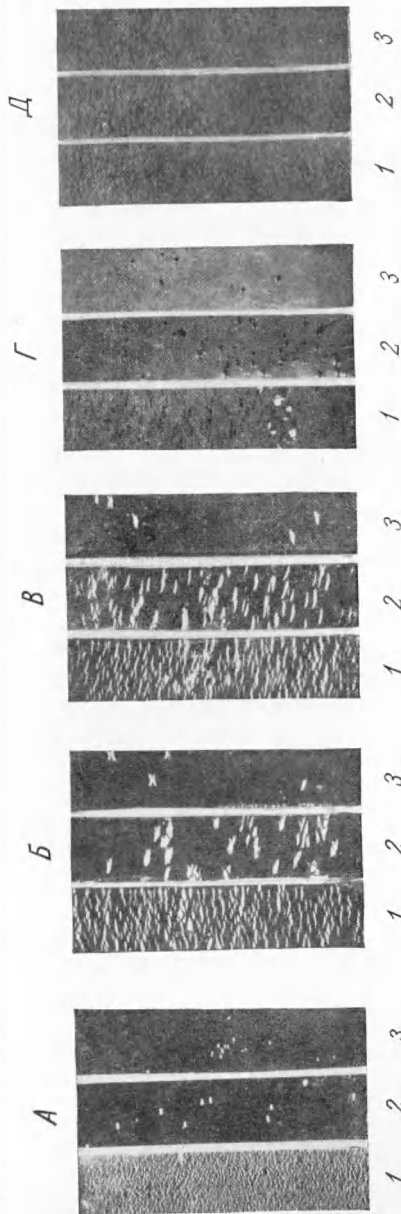


Рис. 1. Двойное озонирование резин в нерастянутом (1), затем в растянутом (II) состоянии. А — СКН-26; Б — СКБ; В — СКС-30; Г — НК. Образцы после озонирования (II) в течение 40 мин. при растяжении 20%, концентрации озона 0,0025% (для неопрена концентрация озона 0,08%, время 55 мин.). 1 — контрольный, 2 и 3 — озонировались в нерастянутом состоянии (I) 6 час., концентрация озона 0,3%, 3 — растягивался на 100% через каждые 2 часа

резин это действие напряжения ускоряется влиянием озона. Общность между растрескиванием (и разрывом) хрупких тел под действием растягивающего напряжения и озонным растрескиванием резин доказываются следующим. При действии озона на растянутые наполненные резины из НК, СКС, СКБ и СКН, погруженные в ледяную уксусную кислоту и в четыреххлористый углерод, несмотря на сравнительно большую концентрацию озона (0,3%), даже через несколько часов озонирования трещины не появлялись. В обычных условиях, в воздухе, растрескивание образцов происходит за 10—15 мин., при концентрациях озона в 500 раз меньших. Безграничное увеличение стойкости резин к озонному растрескиванию в данном случае вызвано тем, что поверхностная пленка, образовавшаяся под действием озона на вулканизатах и содержащая микротрещины, растворялась в  $CCl_4$  и в уксусной кислоте.

Указанное явление аналогично наблюдавшемуся А. Ф. Иоффе резкому увеличению (в 400 раз) прочности на разрыв каменной соли при растворении в воде поверхностного слоя кристалла, содержавшего микротрещины. Подобное же увеличение прочности наблюдал С. Н. Журков при травлении стеклянных нитей при помощи HF<sup>(13)</sup>.

Условия, способствующие озонному растрескиванию резин. Повидимому, основными условиями, необходимыми и способствующими образованию на резинах трещин под действием озона, являются:

1. Наличие в каучуковой части резины реакционноспособных участков (очевидно, такими участками в первую очередь являются двойные связи).

2. Наличие определенно направленных механических напряжений (вызывающих растяжение, но не сжатие) в резине.

3. Специфичность химической реакции резины с озоном, сопровождающейся, в частности, разрывом углеводородной цепи, образованием малоэластичной поверхностной пленки (в том случае, когда озониды являются твердыми), и характеризующейся отсутствием диффузии озона в глубь образца.

Озонное растрескивание является не только химическим, но одновременно и физическим процессом, поэтому отождествление озоностойкости резин со стойкостью их к озонному растрескиванию неверно. Между тем это отождествление имеет место в литературе<sup>(1,14)</sup>. Два примера наглядно демонстрируют разницу между химической стойкостью резин к озону и стойкостью их к озонному растрескиванию.

а) Уже упоминавшийся нами ранее пример отсутствия растрескивания при озонировании растянутых резин в жидкостях, в то время как в воздухе растрескивание происходит несмотря на то, что в обоих случаях и химические свойства резины и величина приложенного напряжения одинаковы.

б) При повышении температуры с 20 до 50° скорость появления трещин увеличивается только в 1,4 раза<sup>(15)</sup>, в то время как скорость химической реакции должна была бы возрасти не менее, чем в 8 раз. При понижении температуры до —50° (при меньших температурах опыты не ставились) мы наблюдали быструю химическую реакцию озона с различными сажевыми резинами в хлороформе по образованию суспензии сажи. В то же время растрескивание резин прекращалось при более высоких температурах, лежащих на 15—20° выше условной точки стеклования\* (см. табл. 1).

\* Резины испытывались на растрескивание при растяжении 20%; концентрация озона 0,4%. За образованием трещин наблюдали в течение 1 часа. Условная температура стеклования определялась как температура, при которой остаточная деформация растянутой на 20% резины равнялась 100% после выдержки в течение 10 мин. при данной температуре.

Специфичность химической реакции с озоном подтверждается тем, что при действии на растянутые или набухшие резины таких агрессивных агентов, как пары  $J_2$ ,  $Bг_2$ ,  $NO_2$  и концентрированной  $H_2SO_4$ , трещины не образуются. На поверхности возникает жесткая пленка,

Таблица 1

Растрескивание резин от озона при пониженных температурах (в °)

Резина на основе каучука	НК, гевся	НК, кок-сагыз	Гутта	СКБ	СКС-30	СКН-26
Температура, при которой трещины:						
образуются . . . . .	-35	-30	-5	-15	-10	+ 5
не образуются, $t_1$ . . . . .	-40	-40	-10	-20	-15	0
Условная температура стеклования $t_2$ . . . . .	-55	-55	-30	-40	-40	-20
$ t_2 - t_1 $ . . . . .	15	15	20	20	25	20

обладающая небольшой эластичностью. При снятии напряжения с образцов пленка сморщивается, давая складки (см. рис. 2). В отличие от озона указанные реагенты проникают на значительную глубину (мы наблюдали образование поверхностного слоя толщиной свыше 100  $\mu$ ), резко увеличивается жесткость всего образца, в то время как озон действует только по месту трещин на свежую поверхность резины.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступило  
22 XII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> R. G. Newton, Rub. Chem. Techn., 18, № 3 (1945). <sup>2</sup> Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, 1935. <sup>3</sup> W. F. Tuley, Ind. Eng. Chem., 31, 714 (1939). <sup>4</sup> Ю. С. Зуев, ДАН, 74, № 5, 967 (1950). <sup>5</sup> А. С. Кузьминский, Л. Л. Шанин, Колл. журн., 10, № 3 (1948). <sup>6</sup> D. Williams, V. Dale, J. Appl. Phys., 15, 585 (1944). <sup>7</sup> Г. М. Бартнев, Колл. журн., 13, № 4 (1951). <sup>8</sup> С. В. Лебедев, Н. А. Скавронская, ЖРФХО, 43, 1124 (1941). <sup>9</sup> Е. Н. Алексеева, ЖОХ, 9, 1926 (1939). <sup>10</sup> А. Л. Клебанский, В. Г. Васильева, ЖОХ, 6, 359 (1936). <sup>11</sup> K. Harries, Untersuch. über der natürl. u. künst. Kautsch., Berlin, 1919. <sup>12</sup> Г. М. Бартнев, ДАН, 84, 487 (1952). <sup>13</sup> А. П. Александров, С. Н. Журков, Явление хрупкого разрыва, 1933. <sup>14</sup> J. S. Rugg, Analyt. Chem., 24, No. 5, 818 (1952). <sup>15</sup> J. Grabtree, R. H. Erickson, I. R. W., 125, No. 6, 719 (1952).