

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. С. КУЗЬМИНСКИЙ и Л. И. ЛЮБЧАНСКАЯ

**О МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ВУЛКАНИЗАТОВ  
ПРИ СТАТИЧЕСКИХ И МНОГОКРАТНЫХ ДЕФОРМАЦИЯХ**

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

Деформационные режимы, при которых работают резины, оказывают существенное, а в ряде случаев решающее влияние на их работоспособность. Одним из нас были проведены количественные исследования, установившие непосредственное влияние механических напряжений, возникающих в вулканизатах при многократных деформациях, на скорость окислительных процессов (1, 2). В настоящей работе сопоставляется действие статических и многократных деформаций на окисление и разрушение вулканизатов различной структуры\*.

Б. А. Догадкин и З. Н. Тарасова (3) установили, что в вулканизатах с тиурамом преимущественно образуются моносulfидные связи. В вулканизатах с дифенилгуанидином отмечено наличие большого количества полисulfидных связей. В термовулканизате пространственная сетка образована связями — С — С —. Все указанные вулканизаты характеризовались приблизительно одинаковой плотностью сетки, определяемой по равновесным модулям (4).

Для удаления свободных ингредиентов, оставшихся после вулканизации (свободная сера, ускорители, фенил-β-нафтиламин), все вулканизаты перед исследованием экстрагировались ацетоном в течение 50 час. в токе азота и сушились под вакуумом. В опытах с ингибитором последний вводился в очищенный вулканизат из бензольных растворов. Толщина испытываемых образцов вулканизатов находилась в пределах 0,2—0,25 мм. Исследование многократных деформаций проводилось на специально сконструированном приборе с компенсирующим механизмом для выбирания остаточной деформации, возникающей при утомлении. Необходимо отметить, что при утомлении всех вулканизатов накопление остаточной деформации наблюдалось лишь в первые циклы испытания. Общая величина накопившейся остаточной деформации за время испытания вплоть до разрушения вулканизата не превышала 20—25% от первоначальной длины образца. Для определения работоспособности вулканизатов параллельно подвергались испытанию 25 образцов\*\*. Подробно исследовалось влияние характера поперечных связей вулканизатов на работоспособность последних.

В табл. 1 сопоставлена работоспособность вулканизатов, отличающихся различным характером поперечных связей. Температура испытаний 25°, среда — азот. Режим деформаций: частота 250 цикл/мин, амплитуда растяжения 75%.

\* Для исследования были использованы вулканизаты на основе натрийбутадиенового каучука (СКБ) следующего состава: I — СКБ 100 в. ч., стеариновая кислота 2,0 в. ч., фенил-β-нафтиламин 1,0 в. ч.; II — СКБ 100 в. ч., стеариновая кислота 2,0 в. ч., фенил-β-нафтиламин 1,0 в. ч., окись цинка 5,0 в. ч., тетраметилтиурамдисульфид 3,0 в. ч.; III — СКБ 100 в. ч., стеариновая кислота 2,0 в. ч., фенил-β-нафтиламин 1,0 в. ч., окись цинка 5,0 в. ч., сера 6 в. ч., дифенилгуанидин 1,0 в. ч. Вулканизация проводилась в прессу при 143° для вулканизатов II и III и при 220° для вулканизата I.

\*\* Амплитуда деформации (75%) не превышала 15% от удлинения вулканизата при разрыве.

Как известно, углеродные связи образуют более прочную сетку в вулканизатах, чем серные (моно- и особенно полисульфидные) связи. Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что работоспособность вулканизатов в сильной мере зависит от характера поперечных связей. Рабо-

Таблица 1

Характер поперечных связей вулканизата	Равновесный модуль в кг/см <sup>2</sup>		Работоспособность в циклах до разрушения	Работоспособность в минутах
	до утомления	после утомления		
Углеродные . . .	4,6	5,1	4150	16
Моносульфидные	4,3	5,2	30800	125
Полисульфидные	5,0	6,2	62820	252

способность полисульфидного вулканизата приблизительно в 15 раз превышает работоспособность термовулканизата. Характерно, что изменение структуры обоих типов вулканизатов при утомлении, проявляющееся внешне в увеличении равновесного модуля, находится в пределах 20—25%.

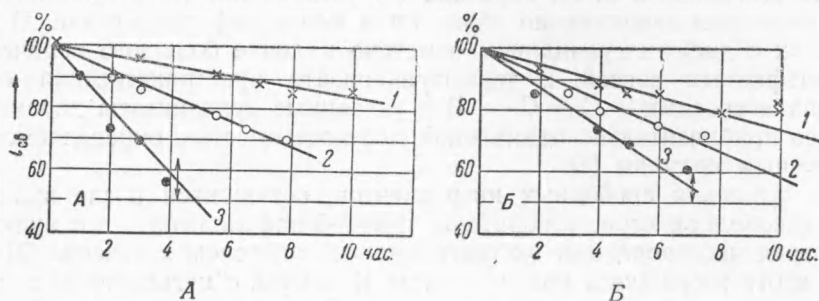


Рис. 1. Кинетика расхода фенил- $\beta$ -нафтиламина при старении тиурамного вулканизата (А) и серного вулканизата (Б). Температура испытаний 70°. 1 — старение в ненапряженном состоянии, 2 — старение в статически напряженном состоянии (75% растяжения), 3 — старение при многократных деформациях.  $i_{св}$  — свободный фенил- $\beta$ -нафтиламин в % к исходному. Стрелкой указан момент разрушения вулканизата

На рис. 1 сопоставлены прямые расхода фенил- $\beta$ -нафтиламина в ненапряженном вулканизате, а также в вулканизатах, подвергнутых статическим и многократным деформациям.

Таблица 2

Тип вулканизата	Скорость раскола фенил $\beta$ нафтиламина $w$ , $\times 10^7$ ммол/л-сек		
	в ненапряж. состоянии	в статически напряжен. состоянии	при многократных деформациях
Полисульфидный	3,7	6,2	9,7
Моносульфидный	2,5	4,9	11,3

Из табл. 2 видно влияние механических напряжений на скорость расхода фенил- $\beta$ -нафтиламина в процессе окисления вулканизатов разной структуры. Температура 70°, среда — кислород. Режим деформаций растяжения: статических — деформация 75%; динамических — частота деформаций 250 цикл/мин, амплитуда 75%.

Как видно из приведенных данных, механические напряжения, возникающие в вулканизатах при деформациях (статических и многократных), обуславливают значительный эффект механической активации окислительного процесса. При многократных деформациях градиенты механических напряжений в вулканизатах поддерживаются на более высоком уровне, чем при постоянных статических деформациях\*. Скорость же окисления вулканизатов находится в непосредственной зависимости от величины напряжения. Эффект механической активации при заданном режиме деформации в сильной мере зависит от природы связей, образующих сетку вулканизатов. Вулканизат с моносulfидными (прочными) связями окисляется с меньшей скоростью в свободном состоянии, чем вулканизат полиsulfидный. Однако в напряженных вулканизатах картина изменяется. Если приложение статических и многократных деформаций к моносulfидному вулканизату вызывает увеличение скорости сукисления, соответственно, в 1,3 и 4,5 раза\*\*, то для полиsulfидного вулканизата наблюдается увеличение скорости только в 1,6 и 2,6 раза. Подвижность полиsulfидных связей при многократных деформациях облегчает перераспределение и выравнивание напряжений в вулканизате, что естественно снижает эффект механической активации и увеличивает их работоспособность.

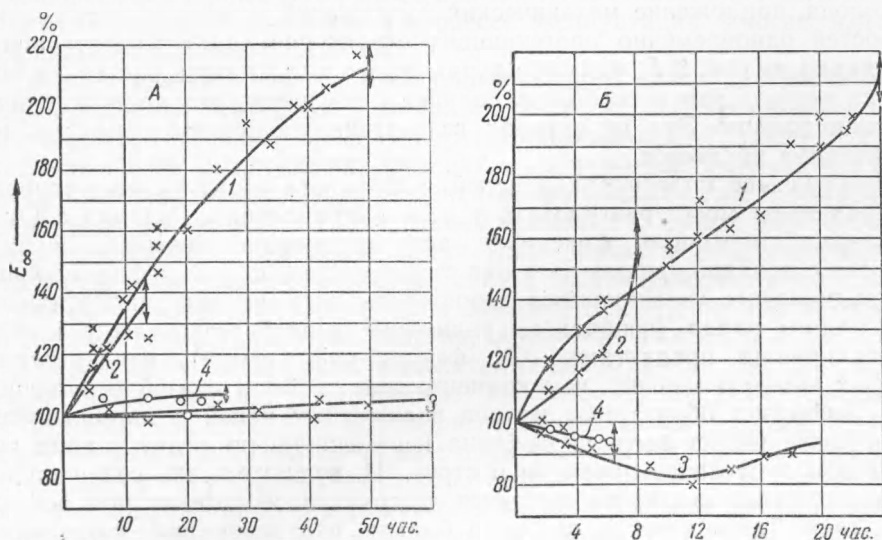


Рис. 2. Кинетика изменения высокоэластического равновесного модуля при нагревании вулканизатов в азоте (А) и в кислороде (Б). Температура опыта 130°. 1, 2 — вулканизат с преимущественным содержанием полиsulfидных связей: 1 — ненапряженный, 2 — напряженный; 3, 4 — вулканизат с преимущественным содержанием моносulfидных связей: 3 — ненапряженный, 4 — напряженный.  $E_{\infty}$  — равновесный модуль в % к исходному. Стрелкой указан момент разрушения вулканизата

В отдельной серии опытов было изучено влияние статической деформации на изменение механических свойств вулканизатов при окислении. На рис. 2 приведены кривые изменения равновесных модулей в процессе окисления ненапряженных и деформированных вулканизатов. Деформированные вулканизаты разрушаются значительно быстрее, чем вулканизаты, окисляющиеся свободно.

\* Сравнение статических и многократных деформаций предполагает, что испытания проводятся при одинаковых температуре и максимальной деформации.

\*\* Увеличение скоростей окисления исчисляется по отношению к ненапряженному вулканизату, скорость окисления которого принята за единицу.

Так как механические напряжения в равной степени ускоряют разрушение вулканизатов при нагревании в кислороде и азоте, то нет основания приписывать этот эффект только механической активации окислительного процесса. Очевидно, при деформации вулканизатов создаются условия для образования на их поверхности микротрещин, которые затем легко прорастают вглубь и резко снижают прочность материала.

Легкий распад полисульфидных связей при термическом окислении вулканизатов в ненапряженном состоянии является дополнительным источником образования свободных радикалов и способствует старению вулканизатов. Поэтому вулканизаты с преимущественным содержанием полисульфидных связей, проявляя наибольшую работоспособность при многократных деформациях, являются наименее стойкими при окислении в ненапряженном состоянии.

Как мы отмечали прежде (5), наличие полисульфидных связей обуславливает значительное изменение структуры вулканизатов даже при нагревании их в атмосфере азота в свободном состоянии. Структурные изменения вулканизатов при нагревании в азоте происходят только за счет распада и перегруппировки серных связей. Наличие механических напряжений в вулканизатах не сказывается при этом на характере и скорости структурных изменений. При нагревании вулканизатов в кислороде, где развиваются деструкция и структурирование за счет присоединения кислорода, приложение механических напряжений изменяет соотношение скоростей одновременно протекающих структурирования и деструкции. Как видно из рис. 2 Б, модуль напряженного вулканизата растет с меньшей скоростью, чем в свободном, однако разрушение его наступает значительно раньше. Это происходит вследствие увеличения скорости деструктивных процессов.

При разрыве молекулярных цепей вулканизата образующиеся свободные радикалы могут реагировать в двух направлениях. Реакция с  $O_2$  и фенил- $\beta$ -нафтиламином фиксирует акт деструкции (разрыва цепи). Реакция с двойной связью дает акт структурирования. В деформированном вулканизате увеличивается вероятность встречи диффундирующего оборванного конца (свободного радикала) цепной молекулы с низкомолекулярными продуктами ( $O_2$ , фенил- $\beta$ -нафтиламин), концентрация которых намного меньше, чем концентрация двойных связей в вулканизате. Диффузия оборванных концов полимерных цепей в напряженном вулканизате может быть уподоблена перемешиванию реагирующих веществ или протеканию реакции в струе. В вулканизатах, содержащих полисульфидные связи, наблюдается деструктивное течение при деформировании. Такое течение особенно быстро протекает при нагревании вулканизатов до  $100^\circ$  и выше. В течение 10 час. при  $130^\circ$  остаточная деформация за счет течения достигает 70%. Медленное течение наблюдается и при  $20^\circ$  (за 1 сутки остаточная деформация достигает 15—20%). Естественно, что это течение обусловлено разрывом и перегруппировкой полисульфидных связей вулканизатов.

Приведенные экспериментальные данные показывают, что механическая активация окисления вулканизатов определяется не только структурой полимера, но и в значительной мере зависит от природы поперечных связей, образующих сетку вулканизатов.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступило  
28 VIII 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. С. Кузьминский, М. Г. Майзельс, Н. Н. Лежнев, ДАН, 71, № 2, 319 (1950). <sup>2</sup> А. С. Кузьминский, М. Г. Майзельс, Тр. н.-т. конф. ВНИТО резинщиков, 1952, стр. 106. <sup>3</sup> Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, ДАН, 85, № 5, 1069 (1952). <sup>4</sup> Г. М. Бартенев, ЖТФ, 22, № 7, 1154 (1952). <sup>5</sup> А. С. Кузьминский, Л. И. Любчанская, ДАН, 90, № 3, 409 (1953).