

Ю. С. ЗУЕВ

О ЗАЩИТЕ РЕЗИН ОТ ОЗОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 21 IX 1953)

Растрескивание деформированных резин, резко ускоряемое следами озона, имеющегося в атмосфере, является одним из самых разрушительных видов старения. Существующие средства борьбы с ним весьма ограничены и неполноценны.

Характерным для такого растрескивания резин является (1): 1) необходимость растягивающего напряжения, 2) наличие в резине участков, способных легко реагировать с озоном, и 3) поверхностный характер процесса.

Растрескивание твердых тел (металлов (2), стекол (3), пластиков (4)) под влиянием напряжений (статическая усталость), возникающих при деформациях, сопровождающихся растяжением, широко известно. Растрескивание ускоряется при многократных деформациях, а также при воздействии специфических для каждого материала веществ* (влаги в случае стекла, латуни; раствор NaCl, щелочи в случае стали, Al; плавиковая кислота для сплавов Ni (5); водный раствор сапонины, масляный раствор олеиновой кислоты для стали (6) и т. д.). Облегчение разрушения деформированных тел в присутствии специфических веществ является не только объектом борьбы с этим вредным в большинстве случаев явлением, но находит и практическое использование, например при бурении скважин (адсорбционные понизители твердости), при механической обработке металлов (6), при полировке стекла и металлов (паста ГОИ) (7) и т. д.

Для резины также известно явление и статической (8) и динамической усталости (т. е. растрескивание в отсутствие озона), а специфическим веществом, резко ускоряющим ее разрушение, является озон. Однако, если при растрескивании и разрушении напряженных твердых тел влияние специфических веществ дает сравнительно небольшое ускорение процесса, то при действии озона на растянутую нормально вулканизованную резину скорость ее растрескивания увеличивается на несколько порядков. Это послужило причиной того, что на общность процессов растрескивания деформированных твердых тел и озонного растрескивания резины до сих пор не обращали внимания.

Общность эта, однако, подтверждается наличием одинаковых закономерностей процесса. Так например:

1. С ростом температуры и напряжения резко возрастает число трещин и уменьшается их размер в обоих случаях.

2. Напряжение сжатия не вызывает озонного растрескивания резин в

* Механизм действия этих веществ может быть совершенно различным (химическое взаимодействие, понижение поверхностной энергии, изменение электрохимических свойств материала).

высокоэластической области (1), так же как и растрескивания твердых тел (2, 5).

3. Удаление поверхностного слоя, содержащего микротрещины, в обоих случаях резко увеличивает сопротивляемость растрескиванию (1, 10).

4. Количественная зависимость времени до обрыва τ от напряжения σ $\lg \tau = \alpha - \gamma \lg \sigma$, известная для стекла (3), пластиков (4) и теоретически обоснованная Г. М. Бартневым (3), наблюдалась нами также при озонном растрескивании светлого крепа и вулканизата бутилкаучука (см. рис. 1)*.

Таким образом, не только озон, но и напряжение играет первостепенную роль в развитии процесса растрескивания резин. Поэтому способы защиты резин от озонного растрескивания можно разделить на следующие группы.

1. Создание защитной поверхностной пленки: а) нанесением озоностойкого покрытия; б) введением веществ, мигрирующих на поверхность резины с образованием сплошного эластичного слоя; в) обработкой поверхности самой резины с изменением ее химической природы.

2. Уменьшение растягивающего напряжения в поверхностном слое резины или в самом образце.

3. Применение химических средств защиты с целью парализовать действие озона.

В настоящее время практически применяется способ нанесения озоностойкого покрытия (1а) из неопрена, имеющий ряд неудобств и недостатков, а также введение в состав резин воскоподобных веществ, мигрирующих на поверхность изделия, создающих защитную пленку (1б). Эта пленка частично предохраняет резины при статической деформации и обычно не защищает их при динамической деформации (если последняя не сопровождается значительным воздействием тепла, расплавляющего воск).

В связи с указанной выше ролью напряжения мы использовали для защиты резин уменьшение растягивающего напряжения, а также создание сжимающего напряжения в поверхностном слое. Одним из путей уменьшения напряжения в поверхностном слое является освещение некоторых растянутых резин. Известно, что при возбуждении окислительных процессов в напряженных резинах наблюдается деструктивное течение, сопровождающееся спадом напряжения (12). При действии света этот процесс имеет место в поверхностном слое, что подтверждается поведением тонких пленок (11). Действительно, освещение растянутых резин из неопрена приводит к резкому возрастанию их сопротивляемости озонному растрескиванию (13). Аналогичный эффект наблюдался нами на ненаполненных резинах из СКН-26. При облучении растянутых образцов** в течение 3 час. время до появления трещин увеличивалось с 15 до 150 мин., нерастянутых — до 50 мин. Уменьшение растягивающих напряжений возможно также путем создания противоположно направленных

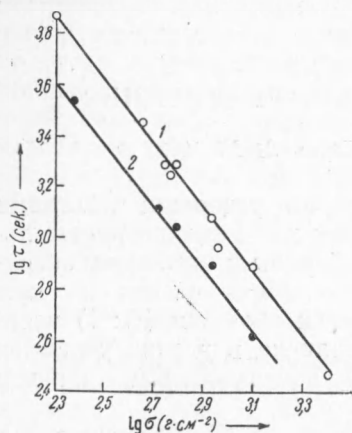


Рис. 1 Зависимость времени до обрыва пленок светлого крепа (1) и вулканизата бутилкаучука (2) от напряжения. Концентрация озона $5 \cdot 10^{-4} \%$ (1) и $10^{-3} \%$ (2)

* Опыты проводились с тонкими пленками (40—180 μ) на приборе с катящейся тележкой (11) при постоянном напряжении и постоянной концентрации озона. Время до обрыва подсчитывалось как среднее из 10—12 определений.

** Лампа ПРК-7 со светофильтром, расстояние от центра лампы около 4 см, температура около 30°; испытание на стойкость к озонному растрескиванию проводилось при статической деформации растяжения образцов на 30%, концентрация озона $8 \cdot 10^{-4} \%$.

сжимающих напряжений в поверхностном слое изделия. Это можно осуществить следующим образом.

Конструктивный путь. 1) Склеиванием вулканизованных плоских резиновых пластин изготовлялись трехслойные образцы. Средние пластинки толщиной в 1 мм растягивались на 0, 10, 30 и 50% и в таком положении закреплялись. На среднюю пластинку с двух сторон наклеивались одинаковые пластинки из той же резины толщиной 1, 0,5 или 0,3 мм. После того как средняя пластинка освобождалась от зажимов, в полученных указанным путем трехслойных образцах возникало на обеих поверхностях сжимающее напряжение, тем большее, чем сильнее была растянута средняя пластинка (нерастянутая средняя пластинка бралась для контроля). Затем образцы испытывались на действие озона при растяжении 15% (статическое) или при динамической деформации (частота 78 деформаций в минуту, растяжение 25%). Результаты испытаний резин на СКБ приведены в табл. 1.

Таблица 1
Время (в мин.) до появления трещин на трехслойных образцах из СКБ (толщина боковых пластин 0,5 мм, концентрация озона $1 \cdot 10^{-3}$ %)

Вид деформации	Растяжение-средней пластинки в %			
	0	10	30	50
15%, статическая . . .	25	25	105	180
Динамическая	50	65	80	100

Из табл. 1 видно, что наличие (перед растяжением образца) сжимающего напряжения в поверхностном слое значительно увеличивает стойкость резины к озонному растрескиванию. Эффект полностью сохраняется через 30—40 дней после приготовления образцов. Аналогичные результаты получены на трехслойных образцах с толщиной боковых пластинок 0,3 мм, а также на трехслойных образцах из СКС-30 и неопрена.

2) Резины из СКС-30 (1) и СКБ (3) вулканизовались в виде цилиндра (диаметром 40 мм с толщиной стенок 1,4 мм для СКС-30 и, соответственно, 46 и 2,8 мм для СКБ), разрезались вдоль оси и склеивались внутренней стороной. Получалась двухслойная плоская пластина, оба внешних слоя которой были сжаты на 3—4% для СКС-30 и на 5—6% для СКБ. Испытание таких образцов показало, как и в случае трехслойных образцов, значительное увеличение их сопротивляемости озонному растрескиванию. В табл. 2 приведены результаты испытаний двухслойных образцов из резин на основе СКС-30 и СКБ, изогнутых на трубке диаметром 3 см (СКС-30) и

Таблица 2
Время растрескивания (в мин.) двухслойных образцов

Условия испытаний	Образцы*					
	3Н	3П	3В	1Н	1П	1В
Озон $5 \cdot 10^{-4}$ % + свет	—	—	—	32	—	200
Озон 10^{-3} %	11	22	132	40	—	70
Озон $3,7 \cdot 10^{-3}$ %	—	—	—	10	20	85

* Индекс В относится к образцам, склеенным внутренней стороной, Н — наружной стороной, П — к двухслойным образцам из плоской пластины.

4 см (СКБ). Испытания проводились через 10—15 дней после изготовления образцов.

Из табл. 2 видно, что создание сжимающих напряжений в поверхностном слое изделия чисто конструктивным путем ведет к значительному увеличению их стойкости к озонному растрескиванию.

Набухание поверхностного слоя резины в высокотемпературных жидкостях (древесно-смоляной антиполимеризатор (ДСА), касторовое масло, триэтанолламин и др.) приводит к резкому возрастанию сопротивляемости озонному растрескиванию резин при динамических и статических деформациях вследствие создания в этом слое сжимающих

напряжений (табл. 3). Однако эффект этот временный, исчезающий через 1—2 суток после набухания, вследствие диффузии жидкости из поверхностного слоя внутрь образца и ликвидации сжимающих напряжений.

Таблица 3

Влияние обработки в горячих агентах набухания на время (мин.) озонного растрескивания резин при динамической деформации (концентрация озона от $6 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-3}\%$)

Агент набухания	СКБ—стандартный рецепт	СКБ—109 ч. сажи на 100 ч. каучука	СКС-30—стандартный рецепт
Без набухания	12	4	14
Триэтаноламин	25	40	—
Касторовое масло	—	100	145
ДСА	> 320	> 300	> 200

Создание длительных сжимающих напряжений при помощи набухания возможно, например, при изменении природы поверхностного слоя. Так, обработка резин из СКБ 75% серной кислотой и последующее набухание этих резин в триэтаноламине приводит к устойчивому

в течение месяца защитному эффекту при динамических деформациях (табл. 4).

Исходя из общности процесса растрескивания твердых тел и озонного растрескивания резин, можно было предполагать, что создание сжимающих напряжений применимо и для защиты твердых тел. Действительно, в литературе описаны такие методы увеличения сопротивляемости растрескиванию металлов путем обкатки их на вальцах и обработки дробью^(2, 5) и стекла путем закалки⁽¹⁴⁾.

Возможность применения к резинам такого же метода защиты их от растрескивания, как и для твердых тел, лишней раз подтверждает общность процесса растрескивания в обоих случаях.

Таблица 4

Влияние обработки резин на их стойкость к озонному растрескиванию

Резина на основе каучука	Условия обработки	Время растрескивания в мин.	
		свет, озон, статич. деформация	озон, динамич. деформация
СКБ	Без обработки	10	10
	H ₂ SO ₄	30	10
	Триэтаноламин	16	20
	H ₂ SO ₄ , триэтаноламин	600	380
СКС-30	Без обработки	—	10
	H ₂ SO ₄	—	17
	H ₂ SO ₄ , триэтаноламин	—	330
	H ₂ SO ₄ , касторовое масло	—	120

Научно-исследовательский институт резиновой промышленности

Поступило 17 IX 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. С. Зуев, А. С. Кузьминский, ДАН, 89, № 2, 325 (1953). ² Коррозия металлов под напряжением и способы защиты, под ред. Г. В. Акимова, кн. 31, 1950. ³ Г. М. Бартенев, ДАН, 71, 23 (1950); ЖТФ, 21, 579 (1951). ⁴ В. Р. Регель, ЖТФ, 21, 287 (1951). ⁵ В. В. Скорчеллетти (ред.), Коррозия металлов, 1952. ⁶ П. А. Ребиндер, Л. А. Шрейнер, К. Ф. Жигач, Понижители твердости в бурении, изд. АН СССР, 1944. ⁷ И. В. Гребенщиков, Сборн. Строеие стекла, М.—Л., 1933, стр. 401. ⁸ Г. М. Бартенев, ДАН, 84, 487 (1952). ⁹ Г. В. Карпенко, ДАН, 73, № 6, 1225 (1950); 79, № 2, 287 (1951); 87, № 4, 617 (1952). ¹⁰ А. П. Александров, С. Н. Журков, Явление хрупкого разрыва, 1933. ¹¹ Ю. С. Зуев, А. С. Кузьминский, Колл. журн., 13, 6 (1951). ¹² A. V. Tobolsky, J. V. Prettuman, J. H. Dillon, Rub. Chem. Techn., 17, 551 (1944). ¹³ Ю. С. Зуев, А. С. Кузьминский, Сборн. Старение каучуков и резин, М., 1952, стр. 38. ¹⁴ Г. М. Бартенев, ДАН, 60, № 2, 257 (1948); ЖТФ, 18, № 3, 383 (1948).