

На правах рукописи

ПОДМАСТЕРЬЕВ ВЯЧЕСЛАВ ВАСИЛЬЕВИЧ

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ  
РАСТРЕСКИВАНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОЗОНА

02.00.04 - физическая химия,  
02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой  
степени кандидата химических наук



МОСКВА – 2008

Работа выполнена в Институте биохимической физики им. Н.М. Эмануэля  
Российской Академии Наук

Научный руководитель – Доктор химических наук, профессор  
Разумовский Станислав Дмитриевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук Некипелова Татьяна Дмитриевна,  
доктор химических наук, профессор Иорданский Алексей Леонидович

Ведущая организация:

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской  
Академии Наук.

Защита состоится 10 декабря 2008 года в 11 часов на заседании  
Диссертационного совета Д 002.039.01 при Институте Биохимической  
физики им. Н.М.Эмануэля РАН, по адресу: 117334, г. Москва, ул. Косыгина,  
дом 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химической  
физики им. Н.Н.Семенова по адресу: 117334, ул. Косыгина, д.4

Автореферат разослан «07» ноября 2008 года

Ученый секретарь  
Диссертационного Совета,  
кандидат биологических наук

Смотряева М. А.

## **АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ**

Действие озона на ненасыщенные полимеры, главным образом на резины и изделия из них, сопровождается образованием трещин на поверхности изделий, релаксацией напряжения, потерей механической прочности и разрушением.

Широкое применение резиновых изделий и сильная подверженность их озонному разрушению выдвигает в ряд актуальных задач создание модели процесса озонной деструкции, необходимой для понимания ее механизма.

При описании процессов озонного старения полимеров обычно используют представления, заимствованные из механики твердых тел. Такой подход оказался плодотворным в описании макрофизических изменений в образцах, позволил установить ряд важных эмпирических зависимостей. Однако, он не дает возможность раскрыть взаимосвязь элементарных актов взаимодействия озона с двойными связями макромолекул в конденсированной фазе и наблюдаемыми изменениями физико-механических характеристик образцов

Для создания физико-химической модели процесса озонной деструкции резины актуальным является комплексное изучение и анализ данных, характеризующих химическое взаимодействие озона с вулканизатами ( скорость присоединения озона, количества поглощенного озона ) и результатов, описывающих макрофизические и физико-механические изменения в полимерах ( время до появления трещин, кинетика роста поверхности трещин, релаксация напряжения).

Однако, несмотря на большую важность создания единой модели процесса, в литературе имеются единичные работы, в которых предприняты попытки количественного описания релаксации напряжения в вулканизатах под действием озона, нет данных о количествах присоединенного озона ко времени появления первых трещин, не содержится сведений по кинетике роста поверхности озонных трещин, приведенные данные по скоростям присоединения озона малочисленны и противоречивы.

## **ЦЕЛЬ РАБОТЫ**

Раскрытие основных закономерностей происходящих макрофизических и физико-механических изменений в образцах, их взаимосвязь с протекающими химическими реакциями с целью разработки физико-химической модели озонной деструкции вулканизатов на основе каучуков различного химического строения.

## **НАУЧНАЯ НОВИЗНА РАБОТЫ**

Обнаружено неизвестное ранее явление обновления поверхностных слоев вулканизатов в процессе озонного старения

Разработана методика исследования кинетики присоединения озона к вулканизатам на основе эластомеров различного химического строения. На основании экспериментальных данных впервые рассчитаны кинетические параметры процесса. Показано, что стадией, лимитирующей скорость присоединения озона, является диффузия озона из газовой фазы к поверхности полимера.

Измерены количества озона, присоединенные образцами к моменту появления первых трещин. Установлено, что вулканизаты различной химической природы ко времени появления первой трещины присоединяют разные количества озона.

Установлено, что процесс роста поверхности трещин включает в себя две стадии относительно медленную в начале и более быструю, протекающую с постоянной скоростью, в конце. Преложены количественные зависимости, описывающие рост поверхности трещин.

Показано, что релаксация напряжения в образцах протекает как следствие двух процессов. расползания поверхности за счет обновления поверхностного слоя и ослабление сечения образца растущими трещинами.

Различие в озоностойкости эластомеров объяснено разницей не только в скоростях присоединения озона к связям  $C=C$ , но и молекулярной динамикой макромолекул, управляющей скоростями выхода из «клетки» фрагментов деструктурированных макромолекул, образовавшихся в результате распада озонидов

### **ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ РАБОТЫ**

Разработаны новый метод и прибор для исследования кинетики поглощения озона.

Предложен простой и эффективный метод изучения кинетики роста поверхности озонных трещин, позволяющий определять озоностойкость различных эластомеров, который уже нашел приложение в промышленности при производстве шин и транспортерных лент.

Создана единая физико-химическая модель процесса, позволяющая предсказывать изменение свойств образца во времени с учетом условий опыта и природы испытываемых материалов.

### **АПРОБАЦИЯ**

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на VI Всесоюзной конференции по проблеме «Старение и стабилизация полимеров» (июнь 1983 г., г.Уфа); на III Всесоюзном совещании по гетерогенно-гомогенным реакциям (Черноголовка, июнь 1988г.); XVIII Республиканская научно-техническая конференция «Полимерные материалы и их исследование» (Каунас, апрель 1988); I симпозиум Академий Наук социалистических стран (Москва, октябрь 1988); Mysrosymposium “Degradation, Stabilization and Combustion of polymers”, (Stara Lesna, High Tatras, Chechoslovakia, yuni 1990); IX конференция по деструкции и стабилизации полимеров, Москва, апрель 2001.

### **ПУБЛИКАЦИИ**

По материалам диссертации опубликовано 15 работ, 8 из которых – в изданиях, рекомендованных ВАК для защиты кандидатских диссертаций.

## **ОБЪЕМ И СТРУКТУРА ДИССЕРТАЦИИ**

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, выводов и списка литературы из 137 наименований. Содержание работы изложено на 102 страницах, включает 27 рисунков и 7 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении дано обоснование актуальности диссертационной работы, указаны ее цель и задачи.

**Первая глава** рассматриваются современные представления о механизме разрушения резин в атмосфере озона. Специальной внимание уделено анализу имеющихся данных по кинетике взаимодействия с ненасыщенными полимерами, количественным зависимостям деструкции резин. Один из подразделов главы посвящен рассмотрению методов изучения разрушения резин.

**Во второй главе** приведены характеристики реагентов, методы их очистки и методика эксперимента.

В работе использовали следующие каучуки: цис-полиизопреновый (СКИ-3), натуральный каучук (НК), полибутадиеновый (СКД), бутадиенстирольный (СКС-30 АРКП), бутилкаучук (БК) и полихлоропеновый (наирит).

Опыты проводили в проточном реакторе, сконструированном и изготовленном специально для решения поставленной задачи, через который продували озono-кислородную смесь со скоростью  $1.7 \cdot 10^3$  л/сек. Озон генерировали в электрическом разряде, его концентрацию на входе и выходе из реактора измеряли спектрофотометрически при  $\lambda = 254$  нм. Кинетику роста поверхности трещин измеряли методом оптической микроскопии на микроскопе МИН-8 при увеличении  $\times 100$ . Релаксацию напряжения изучали по изменению усилия, необходимого для растяжения образца на заданную длину.

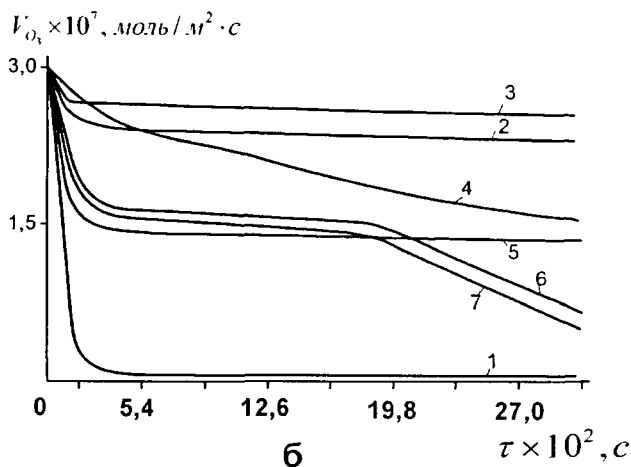
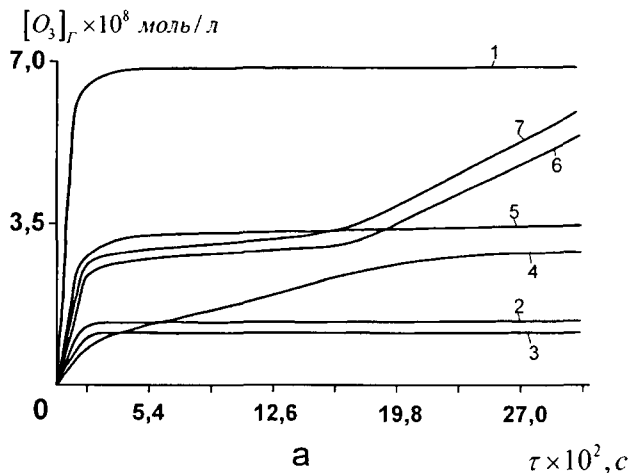
**В третьей главе** приведены экспериментальные результаты и их обсуждение.

*Кинетика поглощения озона вулканизатами на основе каучуков различного химического строения.*

Была изучена кинетика поглощения озона вулканизатами на основе каучуков различного химического строения, отличающимися природой заместителя при двойной связи  $C=C$ . На рис. 1-а и 1-б представлены зависимости концентрации озона на выходе из реактора  $[O_3]_r$  от времени ( $\tau$ ) действия газового потока, содержащего озон, на образцы вулканизатов различной химической природы.

На рис 1-б приведены рассчитанные по этим данным удельные скорости присоединения озона. Можно видеть, что за время эксперимента процесс присоединения озона проходит три фазы. Первая, охватывающая период от 0 до 180-240 сек., характеризует «мертвое» время системы, в течение которого она заполняется газовой смесью и в ней устанавливается постоянная концентрация озона. Вторая фаза соответствует поглощению озона образцом вулканизата в относительно стационарном режиме. Ее продолжительность зависит от природы полимера: для полихлоропрена и бутилкаучука она охватывает временной интервал от 300 до 1800 сек., а для полиизопрена и бутадиенстирольных вулканизатов гораздо большие промежутки времени.

Эти участки кривых характеризуются наклонами, очень слабо заметными в случае полиизопреновых образцов и более четко выраженными в случае бутилкаучука и полихлоропрена. Третья фаза, когда происходит увеличение  $[O_3]_r$ , наблюдается на вулканизатах бутилкаучука и полихлоропрена.



**Рис.1.** Зависимость  $[O_3]_r$  от времени действия газового потока (а) и  $V_{O_3}$  от времени экспозиции образца в атмосфере озона (б): 1 – пустой реактор; 2 – НК; 3 – СКИ-3; 4 – СКД; 5 – СКС-30 АРКП; 6 – наирит; 7 – бутилкаучук.

Из графика видно, что озон, поступающий в реактор, за время контакта с образцом поглощается не полностью, хотя скорость химической реакции озона со связью С=С достаточна для присоединения всего поступающего озона (для

исследованных каучуков  $k=10^4-10^5$  л/моль сек ). Это, по-видимому, связано с диффузионными затруднениями. Действительно, из сопоставления скоростей присоединения озона для **СКИ-3** и **ПХ** (рис 1-б, кривые 3,6), отличающихся на порядок по реакционной способности, следует, что в условиях эксперимента они различаются всего в  $\sim 2$  раза.

Данные рис.1-а позволили выявить локализацию диффузионного сопротивления, которое оказалось сосредоточенным в газовой фазе. В том случае, если бы оно было сосредоточено в полимерном образце, на экспериментальных кривых должны были бы наблюдаться длительные участки ( $\sim 100-200$  с. и более) быстрого поглощения всего поступившего озона, поскольку его количества были малы и составляли 50-80% от содержания двойных связей  $C=C$  в поверхностном слое (расчетная скорость поглощения  $V_{O_3}$  в этом случае задается выражением  $V_{O_3} = k[C=C]_{\text{нов}} [O_3]_r$  и на  $\sim 1,5$  порядка превышает экспериментальные значения).

На рис.1-а можно выделить области, где лимитирующей стадией является диффузия озона в объем полимера. Видно, что начиная с 1800 сек., скорость присоединения озона вулканизатами полихлоропрена и бутилкаучука начинает уменьшаться. Это свидетельствует о переходе реакции из внешнедиффузионной области во внутридиффузионную.

В фазе стационарного протекания реакции, когда двойные связи  $C=C$  на поверхности в основном уже прореагировали и реакция протекает в объеме, в результате конкуренции процессов расходования озона за счет реакции с двойными связями  $C=C$  и поступления в результате диффузии свежих порций озона, устанавливается некоторое стационарное распределение концентраций озона в образце, которое иллюстрирует рис 2.

Скорость реакции  $V_{O_3}$  равна:

$$V_{O_3} = k\alpha \cdot [C=C]_n \int_0^{X_m} [O_3]_x dx \quad (1)$$

- где  $k$  – константа скорости реакции,  
 $\alpha$  – коэффициент растворимости озона в массе полимера,  
 $[C=C]_n$  – объемная концентрация связей  $C=C$  в образцах вулканизатов разной химической природы;  
 $[O_3]_x$  – концентрация озона на расстоянии  $X$  от поверхности полимера,  
 $X_m$  – глубина максимального проникновения озона в полимер, заданная выражением:

$$X_m = \sqrt{\frac{D}{k[C=C]_n}} \quad (2).$$

$[O_3]_x$  в подинтегральном выражении в (1) можно представить как функцию от концентрации озона в приповерхностном слое полимера:

$$[O_3]_x = [O_3]_n \cdot \exp\left(-\sqrt{\frac{k_{эфф}}{D}} \cdot X\right) \quad (3)$$

Это уравнение, описывающее зависимость  $[O_3]_x$  от  $X$  для реакции первого порядка, протекающей в диффузионном режиме, справедливо и в нашем случае, поскольку концентрация связей  $C=C$  значительно выше концентрации озона и их расходом на стационарном участке можно пренебречь.

Подстановка (3) в (1) и интегрирование в заданных пределах дает выражение для  $V_{O_3}$

$$V_{O_3} = \frac{\alpha \cdot k_{эфф} [O_3]_n (e-1)}{\left(k_{эфф}/D\right)^{1/2} \cdot e} \quad (4)$$

преобразованием которого нетрудно получить соотношения, связывающие концентрацию озона в приповерхностном слое полимера  $[O_3]_n$  и эффективную константу скорости  $k_{эфф}$  с коэффициентом диффузии озона в полимер:

$$[O_3]_n = \sqrt{\frac{2.5 \cdot V_{O_3}^2}{k[C=C]_n \cdot D}} \quad (5)$$

$$k_{эфф} = \frac{V_{O_3}^2 \cdot 2.5}{\alpha^2 \cdot [O_3]_n^2 \cdot D} \quad (6)$$

Численные значения  $[O_3]_n$  и  $k_{эфф}$ , характерные для использованных полимеров, приведены в таблице 1, там же представлены исходные данные для расчета. В связи с тем, что измерить коэффициенты диффузии и растворимости озона в полимерах не представлялось возможным вследствие его быстрой реакции со связями  $C=C$  материала, в расчетах  $k_{эфф}$  использовались значения  $D$  и  $\alpha$  для близкой по размерам молекулы углекислого газа  $CO_2$ .

Как видно из таблицы, значения  $k_{эфф}$ , характеризующие удельную скорость поглощения озона образом в условиях опыта, изменяется произвольным образом вне зависимости от реакционной способности двойных связей  $C=C$ . Кроме этого,  $k_{эфф}$  на  $\sim 2$  порядка меньше максимальной скорости поглощения, которую характеризует  $k_{лит}$  (кинетическая область). Это свидетельствует о том, что исследуемый процесс носит в основном диффузионный характер.



В условиях опыта, когда поток реагента идет из газового потока в объем образца полимера, концентрация озона в газовой фазе вблизи поверхности

**Табл.1 Основные показатели скорости диффузии и реакции озона со связями С=С в эластомерах различной природы**

Эластомер	$[O_3]_n \cdot 10^{10}$ моль/л	$[O_3]_r \cdot 10^{10}$ моль/л	$D \cdot 10^6$ см <sup>2</sup> /с	$\alpha$	$k_{эф} \cdot 10^{-2}$ кг/моль·с	$k \cdot 10^{-4}$ , кг/моль·с [лит.]	$X_{\max} \cdot 10^7$ , см.
НК	2,8	3,1	1,0	0,9	8,1	10,5	7
СКИ-3	3,2	3,5	1,0	0,9	37,0	10,5	7
СКД	3,4	3,8	1,0	0,9	4,2	5,1	10
СКС-30	2,9	2,4	1,3	1,24	0,3	4,6	13
СКХ	14,0	17,0	0,2	0,83	3,6	1,0	18
БК	36,0	53,0	0,1	0,68	8,6	10,5	22

образца  $([O_3]_n)$  можно рассчитать из сопряженной с ней  $[O_3]_r$

$$[O_3]_r = \frac{1}{\alpha} \cdot [O_3]_n \quad (7)$$

Данные расчетов приведены в табл.1 Из результатов расчетов следует, что величины  $[O_3]_r$  сравнительно близки для разных полимеров, реакционная способность которых различается на порядок, а если учесть, что концентрация связей С=С в БК мала, то и более. Кроме того, найденные значения  $[O_3]_r$  на 2 порядка меньше концентрации озона в объеме реактора, что также свидетельствует о том, что основное диффузионное сопротивление сосредоточено в газовой фазе

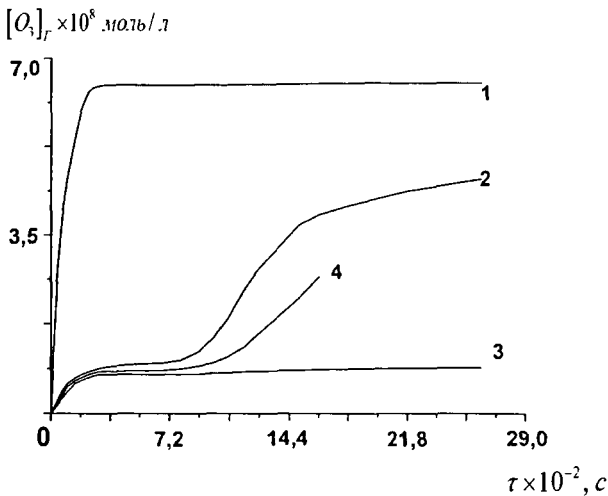
Для вулканизатов на основе НК и СКИ-3, имеющих наивысшую реакционную способность, общее количество двойных связей С=С сосредоточенных в доступном для озона слое образца  $2(X_m)$ , составляет ~  $410^5$  моль/м<sup>2</sup>. Значения  $X_m$ , оцененные по соотношению (2), приведены в

табл.1. Скорость присоединения озона к образцу  $(V_{O_3})$ , как это следует из рис1-6, составляет ~  $310^{-7}$  моль/м<sup>2</sup>·с. Следовательно, в поверхностном слое двойные связи С=С окажутся полностью израсходованными за время ~ 100 с. и при дальнейшем поглощении озона этот слой будет утолщаться и должен оказывать все возрастающее сопротивление диффузии озона к реакционным центрам. Однако, в опытах этого не наблюдается. На протяжении более чем  $5 \cdot 10^3$  с. скорость присоединения озона практически постоянна. Отсюда следует, что в поверхностном реакционном слое поддерживается постоянная концентрация непрореагировавших двойных связей С=С. Для объяснения этого постоянства можно сделать два предположения:

1. За счет образования трещин происходит увеличение поверхности образца и, соответственно, количества реагирующих двойных связей  $C=C$ .
2. При озонировании растянутого образца происходит обновление поверхностного слоя за счет того, что фрагменты цепей, образовавшихся при расходе первичного озонида, перемещаются с поверхности вглубь образца силами молекулярной релаксации, освобождая поверхность от продуктов реакции.

Для проверки первого предположения определяли прирост поверхности при озонировании образцов. При помощи оптического микроскопа в проходящем свете измеряли число и размеры трещин на единице поверхности. Расчеты показали, что за время действия озона площадь образцов увеличивается менее, чем на 70%, в то же время как образец за этот же промежуток времени присоединял количества озона, в 15 раз превышающее концентрацию двойных связей  $C=C$  в доступном для реакции слое. Следовательно, прирост поверхности не может объяснить столь длительное постоянство скорости присоединения озона.

Второе предположение проверялось сравнительным изучением кинетики присоединения озона и релаксации напряжения для растянутых на 20% и не растянутого образцов вулканизатов **СКИ-3**, результаты опытов представлены на рис.3,4. (Релаксация напряжения позволяет судить о разрывах цепей, происходящих под действием озона, которые приводят к спаду усилия).

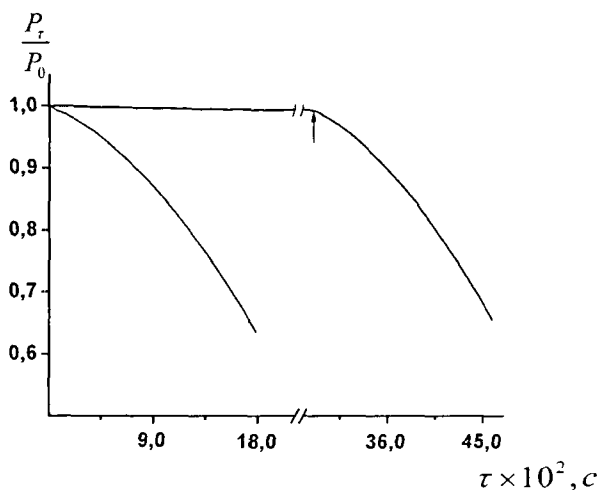


**Рис. 2.** Зависимость  $[O_3]_r$  от времени экспонирования: 1 – пустой реактор; 2 – нерастянутый образец СКИ-3; 3 – деформированный на 20% образец

**СКИ-3; 4 – нерастянутый образец СКИ-3, предварительно проозонированный в деформированном на 20% состоянии.**

Из данных рис.2 следует, что скорость присоединения озона нерастянутым образцом (кривая 2), начиная примерно с  $\tau = 300$  сек, плавно замедляется. Образовавшийся слой толщиной  $\sim 2X_m$ , в котором исчерпаны двойные связи  $C=C$ , эффективно тормозит поглощение озона. Перегиб на кривой, наблюдаемый при  $\tau=1500$ с, соответствует включению в реакцию сульфидных связей сетки и других функциональных групп полимера.

Иначе ведет себя растянутый образец. ( кривая 3) В течение примерно  $4 \cdot 10^3$ с. скорость поглощения озона остается близкой к начальному значению. В рамках формальной кинетики это означает, что концентрация двойных связей  $C=C$  в доступном для озона объеме полимера не уменьшается.



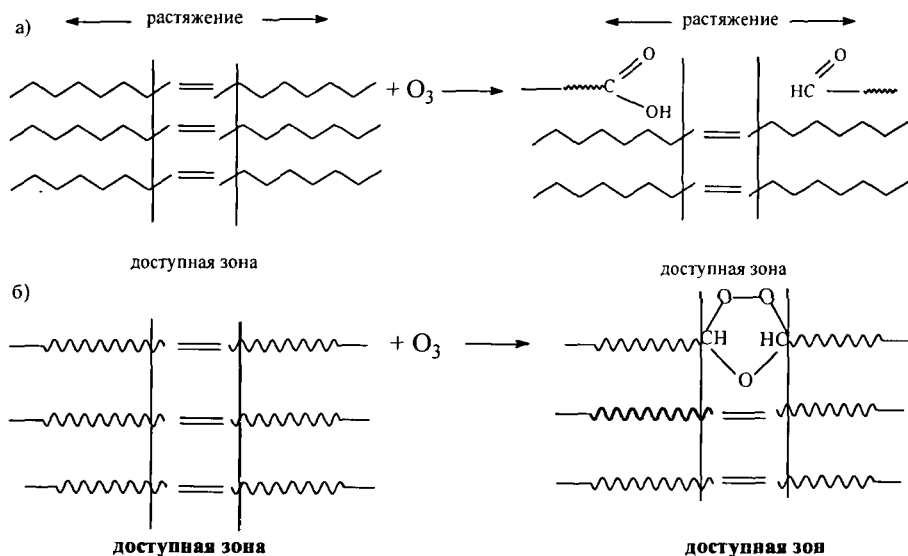
**Рис.3. Зависимость относительного спада усилия  $\frac{P_\tau}{P_0}$  от времени экспозиции  $\tau$  образца в атмосфере озона: 1 – недеформированный образец, стрелкой указан момент приложения 20% растяжения; 2 – изначально деформированный на 20% образец СКИ-3.**

Как следует из рис.3, в нерастянутом образце (кривая 1) релаксация напряжения не наблюдается в течение всего времени эксперимента. Однако, если этот же образец деформировать, то с момента приложения растягивающего усилия, отмеченного на графике стрелкой, наблюдается падение напряжения. В изначально растянутом образце (кривая 2) релаксация напряжения протекает с начала опыта. При этом наклоны кривых для деформированных образцов в обоих случаях одинаковы.

Наблюдаемые различия в поведении напряженных и ненапряженных полимеров обусловлены химическими реакциями и вызываемыми ими деструктивными процессами, протекающими в деформированных (а) и недеформированных (б) образцах после присоединения озона (схема 1). За счет растяжения образца деформируются в той или иной степени все сегменты сетки вулканизата. В ходе последующих перегруппировок после присоединения озона к связям  $C=C$  сегмент рвется и концы фрагментов расходятся, конформация отрезков возвращается к равновесному состоянию. При этом их длина уменьшается и в процессе релаксации концы перемещаются в другие микрообъемы, обнажая непрореагировавшие двойные связи  $C=C$ .

В отсутствие деформации сегменты находятся в равновесном состоянии. Образовавшиеся после присоединения озона фрагменты рекомбинируют в «клетке», целостность сегмента сохраняется, обновления поверхностного слоя не происходит.

Сказанное иллюстрирует схема 1:



Кривая 4 на рис.2 получена для образца, который вначале озонировали длительное время ( до появления видимых трещин), затем нагрузку снимали и продолжали обрабатывать озоном. Видно, что поверхность образца присоединяет озон с той же скоростью, что и исходные. Это является дополнительным аргументом в пользу того, что трещины не вносят заметного вклада в скорость поглощения, а весь эффект обусловлен обновлением поверхностного слоя.

Исследовано влияние конформационной неравновесности на скорость первичной реакции присоединения озона к связям  $C=C$  поверхности

деформированных и недеформированных пленок сшитых полидиенов. На рис.4 приведены характерные кривые поглощения озона недеформированными образцами различной химической природы. Можно видеть, что в целом характер зависимостей различается не существенно: после небольшого нестационарного участка для всех зависимостей

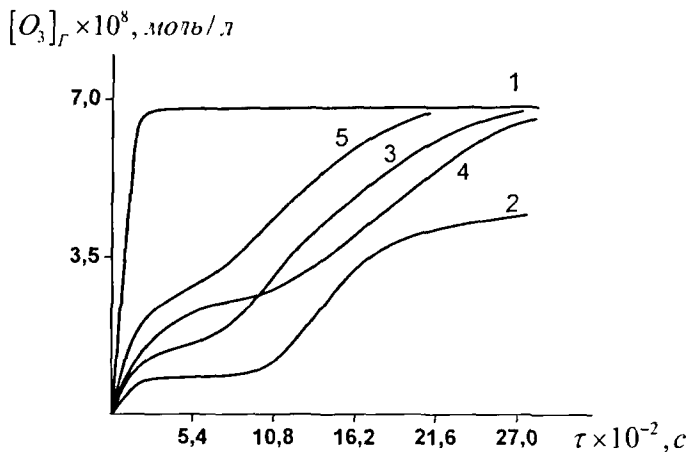
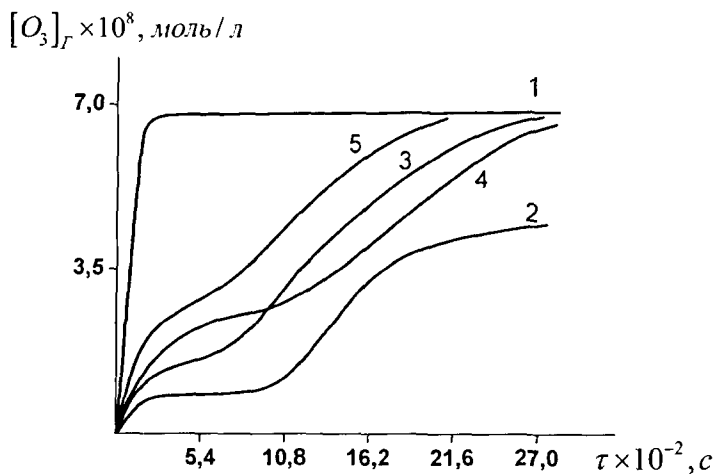


Рис. 4 Зависимость концентрации озона на выходе из ректора от  $[O_3]_r$  от времени контакта образца с газовым потоком: 1- пустой ректор, 2 - СКИ-3, 3 – СКД, 4 – ПХ, 5 – БК.



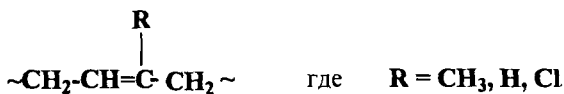
**Рис.5** Зависимость относительной доли поглощенного озона  $\left(\frac{(O_3)_t}{(O_3)_0}\right)$  от времени экспозиции растянутых образцов в атмосфере озона: 1 – БК (недеформированный), 2 – БК (100%), 3 – ПХ (20%), 4 – СКИ-3 (20%)

наблюдаются плато и затем быстрое увеличение концентрации озона на выходе из реактора. Причины такого поведения рассмотрены выше. Следует отметить, что, как и в предыдущих случаях, система чувствительна к химической природе вулканизата.

Исследование кинетики поглощения озона конформационно-неравновесными макромолекулами показало, что в пределах точности опытов, **C=C**-группы конформационно-неравновесных макромолекул реагируют с озоном с теми же скоростями, что и **C=C**-группы макромолекул в равновесном состоянии.

*Закономерности растрескивания резин под действием озона.* Исследование влияния природы заместителя при двойной связи **C=C** в цепи макромолекулы на время до появления видимых трещин – параметр, используемый при ускоренных испытаниях резин на озоностойкость, и измерение количества озона, присоединенного образцами к этому моменту, показало (табл.2), что вулканизаты на основе полиизопрена, полибутадиена и сополимера бутадиена со стиролом за время до появления первой трещины поглощают примерно одинаковые количества озона ( $\Delta Q_{O_3}$ ), несколько больший расход озона в случае натурального каучука, по-видимому, следует связать с содержанием в нем природных примесей, частично защищающих вулканизаты от действия озона. В литературе отмечалась большая озоностойкость резин на основе натурального каучука по сравнению с СКИ-3.

Использованные в опытах образцы вулканизатов позволяли, имея примерно одинаковую густоту сетки, варьировать как концентрацию двойных связей **C=C** ( пары СКИ-3 – бутилкаучук и СКД – СКС-30 АРКП) так и природу заместителей при ней:



При действии озона на растворы полиизопрена и полибутадиена доля разорванных макромолекул в расчете на один акт реакции для полиизопрена значительно выше, чем для полибутадиена. Как показывают данные табл.2, в образцах вулканизатов разница в природе заместителей **H** и **CH<sub>3</sub>** для процессов, протекающих после присоединения озона к двойной связи **C=C**, сохраняется. При переходе от **R=CH<sub>3</sub>** к **R=Cl** реакционная способность связи **C=C** уменьшается на порядок, механизм реакции, по-видимому, не изменяется. Однако, использование в качестве заместителя при связи **C=C** атома **Cl** (наирит) приводит к очень сильному увеличению времени до

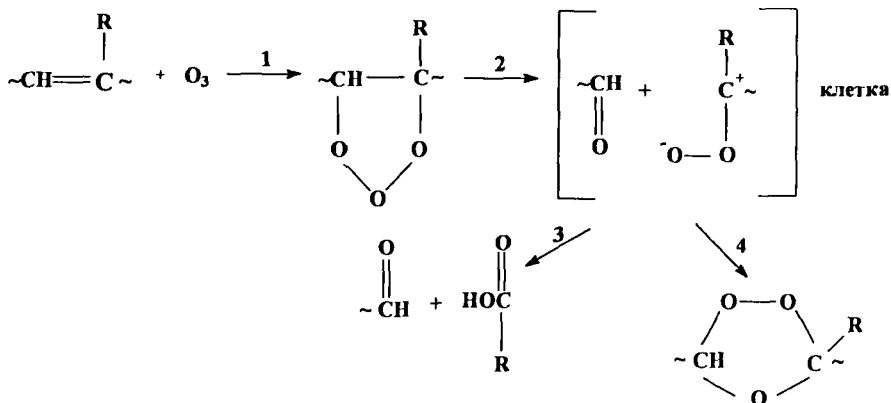
появления трещин. При этом  $\Delta Q_{O_3}$  возрастает более, чем на 2 порядка по сравнению с полиизопреном, и более, чем на порядок по сравнению с полибутадиеном.

Наблюдаемое увеличение  $\Delta Q_{O_3}$  нельзя объяснить предположением, что в вулканизатах разной природы меняется направление расходования озона. Во всех случаях скорость присоединения озона к связям  $C=C$  была на 3-4 порядка выше, чем скорость реакции озона с  $CN$ -связями макромолекулы или с  $C-S_1-C$ -мостиками сетки.

**Табл. 2** Количества присоединенного озона эластомерами различной природы к моменту появления первой трещины.

ЭЛАСТОМЕР	$[C=C] \cdot 10^5$ моль/м <sup>2</sup>	Время до появления первой трещины, $\tau \cdot 10^{-2}$ , с	$\Delta Q_{O_3} \cdot 10^5$ , моль/м <sup>2</sup>
НК	6,6	3,9	7,9
СКИ-3	6,6	3,0	5,2
СКС-30 АРКП	6,1	4,5	5,9
СКД	7,8	13,5	30,7
БК	0,5	30,0	38,1
СКХ	6,8	60,0	385,5

По-видимому, наиболее естественное объяснение разницы в количествах присоединенного озона между наиритом и **СКИ-3** следует искать в изменении подвижности фрагментов макромолекул в конденсированной фазе. Образование трещин происходит как следствие многих актов разрыва макромолекул, происходящих в результате конкуренции процессов 3 и 4. (схема 2). Отношением скоростей реакций 3 и 4 как раз и управляет подвижность фрагментов. Если подвижность достаточна (случай  $R=H$ ) и заметная часть фрагментов успевает выйти из клетки, то введение заместителей типа  $CN_3$ , замедляющих рекомбинацию частиц, ускоряет процессы образования и роста трещин. Введение заместителей, замедляющих подвижность ( $R=CH_3$ ,  $Cl$ ) может создать условия, благоприятствующие рекомбинации, и очень существенно замедлить скорость растрескивания. Высокая озоностойкость бутилкаучука, по-видимому, обусловлена, наряду с упомянутыми, и иными и причинами. В его макромолекулах двойные связи  $C=C$  расположены на больших удалениях друг от друга. Насыщенные фрагменты, устилающие дно растущей трещины, препятствуют ее росту, в результате этого озоностойкость возрастает.



На рис.6 представлены зависимости величины поверхности трещин для **СКИ-3** от времени экспонирования образца при различных концентрациях озона. Можно видеть, что экспериментальные данные могут быть описаны либо уравнением параболы

$$S_r \times 10^{-3} \text{ мкм}^2$$

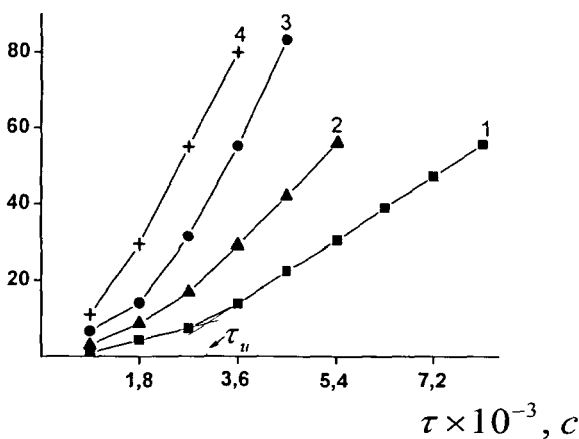


Рис. 6 Кинетика роста поверхности трещин  $S_r$  для образцов вулканизата СКИ-3 при различных концентрациях озона: 1,82·10<sup>-8</sup> моль/л; 2 – 3,65·10<sup>-8</sup> моль/л; 3 – 5,48·10<sup>-8</sup> моль/л; 4 – 7,30·10<sup>-8</sup> моль/л.

$$S_r = a \cdot \tau^n \quad (8)$$

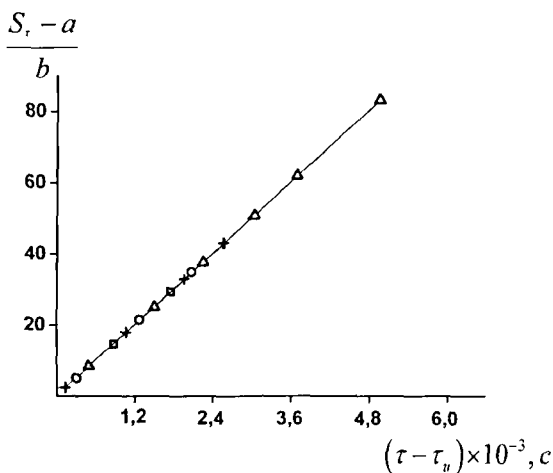
либо прямой линии

$$S_r = a + b \cdot (\tau - \tau_u) \quad (9)$$



где  $S_\tau$  – поверхность трещин в момент времени  $\tau$  ;  
 $a$  и  $b$  – коэффициенты пропорциональности;  
 $\tau_u$  – период медленного роста трещин.

Анализ экспериментальных данных, проведенных по обоим уравнениям, показал, что уравнение (9) более пригодно для описания процесса. На рис.7 экспериментальные данные представлены в координатах  $\frac{S_\tau - a}{b} = \tau - \tau_u$ .



**Рис.7. Экспериментальные данные в координатах уравнения (9)**

Значения коэффициентов  $a$  и  $b$ ,  $\tau$  и  $\tau_u$ , представленные в табл.3, находили из данных рис.6. Можно видеть, что  $\tau_u$  уменьшается с ростом концентрации озона. Сопоставление данных  $\tau_u$  с количеством поглощенного озона показало, что при разных исходных концентрациях озона за период  $\tau_u$  поверхностью поглощается примерно постоянное количество озона, составляющее 20-30 эквивалентов по отношению к двойным связям поверхности. Такой большой расход озона обусловлен обновлением поверхностного слоя полимера в процессе его реакции с озоном.

С учетом сказанного

$$\tau_u = \frac{\delta \cdot [C = C]_n}{V_z \cdot ([O_3]_o - [O_3]_z)} \quad (10)$$

где  $[C = C]_{пов.}$  - количество связей  $C=C$  в поверхностном слое,  
выраженное в молях;

$\delta$  – коэффициент обновления, равный в случае СКИ-3 10-15;

$V_2$  - скорость подачи газовой смеси в озонную камеру, л/с;

$[O_3]_в$  и  $[O_3]_г$  - соответственно концентрации озона на входе и выходе из камеры, соль/л.

Коэффициент  $a$  характеризует поверхность трещин в области перегиба. В условиях опыта значения  $a$  для разных кривых имели несовпадающие величины (отсечения по оси ординат), но, по-видимому, это не является обязательным условием.

Коэффициент  $b$  учитывает влияние концентрации озона на скорость роста поверхности трещин на той части кривой, где она выходит на линейный

участок. Значения  $b$ , приведенные в табл.3, получены из наклонов прямых на рис.8. В связи с тем, что коэффициент  $b$  включает в себя концентрацию озона, можно записать:

$$b = g[O_3]^m \quad (11)$$

Каждой экспериментальной кривой соответствует свое значение  $b$ . Данные рис.8 и табл.3 позволяют найти численные значения  $g$  и  $m$  в уравнении (4), которые оказались равными  $4,81 \cdot 10^8$  и  $0,77$  соответственно

Показатель степени “ $m$ ” имеет значение меньше единицы, по-видимому, вследствие того, что процесс протекает в диффузионно-кинетической режиме и

**Табл.3 Численные значения коэффициентов уравнения (9)**

$[O_3]_в \cdot 10^8$ , моль/л	$\tau_{н}$ , мин	$b \cdot 10^3$ , мкм <sup>2</sup> /мин	$a \cdot 10^4$ , мкм <sup>2</sup>
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

концентрация озона у поверхности образца увеличивается медленнее, чем в объеме газовой фазы.

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

$$S_{\tau} = a + g \cdot [O_3]^m \left[ \tau - \frac{\delta[C=C]_{\text{пог}}}{V_z \cdot ([O_3]_0 - [O_3]_z)} \right] \quad (12)$$

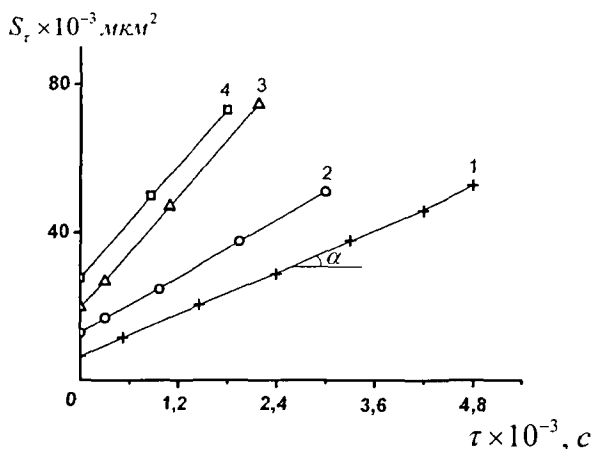


Рис.8. Зависимость  $S_{\tau}$  от  $(\tau - \tau_u)$

Анализ уравнений (9) и (12) позволяет заключить, что процесс роста поверхности трещин включает в себя две стадии: относительно медленную в начале и более быструю, протекающую с постоянной скоростью, в конце. Медленная стадия может быть связана с понижением концентрации озона вблизи поверхности полимера за счет его физической адсорбции и быстрого расходования. Было показано на насыщенных полимерах, что равновесная концентрация адсорбированного озона в  $\sim 100$  раз выше, чем растворенного. Постоянство скорости роста трещин на втором этапе указывает на то, что не вся поверхность трещин активна по отношению к озону: по видимому, рост трещин происходит на небольших участках вблизи вершин трещин, размер которых в ходе опыта изменяется мало. Низкая активность остальной части поверхности трещины, по-видимому, связана с тем, что все связи  $C=C$  на ней прореагировали с озоном.

Данные опыта позволяют оценить расход озона на образование  $1 \text{ см}^2$  трещин, которое оказалось равным  $\sim 8 \cdot 10^{-10}$  моль/ $\text{см}^2$  и составило 0,2 – 0,6 % общего количества поглощенного полимером озона.

**Закономерности релаксации напряжения.** При действии озона на растянутые резины релаксация напряжения является первым признаком начинающегося процесса разрушения резин, причем она протекает с самого начала воздействия

озона задолго до появления видимых трещин. Для анализа кинетики релаксации напряжения в разных образцах удобнее оперировать относительными величинами спада усилия.

$$\Delta_p = 1 - \frac{P_\tau}{P_0} \quad (13)$$

или релаксации напряжения:

$$\Delta_\sigma = 1 - \frac{\sigma_\tau}{\sigma_0} \quad (14)$$

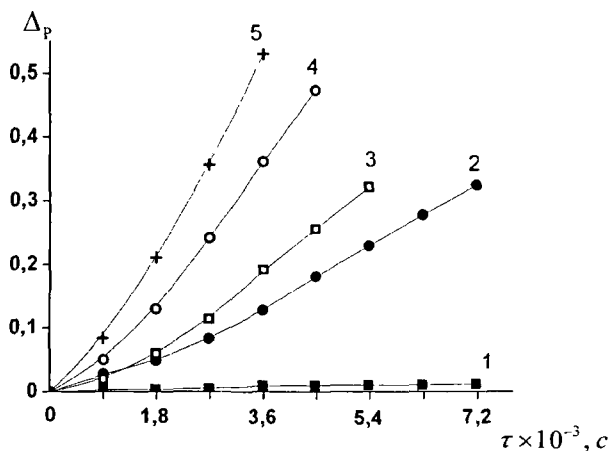
где индексы  $0$  и  $\tau$  обозначают соответствующие значения в начальный и текущий моменты времени

В такой записи существует численное равенство

$$\Delta_p = \Delta_\sigma \quad (15)$$

но физический смысл различается. В условиях наших опытов реальное распределение напряжения по сечению образца, по-видимому, неравномерно и, кроме того меняется во времени. Поэтому при дальнейшем изложении будет использоваться показатель  $\Delta_p$ , называемый для краткости «спадом усилия».

Зависимость для  $\Delta_p = f(\tau)$ , найденная из опытных данных для  $P_\tau$  приведена на рис.9.



**Рис.9.** Зависимость  $\Delta_p$  от времени  $\tau$  для СКИ-3 при различных концентрациях озона  $[O_3] \cdot 10^{-8}$ , моль/л: 1 – без  $O_3$ ; 2 – 1,83; 3 – 3,65; 4 – 5,48; 5 – 7,30.

Можно видеть, что спад усилия обусловлен исключительно реакцией озона с цепями сетки. В отсутствие озона в том же масштабе спад усилия не наблюдается совсем (рис. кривая 1). Скорость процесса растет с увеличением концентрации озона, поскольку при этом повышается скорость его присоединения к двойным связям  $C=C$ .

Механизм реакции озона со связями  $C=C$  макромолекул довольно надежно установлен и его основные стадии, важные для последующего рассмотрения, представлен выше схемой 2. Согласно этой схеме, скорость реакции присоединения озона к связям  $C=C$  макромолекул определяется величиной константы  $k_1$ , продуктами реакции являются озониды и соединения, содержащие карбонильную группу. Процессом, отвечающим за релаксацию напряжений в образце, может быть только реакция (3), представляющая собой процесс диффузионного (в случае недеформированного образца) или стимулированного (в случае растянутых образцов) выхода концевых фрагментов разорванной активной цепи из зоны тесного контакта («клетки») с последующей изомеризацией лабильного амфиона I и потерей способности концов цепи к повторному соединению. Параллельно с изомеризацией протекает реакция соединения карбонильного фрагмента II с амфионом I, приводящая к образованию озонида III и сохранению физической целостности цепи. Конкуренция этих реакций  $\left(\frac{k_3}{k_4}\right)$  определяет число разрывов цепей на акт реакции и эффективность релаксации напряжения.

Изучение влияния деформации на спад усилия показало (рис. 10), что при постепенном растяжении образца скорость спада усилия плавно растет до некоторого значения (рис. 10, кривые 2-5), после достижения которого дальнейшее растяжение образца не сопровождается соответствующим увеличением скорости (рис. 10, кривые 5-7). При этом важно отметить, что скорость присоединения озона к образцу в ходе опыта оставалась постоянной.

Следовательно, весь прирост  $d\Delta_p/d\tau$  был обусловлен принудительным выходом фрагмента I из области тесного контакта с фрагментом II (клетки) и его последующей изомеризацией. Выход на предел, по-видимому, достигается тогда, когда большая часть фрагмента I вытягивается из клетки и дальнейшее увеличение напряжения не может повлиять на число фрагментов I, которое пропорционально количеству присоединившихся молекул озона.

В соответствии с приведенной схемой, кинетика спада усилия в условиях опытов ( $d[O_3]/d\tau = const$ ) должна описываться линейным законом.

Действительно, принимая во внимание, что

$$P \approx CN \quad (16)$$

где  $N$  - число активных цепей сетки образца,  $C$  - коэффициент, получаем:

$$\frac{d\Delta_p}{d\tau} = C \frac{dN}{d\tau} = C \frac{k_2}{k_2 + k_3} \cdot \frac{d[O_3]}{d\tau} \quad (17)$$

В тоже время рассмотрение данных рис. 10 показывает, что они описываются линейной зависимостью либо на начальных, либо на конечных этапах, а в совокупности являются более сложной функцией времени, чем просто прямая. В более простых системах, например при действии озона на растворы полиизопрена, число распадов цепи  $dN$  в соответствии со схемой является

линейной функцией времени  $dN = \alpha \cdot \tau$ . Следовательно, искать причину отклонения спада усилия от линейного надо в природе релаксационных явлений.

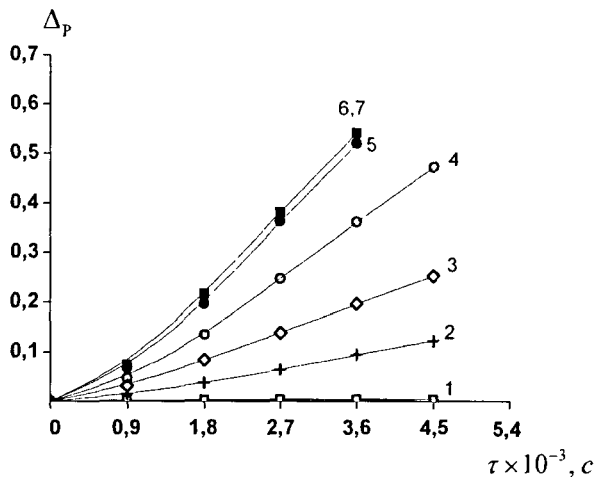
Сравнение кривых 1 и 2 (рис.11), описывающих кинетику спада усилия и кинетику роста трещин соответственно, можно видеть, что хвосты кривых имеют сходный характер при разных наклонах, но начальные участки кривых заметно различаются. В то время, как спад усилия происходит с заметной скоростью

$$\left( \frac{d\Delta_p}{d\tau} \right)_{\tau=0} \sim 0,5 \left( \frac{d\Delta_p}{d\tau} \right)_{\text{макс.}} \quad (18)$$

$dS_\tau/d\tau$  на этом участке на порядок меньше. Это указывает на наличие второго механизма релаксации, обусловленного разрывом активных цепей в приповерхностном слое на участках, где трещины отсутствуют. Таким образом спад усилия складывается по крайней мере из двух процессов.

$$\Delta_p = \Delta_p^0 + \Delta_p^T \quad (19)$$

Здесь  $\Delta_p^0$  - «объемный» спад усилия (в объеме приповерхностного слоя нерастрескавшейся части образца), а  $\Delta_p^T$  - вклад трещин.



**Рис.10. Зависимость  $\Delta_p$  от  $\tau$  при различных относительных изменениях  $\mathcal{E}$  образцов: 1 – 0%; 2 – 5%; 3 – 10%; 4 – 20%; 5 – 50%; 6 – 100%; 7 – 150%**

В соответствии с механизмом реакции  $\Delta_p^0$  связан с временем действия озона зависимостью:

$$\Delta_p^0 = \delta \left( \frac{k_2}{k_2 + k_3} \right) \cdot \frac{d[O_3]}{d\tau} \cdot \tau \quad (20)$$

где  $\delta$  - коэффициент пропорциональности. Эта зависимость должна иметь линейный характер, поскольку в условиях опыта

$$\frac{k_2}{k_2 + k_3} \cdot \frac{d[O_3]}{d\tau} = \text{const} \quad (21)$$

Угловой коэффициент уравнения (20) можно найти из опытных данных, поскольку в начальные моменты времени

$$\frac{d\Delta_p^0}{d\tau} \sim \frac{1}{P_0} \cdot \left( -\frac{dP_\tau}{d\tau} \right)_{\tau=0} \cdot \tau \quad (22)$$

Это позволяет определить  $(\Delta_p^0)_\tau$  для любого момента времени

$$(\Delta_p^0)_\tau \sim \frac{1}{P_0} \left( -\frac{dP_\tau}{d\tau} \right)_{\tau=0} \cdot \tau. \quad (23)$$

Учитывая изложенное, можно рассчитать и величину спада усилия за счет растущих трещин. Преобразование (19) дает зависимость

$$(\Delta_p^r)_\tau = (\Delta_p)_\tau - (\Delta_p^o)_\tau \quad (24)$$

которая по известным  $(\Delta_p)_\tau$  и  $(\Delta_p^o)_\tau$  для каждого момента времени позволяет найти соответствующие значения  $(\Delta_p^r)_\tau$ . Такие расчеты  $\Delta_p^0$  и  $\Delta_p^r$  по данным кривой 1 на рис. 12 были проведены, их результаты представлены кривыми 3 и 4 соответственно.

По физическому смыслу  $\Delta_p^r$  пропорциональна числу разорванных цепей в сечении трещин и поэтому пропорциональна любой экспериментально

измеряемой величине, характеризующей это сечение, например, поверхности трещин  $S_\tau$ :

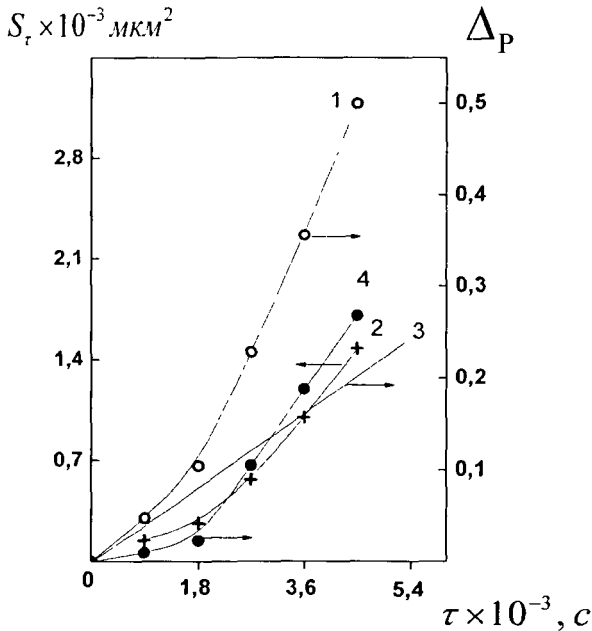
$$\Delta_p^\tau = \gamma S_\tau \quad (25)$$

На рис. 11 (кривая 2) представлена зависимость  $S_\tau = f(\tau)$ . Видно, что зависимость  $\Delta_p^\tau = f(\tau)$ , полученная расчетным путем из данных по спаду усилия (кривая 4), хорошо повторяет ход кривой 2. Это подтверждает справедливость уравнения (19) и посылок, лежащих в его основе.

В результате уравнение (19) можно трансформировать в выражение

$$(\Delta_p)_\tau = \frac{1}{P_0} \left( -\frac{dP_\tau}{d\tau} \right)_{\tau=0} \cdot \tau + \gamma S_\tau \quad (26),$$

связывающее спад усилия и рост трещин – два основных следствия действия озона на вулканизаты полиизопрена. Выражение (26) содержит только наблюдаемые на опыте величины и может быть использовано для нахождения любой характеристики степени деструкции образца. Если известны его остальные члены. В частности, можно находить  $S_\tau$ , если известно  $(\Delta_p)_\tau$  и наоборот.





**Рис.11. Сопоставление кинетики спада усилия и кинетики роста  
поверхности трещин: 1 -  $\Delta_p = f(\tau)$ ; 2 -  $S_\tau = f(\tau)$ ; 3  $\Delta_p^0 = f(\tau)$ ;  
4 -  $\Delta_p^T = f(\tau)$**

Заметное участие молекулярных движений в химических и физических процессах, происходящих в образцах при их взаимодействии с озоном, требует оценки изменения молекулярной динамики в исследованных образцах. Для этого в образцы вводили молекулярный зонд – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил и исследовали изменения его динамических характеристик по спектрам ЭПР. Времена корреляции (период оборота молекулы вокруг выбранной оси) расположились в последовательности ПХП – 3,3 нс, БК – 1,7 нс, СКС-30 – 1,4 нс, СКИ-3 – 0,56 нс, которая хорошо согласуется со сказанным выше. Меньший интервал изменений времен корреляции по сравнению с интервалом изменений релаксации напряжений или иных характеристик процесса можно объяснить тем, что фрагменты, образовавшиеся при распаде первичного озонида (схема 1, реакция 2), для последующего соединения должны вначале повернуться на  $180^\circ$  и только после поворота они смогут прореагировать. При этом молекулярная подвижность влияет на результат наблюдения в двух стадиях процесса – на стадии вращения и на стадии реакции, тогда как при оценке времен корреляции – только на первой

## **ВЫВОДЫ**

1. Обнаружено неизвестное ранее явление обновления поверхностных слоев полимеров в процессе озонного старения.

2. Изучена кинетика присоединения озона вулканизатами различного химического строения. Найдено, что стадией, лимитирующей скорость присоединения озона к поверхности вулканизата, является диффузия озона из газовой фазы к поверхности полимера. По кинетическим данным впервые оценены концентрации озона в приповерхностном реакционном слое газовой фазы и полимера.

3. Измерены количества озона, присоединенные образцами к моменту появления первых трещин. Установлено, что вулканизаты различной химической природы ко времени появления первой трещины присоединяют разные количества озона.

4. Установлено, что процесс роста поверхности трещин включает в себя две стадии: относительно медленную в начале и более быструю, протекающую с постоянной скоростью, в конце. Предложен объективный метод изучения кинетики роста поверхности трещин в процессе озонного старения. Найдены количественные зависимости, описывающие рост поверхности трещин.

5. Показано, что релаксация напряжения в образцах протекает как следствие двух процессов: расползания поверхности за счет обновления поверхностного слоя и ослабление сечения образца растущими трещинами.

6. Показано, что различие в озоностойкости эластомеров обусловлено разницей не только в скоростях присоединения озона к связям  $\text{C}=\text{C}$ , но и в скоростях выхода из «клетки» фрагментов деструктурированных макромолекул,

образовавшихся в результате распада озонидов. Оценены изменения молекулярной динамики в исследованных образцах.

### **Основные публикации по теме диссертация:**

1. Разумовский С.Д., Подмастерьев В.В., Заиков Г.Е. Обновление поверхностных слоев эластомеров в процессе озонного старения// Доклады Академии Наук СССР. 1982, т.268, №1, с 129-132.
2. Разумовский С.Д., Подмастерьев В.В., Заиков Г.Е. *О связи между строением полимерных цепей в резинах и количеством озона, присоединившегося к моменту появления трещин* // Высокомолекулярные соединения, 1983, т. XXV Б, № 5, с 347-348
3. Разумовский С.Д., Подмастерьев В.В., Заиков Г.Е. *Кинетика поглощения озона эластомерами различного химического строения.* // Высокомолекулярные соединения, 1983, т (А) XXV, № 8, с. 1713-1716.
4. Razumovsky S.D., Podmasteriev W.W., Zaikov G.E. *Regenerierung von Oberflächenschichten von Elastomeren während der Ozonalterung.*// Plaste und Katchuk. 1983, No 11, p.625-626.
5. Разумовский С.Д., Подмастерьев В.В., Заиков Г.Е. *Кинетика роста трещин на вулканизатах полиизопрена в атмосфере озона.* //Высокомолекулярные соединения, 1986,т. (А) XXVIII, № 2, с. 370-374.
6. Razumovsky S.D., Podmasteriyev V.V., Zaikov G.E. *Kinetics of growth of Cracks on Polyisoprene Vulcanizates in Ozone* // Polymer Degradation and Stability. 1986, v.16, p. 317-324.
7. Разумовский С.Д., Подмастерьев В.В., Заиков Г.Е. *Кинетика и механизм релаксации напряжений при озонном старении вулканизатов полиизопрена.*// Высокомолекулярные соединения, 1987, т. (А) XXIX, № 10, с. 2095-2101.
8. Разумовский С.Д., Подмастерьев В.В., Заиков Г.Е. *Разрушение эластомеров под действием атмосферного озона как гетерогенный химический процесс и проблемы его описания* / III Всесоюзное совещание по гетерогенно-гомогенным реакциям: тез.докл., Черноголовка 6-9 июня 1988 г./ Черноголовка, 1988, с.35.
9. Разумовский С.Д., Подмастерьев В.В., Заиков Г.Е. *Физико-химические закономерности старения эластомеров под действием атмосферного озона.*// Деструкция и стабилизация полимеров: тез докл I Симпозиум Академий Наук социалистических стран, 10-14 октября 1988, Москва/ Москва, ИХФ АН СССР, 1988, с.14.
10. Razumovsky S.D., Podmasteriyev V.V., Zaikov G.E. *Kinetics and Mechanism of Stress Relaxation of Polyisoprene Vulcanizates Under Ozone Ageing.* // Polymer Degradation and Stability., 1988, v.20, p. 37-47
11. Razumovsky S.D., Podmasteriyev V.V., Zaikov G.E. *Physico-Chemical Principles Governing the Ageing of Elastomers Under the Action of Atmospheric Ozone.*// International Journal of Polymeric Materials. 1990, v.13, No 1-4, p. 81-101.

12. Разумовский С.Д., Подмастерьев В.В. *Механохимические воздействия на клеточный эффект* // Доклады Академии Наук СССР. 1991, т.321, № 4, с. 769-774.
13. Rakovskii S.K., Podmasteriyev V.V., Razumovsky S.D., Zaikov G.E. *The Mechanism of Crack Formation in Rubbers under the Effect of Ozone.* // International Journal of Polymeric Materials. 1991, v.15, p. 123-133.
14. Разумовский С.Д., Подмастерьев В.В. *Конформационно-неравновесные макромолекулы и их реакционная способность: кинетика присоединения озона к деформированным и недеформированным полидиенам* // Высокомолекулярные соединения, 1996, серия Б, т.38, № 12, с. 2049-2052.
15. Разумовский С.Д., Подмастерьев В.В., Коварский А.Л. *Динамика макромолекул и ее роль в озонной деструкции эластомеров.* // Высокомолекулярные соединения, 2002, т. 44, с. 1812-1815

---

Отпечатано ООО «Документ Сервис»  
Заказ № 1765 тираж 115 экз.  
Тел.. 935-00-89