

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ РЕЗИН ПРИ ИХ КОРРОЗИОННОМ РАСТРЕСКИВАНИИ

*Ю. С. Зуев, А. З. Борщевская, С. И. Праведникова,  
У Юэ-чинь*

Под коррозионным растрескиванием мы понимаем один из видов разрушения деформированных материалов, в частности резин, в присутствии активной внешней среды, причем в процессе воздействия среды (даже химической активной) практически не происходит изменения химической природы материала, так как воздействие локализуется только на отдельных, наиболее напряженных местах. Исследование процесса коррозионного растрескивания деформированных резин представляет как самостоятельный интерес вследствие практической значимости, так важно и для понимания процесса статической усталости резин и разработки ускоренного метода его исследования.

В ряде предыдущих работ было рассмотрено влияние степени деформации резины [1—3], концентрации агрессивной среды [4], а также ее характера [5] на коррозионное растрескивание. Однако для более углубленного понимания механизма процесса в данной работе исследование проводили при разных температурах.

Представляло интерес выяснить следующие вопросы: а) Определение температурной зависимости процесса разрыва и влияния на нее различных факторов, в частности изменения величины деформации, химической природы агрессора и условий его адсорбции, так как, с одной стороны, известно, что процесс резко ускоряется за счет действия агрессивной среды; с другой стороны, скорость его сильно зависит от величины приложенного напряжения и находится в корреляционной связи с прочностными свойствами резин [1]. б) Влияние температуры и характера среды на положение области критической деформации ( $\varepsilon_{kp}$ ).

### Методика исследования

В качестве основного объекта исследования был выбран вулканизат на основе карбоксилсодержащего дивинилстирольного каучука СКС-30-1. Этот полимер удобен для исследований вследствие того, что на нем можно наблюдать коррозионное растрескивание под действием различных кислот за счет разрушения связей, образованных вулканизующим агентом ( $MgO$ ), как в газовой фазе, так и в растворе, а также растрескивание под действием озона, реагирующего с двойными связями  $C=C$ .

На этом же вулканизате можно проследить за кинетикой взаимодействия кислоты с недеформированным вулканизатом по скорости накопления  $Mg^{++}$  в растворе кислоты. Процесс озонного растрескивания исследовали, кроме того, на резинах из наирита, НК и дивинилстирольного каучука СКС-30, изготовленных по стандартным рецептам.

За основную характеристику процесса принято время до разрыва образца ( $\tau_p$ ), находящегося в условиях постоянной деформации ( $\varepsilon = \text{const}$ ). Образцы подбирали по толщине с таким расчетом, чтобы в деформированном состоянии она была одинаковой. Выбранные условия испытания, как ранее показано [3], наиболее правильны, так как опыт проходит при неизменной степени растяжения и при постоянном напряжении (опыт начинается после окончания быстрых релаксационных процессов), действующем на неразрушенное сечение образца. Учитывая, однако, что в деформированных вулканизатах из каучука СКС-30-1 напряжение несколько уменьшается за счет релак-

сационных процессов, проходящих в течение опыта, мы определяли среднее значение напряжения, а также проводили испытания резин при постоянном напряжении ( $\sigma = \text{const}$ ) на приборе для определения ползучести, где постоянно действующая сила автоматически уменьшалась по мере растяжения образца. В последнем случае дополнительной характеристикой процесса служила скорость изменения деформации на стационарном участке кривой деформации — время. Скорость взаимодействия агрессивной среды с недеформированным полимером определяли в системе: вулканизат СКС-30-1, содержащий MgO и раствор HCl, по скорости накопления в растворе ионов  $Mg^{++}$ . Последние фиксировали фотоколометрическим методом с использованием адсорбционного соединения  $Mg(OH)_2$  с красителем титановым желтым.

Каждую энергию активации взаимодействия раствора HCl с недеформированными образцами резин определяли по наклону прямой, получающейся если кинетическую кривую накопления  $Mg^{++}$  вычертить в координатах  $c - \sqrt{\tau}$  (где  $c$  — концентрация  $Mg^{++}$ ,  $\tau$  — время). Кинетическая кривая являлась результатом трех опытов (по 40 образцов в каждом опыте). Концентрацию  $Mg^{++}$  в растворе определяли с учетом поправки на уменьшающееся количество раствора кислоты из-за отбора проб.

При  $\epsilon = \text{const}$  испытывали образцы в виде замкнутых двойных полосок, растягиваемых на рамках, изготовленных из тефлона; усредненный результат получали от испытаний 16—40 образцов. При больших деформациях (500 и 700%), а также при  $\sigma = \text{const}$  применяли образцы в виде двойных лопаток с рабочим участком 10 мм. При  $\sigma = \text{const}$  образцы испытывали на приборе с улитками конструкции НИИРПа [6]. Результат подсчитывали по данным из восьми измерений. Средняя квадратичная ошибка в определении времени до разрыва как при  $\epsilon = \text{const}$ , так и при  $\sigma = \text{const}$  составляла 4—5%. При испытании в растворах кислот образцы резин помещали в терmostатируемый стеклянный сосуд, заполненный соответствующим раствором, не обновляемым до конца опыта. Концентрация кислоты при этом практически не изменялась. Испытания в газовой фазе (озон, HCl) проводили в проточной системе, причем было показано, что изменение скорости обмена газа в сосуде в 25 раз не влияет на результаты. Озон получали при помощи тихого разряда через осушенный и очищенный воздух [8], ток HCl постоянной концентрации получали в аппарате Киппа.

### Экспериментальные данные

С целью проверки стабильности вулканизата СКС-30-1 за время пребывания в агрессивной среде были поставлены опыты по измерению условного модуля недеформированных резин в растворе кислот, а также определялась величина набухания этих резин. Показано, что в растворах HCl (1 н.),  $CH_3COOH$  (0,24 н.), а также в газообразном HCl (0,82 ммолы/моль) статический модуль нерастянутого вулканизата из СКС-30-1 остается неизменным за время, необходимое для разрыва растянутого вулканизата. Набухание в парах и растворах<sup>1</sup> HCl за 2 часа при 25—40° составляет от 0,6 до 1,9%. В растворе уксусной кислоты в тех же условиях набухание составляет от 2,7 до 14%.

**Определение температурной зависимости процесса разрыва.** Процессы разрушения резины из СКС-30-1 в агрессивных средах изучали при разных температурах. На рис. 1 показано изменение деформации со временем при ползучести в условиях действия постоянного напряжения; на рис. 2 — зависимость времени до разрыва ( $\tau_p$ ) от деформации и на рис. 3 — изменение концентрации ионов  $Mg^{++}$  в растворе HCl при их выделении из деформированной и недеформированной резины.

Анализ температурных зависимостей времени до разрыва ( $\tau_p$ ) при  $\epsilon = \text{const}$  и  $\sigma = \text{const}$  в широком диапазоне деформаций, скорости перехода  $Mg^{++}$  в раствор HCl ( $v_{Mg}$ ) из деформированного, константы скорости — из недеформированного вулканизата, а также скорости ползучести на стационарном участке ( $v_n$ ) показывает, что эти зависимости хорошо описываются выражениями типа Аррениуса

$$\tau_p = Ae^{-u/RT} c^{-\alpha}; \quad (1) \qquad v_n = A'e^{-u/RT} c^{\alpha}, \quad (2)$$

где  $A$  и  $A'$  — предэкспоненциальный множитель,  $u$  — кажущаяся энергия активации,  $c$  — концентрация агрессивной среды.

<sup>1</sup> Значения величины набухания в растворе HCl занижены, так как при набухании из вулканизата частично удаляется MgO.

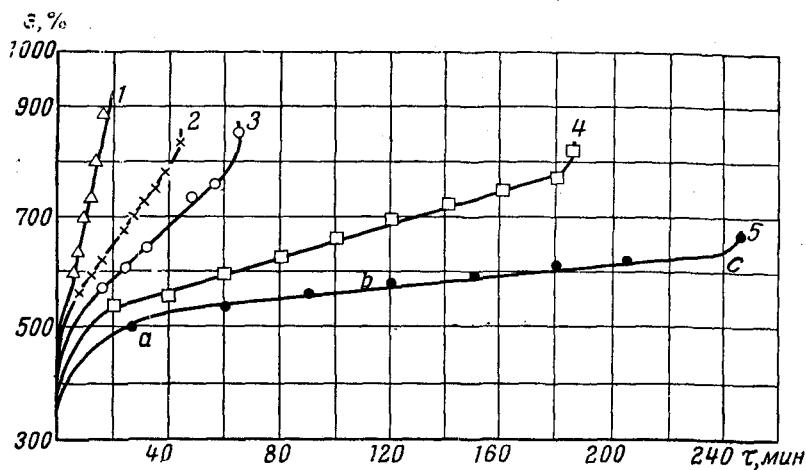


Рис. 1. Изменение деформации при полаучести ( $v_n$ ) резины из СКС-30-1 в 1 н. HCl при температурах:

1 — 40; 2 — 35; 3 — 30; 4 — 25; 5 — 20°

а и с — нестационарные участки, б — стационарный участок

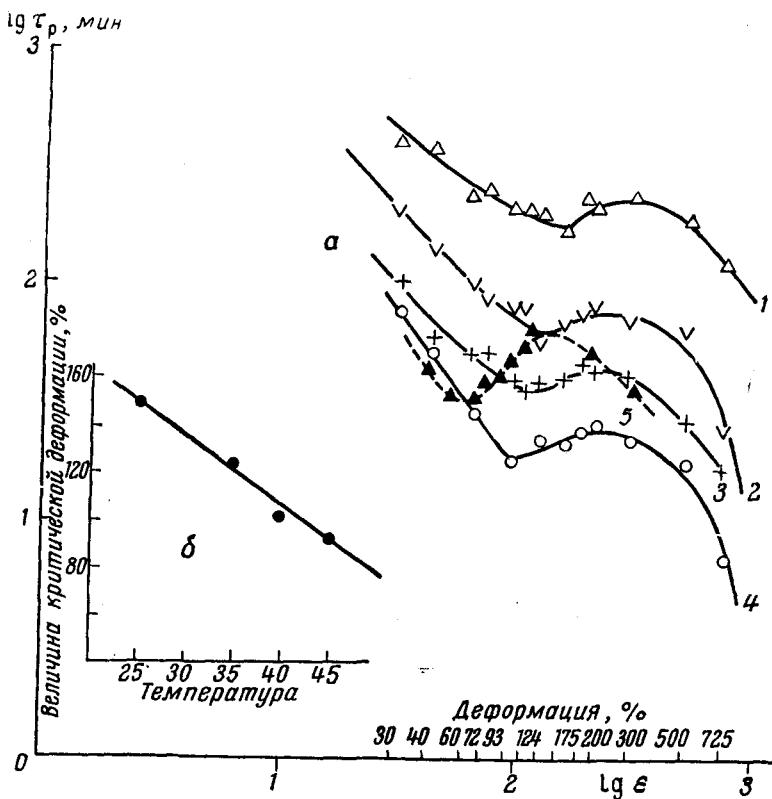


Рис. 2. а — Зависимость времени до разрыва от деформации вулканизата СКС-30-1 в 1 н. HCl (18 ммолей/моль)  $\varepsilon = \text{const}$  при температурах: 1 — 25; 2 — 35; 3 — 40; 4 — 45°; 5 — в парах HCl (25°, концентрация 0,09 ммолей/моль); б — зависимость  $\varepsilon_{kp}$  от температуры

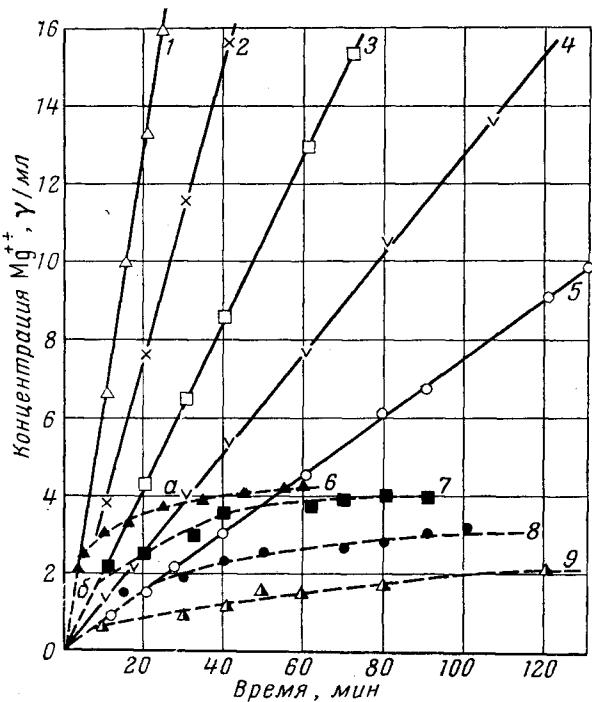


Рис. 3. Изменение концентрации ионов  $Mg^{++}$  в 1 н.  $HCl$  при их выделении из вулканизата СКС-30-1 недеформированного (пунктир) и деформированного на 100% (сплошная кривая) при температурах:

1 — 45; 2 — 40; 3 — 35; 4 — 30; 5 — 25; 6 — 45; 7 — 35; 8 — 25; 9 — 15°

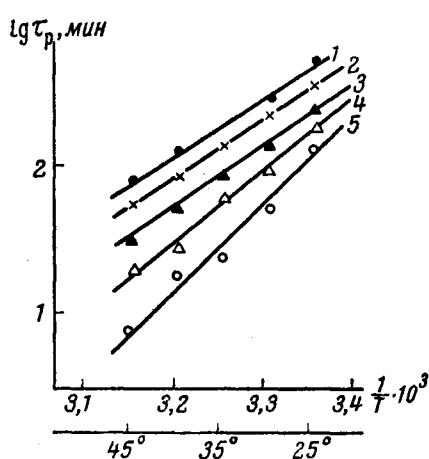


Рис. 4

Рис. 4. Температурная зависимость времени до разрыва резины из СКС-30-1, ( $\epsilon = \text{const}$ ) в 1 н.  $HCl$  для деформаций:

1 — 30; 2 — 40; 3 — 60; 4 — 500; 5 — 725%

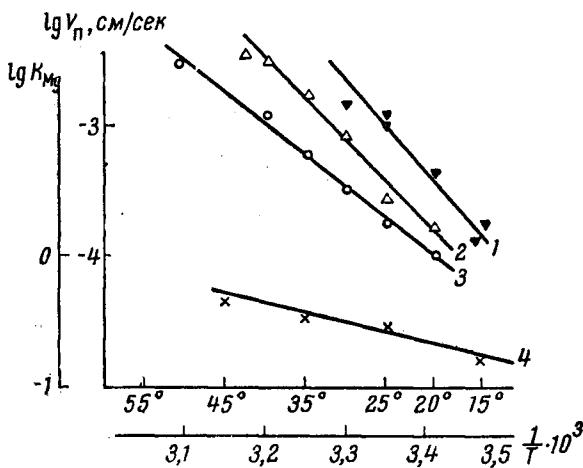


Рис. 5

Рис. 5. Температурная зависимость разрушения вулканизата СКС-30-1 в 1 н.  $HCl$  по показателям скорости ползучести (1-3) и констант скорости перехода в раствор кислоты ионов  $Mg^{++}$  при  $\sigma = 0 \text{ кГ/см}^2$  (4)

1 —  $\sigma = 178 \text{ кГ/см}^2 (\epsilon_{cp} = 680\%)$ ; 2 —  $\sigma = 32 \text{ кГ/см}^2 (\epsilon_{cp} = 570\%)$ ; 3 —  $\sigma = 33 \text{ кГ/см}^2 (\epsilon_{cp} = 296\%)$

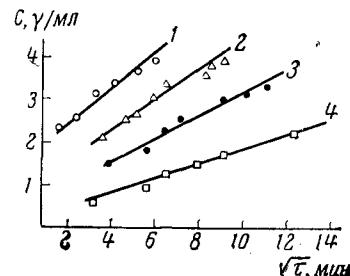


Определение температурной зависимости процесса разрушения при разных деформациях и напряжениях в разных средах дало результаты, представленные в табл.1. При их рассмотрении необходимо обратить внимание на следующие основные моменты.

1. В недеформированном состоянии кажущаяся энергия активации взаимодействия с водным раствором HCl составляет 6,4 ккал/моль, в то время как для деформаций 30—80% она равна  $\sim 20$  ккал/моль, а для деформации 600—700%  $\sim 30$  ккал/моль. Ранее нами высказывалось предположение [9] о том, что резкое ускорение взаимодействия деформированной

Рис. 6. Кинетика изменения концентрации ионов  $Mg^{++}$  при действии HCl на недеформированный вулканизат СКС-30-1 при температуре:

1 — 45; 2 — 35; 3 — 25; 4 — 15°



резины с агрессивной средой по сравнению с недеформированной является результатом не активации процесса напряжением, а результатом ликвидации диффузионной задержки. В самом деле, в рассматриваемом случае процесс взаимодействия агрессивной среды с вулканизатом должен протекать, как бимолекулярная реакция. Однако в случае деформированной резины вследствие неизменности концентрации агрессивной среды и поперечных связей (из-за обнажения все время возникающей свежей поверхности при растрескивании) скорость реакции остается постоянной (рис. 3, сплошные кривые). В недеформированной резине трещин не образуется и процесс идет с замедлением, причем на кинетических кривых (рис. 3, пунктир) можно отметить два участка: *a* — наблюдаемый экспериментально, с изменяющейся скоростью, вследствие возникающих диффузионных задержек проникания ионов  $H^+$  к полимеру и особенно выделения ионов  $Mg^{++}$  в раствор, и *b* — начальный участок, на котором скорость выделения  $Mg^{++}$  такая же, как и при взаимодействии HCl с деформированной резиной, так как в начальный момент в обоих случаях реакция идет на поверхности вулканизата. Сложный ход этих кривых, выпрямление участка *a* в координатах  $c = \sqrt{t}$  (рис. 6), а также порядок величины кажущейся энергии активации (6,4 ккал/моль) свидетельствуют о диффузионном характере процесса разрушения недеформированного вулканизата.

Несмотря на увеличение кажущейся энергии активации при переходе от недеформированного к деформированному полимеру скорость процесса возрастает из-за увеличения предэкспоненциального множителя (табл.2).

Можно ожидать значительно большего увеличения скорости процесса в том случае, когда при переходе от диффузионной к химической кинетике и уменьшается, как это, видимо, должно происходить при взаимодействии озона с недеформированной и деформированной резиной.

2. Рост кажущейся энергии активации процесса разрыва с деформацией (в области больших деформаций) наблюдался как в растворах HCl и  $CH_3COOH$ , в воздухе (вулканизат СКС-30-1), так и в озоне (НК, наирит, СКС-30-1). Это явление, по-видимому, следует объяснить увеличением доли молекул, разрывающихся только под влиянием напряжения, а также изменением структуры полимера (ориентация, кристаллизация), сопровождающимся возрастанием *и*.

Указанное предположение коррелируется с тем, что наиболее сильное увеличение *и* наблюдается при деформациях за  $\varepsilon_{\tau_{\max}}^{-1}$ , т. е. в той об-

<sup>1</sup>  $\varepsilon_{\tau_{\max}}$  — область деформаций, в которой  $\tau_p$  максимально.

ласти, где скорость процесса в значительной степени определяется механическим разрушением резины, ее статической усталостью. Это имеет место как для резин из НК и наирита в озоне ( $\varepsilon_{\tau_{\max}}$  для НК и наирита лежит за  $\varepsilon > 400-500\%$ ), так и для вулканизата СКС-30-1 с MgO в растворе HCl ( $\varepsilon_{\tau_{\max}}$  находится в области  $\varepsilon > 300\%$ ).

Учитывая, что при неизменяющейся под влиянием напряжения структуре материала энергия активации разрыва должна уменьшаться с ростом напряжения (это для твердых тел в отсутствие агрессивной среды экспериментально показано в работах Журкова с сотрудниками [7, 10] и теоретически — Бартеневым [11]), следует считать, что в данном случае этот эффект перекрывается за счет влияния факторов, увеличивающих энергию активации разрыва.

Таблица 2

**Влияние деформации на изменение кажущейся энергии активации, предэкспоненциального множителя и средней скорости процесса при взаимодействии вулканизата СКС-30-1 с раствором HCl<sup>1</sup>**

$\varepsilon, \%$	$u/u_0$	$A/A_0$	$v/v_0$
0	1	1	1
100	3,3	$10^6$	3
700	4,7	$10^{11}$	5,4

<sup>1</sup> Значение  $u$ ,  $A$ ,  $v$  с индексом 0 относятся к  $\varepsilon = 0$ .

В газообразном HCl, действующем на другие структурные элементы полимера, энергия активации более высокая (9,5 ккал/моль) ( $\varepsilon = 200\%$ ). Кажущаяся энергия активации химического взаимодействия HCl с полимером в водном растворе должна быть более высокой, чем при взаимодействии с газообразным HCl, так как она складывается из энергии активации дегидратации HCl (по имеющимся данным [13] она равна 8,6 ккал/моль), энергии активации дегидратации активных центров полимера и энергии активации взаимодействия HCl с полимером, равной, если судить по результатам испытаний в газообразном HCl, 9,5 ккал/моль. Кажущаяся энергия активации процесса разрыва в растворах CH<sub>3</sub>COOH, как при малых, так и при больших деформациях, несколько ниже (см. табл. 1), чем в растворах HCl, что, очевидно, связано с меньшей энергией дегидратации молекул уксусной кислоты и с лучшей ее адсорбцией на полимере.

**Влияние температуры и набухания на положение области критической деформации.** Исследование в широком диапазоне деформаций показало, что зависимость времени до разрыва вулканизата СКС-30-1 в кислотах от деформации имеет вид, представленный на рис. 2, т. е. аналогична зависимости, наблюдавшейся в озоне.

Время до разрыва проходит через  $\tau_{\min}$  и  $\tau_{\max}$  в области  $\varepsilon_{kp}$  и  $\varepsilon_{\tau_{\max}}$  соответственно, как в растворе HCl (рис. 2), так и в растворе CH<sub>3</sub>COOH, что видно из изменения предэкспоненциального члена (рис. 7), рассчитанного для  $c = 1$ .

Кривые зависимости  $\tau_p$  от среднего номинального напряжения в образце, полученные из данных при  $\dot{\varepsilon} = \text{const}$  и данных по релаксации напряжения, имеют такой же характер, как кривые  $\tau_p = f(\varepsilon)$ . Если сравнить полученную зависимость с данными, имеющимися в литературе, то можно отметить следующее.

1. В области малых деформаций, меньших чем  $\varepsilon_{kp}$ , для озонного

3. Кажущаяся энергия активации процесса разрыва полимера в сильной степени зависит как от характера химического взаимодействия, так и от адсорбционных явлений, поскольку процесс гетерогенный.

В соответствии с имеющимися данными об очень низких значениях энергии активации взаимодействия озона с олефинами [12] получены значения  $u$  при разрыве в озоне, равные 2–4 ккал/моль (при  $\varepsilon = 20-100\%$ ), примерно одинаковые для НК, СКС-30 и СКС-30-1.

растрескивания наблюдалась зависимость [14]  $\tau_p \sigma^{\gamma} = \text{const}$ . Статическая усталость в этой области деформаций не исследовалась.

2. Для статической усталости резин наблюдалась монотонная зависимость между  $\tau_p$  и  $\sigma$ , причем она определялась в области больших деформаций, лежащих за  $\epsilon_{\max}$ . Так, для ненаполненной резины из СКС-30 ( $\epsilon_{\max}$  в озоне составляет [1] ~70%) данные Бартенева и Брюхановой [15] по статической усталости относятся к деформациям порядка 200% и более, данные Журкова и Нарзуллаева [10] по резине из каучука Буна-S также относятся к деформациям, близким к разрывным.

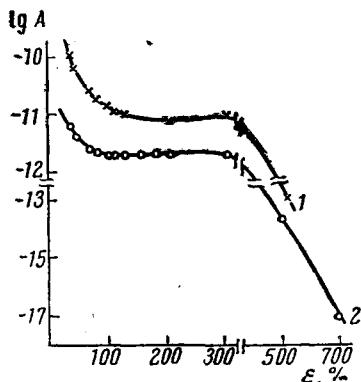


Рис. 7

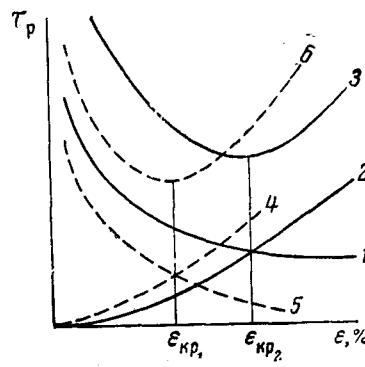


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость предэкспоненциального множителя от деформации (по времени до разрыва резины из СКС-30-1)

1 — в растворе  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; 2 — в растворе  $\text{HCl}$

Рис. 8. Схема появления и сдвига области критической деформации  $\epsilon_{kp}$

Учитывая корреляцию, которая была нами обнаружена между долговечностью резин в присутствии озона и их прочностными свойствами, мы предложили [1] объяснить появление  $\epsilon_{kp}$  наложением двух процессов: процесса, подобного статической усталости, приводящего к уменьшению  $\tau_p$  с ростом деформации (рис. 8, кривая 1), и ориентации, т.е. упрочнения резины, особенно проявляющегося при больших деформациях, возникающих в устьях трещин. Упрочнение приводит к увеличению  $\tau_p$  (кривая 2). Результатирующая зависимость  $\tau_p - \sigma$  проходит через минимум (кривая 3).

Наличие корреляции между прочностными свойствами и долговечностью резин при коррозионном растескивании можно объяснить следующим образом. Коррозионное растескивание является следствием процесса деструкции полимера под влиянием агрессивного агента [5]. Деструкция обычно всегда сопровождается структурированием как за счет образования поперечных связей, так и за счет увеличения полярных взаимодействий. Приложенное напряжение, действуя против процесса структурирования, способствует развитию трещин, причем чем оно больше, тем скорость роста трещин больше, так же как это наблюдается при статической усталости. Ориентация полимера приводит к тому, что в акте разрыва одновременно должен участвовать пучок молекул как при статической усталости, так и при действии химического агента, т.е. ориентация затрудняет как то, так и другое.

Исходя из этого объяснения, с увеличением температуры в связи с ослаблением межмолекулярного взаимодействия, с одной стороны, облегчающим ориентацию при деформации (т.е.  $\tau_p$  возрастает, кривая 4), а с другой, уменьшающим  $\tau_p$  (кривая 5),  $\epsilon_{kp}$  должна сдвигаться в область меньших деформаций (кривая 6). Это особенно ярко наблюдается при озоновом растескивании наирита и СКС-30 (рис. 9). При дальней-

шем повышении температуры ослабление межмолекулярных взаимодействий уже препятствует ориентации и  $\varepsilon_{kp}$  опять сдвигается в область больших деформаций.

В водном растворе HCl также наблюдается сдвиг в область меньших деформаций с ростом температуры (рис. 2). Следствием сдвига  $\varepsilon_{kp}$

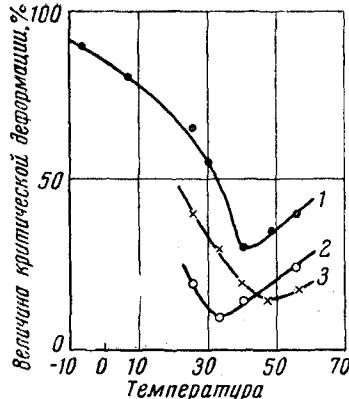


Рис. 9

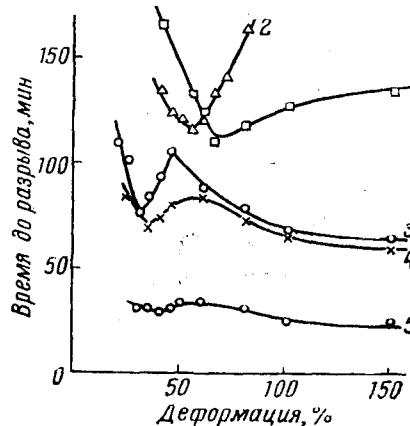


Рис. 10

Рис. 9. Зависимость величины  $\varepsilon_{kp}$  от температуры

1 — наирит; 2 — СКС-30 без сажи; 3 — СКС-30 с 50 вес. ч. канальной сажи

Рис. 10. Зависимость времени до разрыва вулканизата наирита от деформации при разных температурах:

1—25; 2—30; 3—40; 4—48; 5—55°

с температурой являются случаи аномальной температурной зависимости времени до разрыва, что наблюдалось при озоновом растрескивании наирита (рис. 10), так и при действии газообразного HCl на вулканизат из СКС-30-1 (рис. 11). В области деформаций, где наблюдается аномальная зависимость, формулы (1) и (2) не выполняются. Эффект сдвига  $\varepsilon_{kp}$  в растворе HCl менее выражен, чем в газообразном озоне, из-за наличия некоторого набухания поверхностного слоя каучука, результатом чего является уменьшение действующих в устьях трещин напряжений. Этим же можно объяснить и сдвиг  $\varepsilon_{kp}$  в растворе сравнительно с  $\varepsilon_{kp}$  в газовой фазе HCl в сторону больших деформаций (рис. 2).

При большем набухании полимера в растворе  $\text{CH}_3\text{COOH}$  наблюдается и больший сдвиг  $\varepsilon_{kp}$  в сторону больших деформаций по сравнению с раствором HCl, что следует из значений предэкспоненциальных множителей (рис. 7).

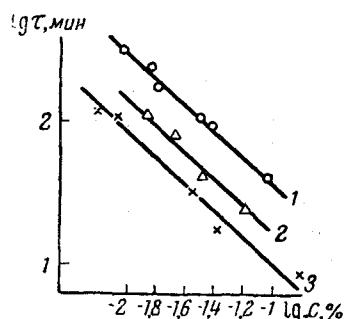


Рис. 11. Зависимость времени до разрыва резины из СКС-30-1 при деформации 40% от концентрации пиров HCl при температурах:

1 — 45; 2 — 25; 3 — 30°

Соотношение между скоростью процесса статической усталости (т. е. разрыва полимера только под влиянием механических сил) и скоростью разрыва полимера (за счет одновременного действия напряжения и химической деструкции) будет определяться относительной интенсивностью воздействия обоих факторов.

### Выводы

1. Скорость взаимодействия недеформированной резины с агрессивной средой определяется диффузией, а скорость разрушения деформированной резины — скоростью химического взаимодействия ее со средой.

2. Величина кажущейся энергии активации ( $u$ ) разрыва резины в присутствии агрессивной среды заметно не изменяется в диапазоне деформаций 30—80%, а при переходе к деформациям 500—700% значения кажущейся энергии активации увеличиваются.

3. Температурный коэффициент разрыва зависит от типа разрушающихся связей и от способности агрессивной среды адсорбироваться на резине. При разрыве в газовой фазе кажущаяся энергия активации имеет меньшее значение, чем при разрыве в растворе того же агента.

4. Время до разрыва резин в широком диапазоне деформаций подчиняется сложной зависимости, проходя через минимальное значение в области критической деформации  $\varepsilon_{cr}$ . Положение  $\varepsilon_{cr}$  зависит от температуры, типа агрессора и физического состояния среды (газ, раствор).

5. Вследствие сдвига  $\varepsilon_{cr}$  при изменении температуры возможно появление аномальных для некоторых деформаций зависимостей, т. е. времена до разрыва при низких температурах оказываются меньшими, чем для более высоких температур при одинаковых деформациях и концентрациях среды.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
30.VI.1960

### ЛИТЕРАТУРА

- Ю. С. Зуев, С. И. Праведникова, Докл. АН СССР, 116, 813, 1957.
- Ю. С. Зуев, С. И. Праведникова, Ж. физ. химии, 31, 2586, 1957.
- Ю. С. Зуев, С. И. Праведникова, Ж. физ. химии, 32, 1457, 1958.
- Ю. С. Зуев С. И. Праведникова, Труды НИИРП, 1960, № 6, 3.
- Ю. С. Зуев, А. З. Борщевская, Докл. АН СССР, 124, 613, 1959.
- Ю. С. Зуев, Н. Н. Буханова, Т. И. Дорфман, Каучук и резина, 10, 44, 1960.
- С. Н. Журков, Т. П. Сантирова, Ж. техн. физики, 28, 1719, 1958.
- Ю. С. Зуев, А. С. Кузьминский, Химич. пром-сть, 1950, № 9, 272.
- Ю. С. Зуев, А. С. Кузьминский, Докл. АН СССР, 89, 325, 1953.
- С. Н. Журков, Б. Н. Нарзулайев, Ж. техн. физики, 28, 1677, 1953.
- Г. М. Бартенев, Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1955, № 9, 53.
- B. D. Caddle, S. Schadt, J. Amer. Chem. Soc., 74, 6002, 1952; J. Chem. Phys., 21, 163, 1953.
- А. В. Раковский, Введение в физическую химию, ГОНТИ, 1938.
- Ю. С. Зуев, Докл. АН СССР, 93, 483, 1953.
- Г. М. Бартенев, Л. С. Брюханова, Ж. техн. физики, 28, 287, 1958.

### EFFECT OF TEMPERATURE ON THE LIFETIME OF RUBBERS UNDERGOING CORROSIVE CRACKING

*Yu. S. Zuev, A. Z. Borshchevskaya, S. I. Pravednikova, U Yue-tzi*

#### Summary

The rate of reaction of undeformed rubber with an aggressive medium is determined by the diffusion of the latter in the polymer, whereas the rate of destruction of deformed rubber is determined both by the value of the stress and the rate of chemical reaction with the medium. The apparent activation energy of rupture ( $u$ ) of the rubber depends upon the type of the bonds undergoing breaking, as well as upon the ability of the aggressive medium to be adsorbed on the rubber. For a given rubber-medium system the  $u$  values are about equal in the region of small deformations and increase on passing over to deformations of 500—700%. The dependence of the time for the rupture upon the deformation in an aggressive medium is expressed by a curve with an extremum, the position of the minimum ( $\varepsilon_{cr}$ ) depending upon the temperature, type of aggressor and physical state of the medium (gas, solution). Owing to the shift in  $\varepsilon_{cr}$  with change in temperature in the region of a certain deformation one may observe an anomalous temperature dependence of the rupture time.