

УДК 541(127+64):539.3

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ОЗОННОМ СТАРЕНИИ ВУЛКАНИЗАТОВ ПОЛИИЗОПРЕНА

Разумовский С. Д., Подмастерьев В. В., Заиков Г. Е.

Изучена кинетика спада усилия в вулканизатах полизопрена при 22° и $[O_3]_0 = (1,8-7,3) \cdot 10^{-8}$ моль/л и кинетика деструкции макромолекул полизопрена в растворах. Найдено, что число разорванных макромолекул линейно увеличивается во времени, в то время как зависимость спада усилия от времени имеет более сложный характер. Предложен механизм, связывающий релаксацию напряжений с химическими процессами, протекающими при действии озона на вулканизаты. Показано, что спад усилия включает две компоненты, имеющие общую химическую природу, но разную локализацию: ослабление сечения образца растущими трещинами и деструкцию цепей в поверхностной зоне не-растянутой части образца.

При действии атмосферного озона на эластомеры наряду с образованием и ростом трещин на поверхности растянутого образца наблюдается релаксация напряжений в нем, приводящая к необратимым изменениям формы и других характеристик образца. Первые упоминания о релаксации напряжений относятся к середине 20-х годов [1]; наиболее подробно она изучена в работах Зуева с сотр. [2, 3]. Предложено использовать релаксацию напряжений для количественной характеристики процесса озонного старения [3-5]. В то же время механизм релаксации изучен недостаточно, сведения о ее природе в литературе отсутствуют. По косвенным данным можно установить, что некоторые исследователи считают релаксацию напряжений следствием ослабления сечения образца растущими трещинами [3].

В настоящей работе описаны закономерности релаксации напряжений в вулканизатах полизопрена озона старения и выявлена их связь с химическими реакциями, протекающими при взаимодействии макромолекул с озоном.

В работе использовали ненаполненные резины на основе СКИ-3, полученные серной вулканизацией. Исходную смесь состава 100 вес. ч. каучука СКИ-3, 2 вес. ч. окиси цинка, 2 вес. ч. диэтилдитиокарбамата цинка и 2 вес. ч. серы – вальцевали 12 мин (температура валков $50-70^\circ$), затем помещали в пресс и вулканизовали в прессе при 143° в виде пластин $100 \times 100 \times 0,4$ мм в течение 30 мин. Из полученной пластины вырезали образцы в виде лент 30×50 мм, которые растягивали на 20% (а в одной серии экспериментов с различным удлинением $0 < \epsilon < 2,0$), закрепляли во врашающемся зажиме и вносили в озонную камеру. Конструкция озонной камеры, способы получения и контроля за поглощением озона описаны в работе [7]. В опытах поддерживали постоянную температуру (22°) и скорость поглощения озона $d[O_3]/dt$. Для определения кинетики спада усилия образцы периодически извлекали из озонной камеры и весовым методом измеряли усилие, которое надо было приложить к образцу, чтобы удерживать заданную степень растяжения. Воспроизводимость измерений в параллельных опытах составляла $\pm 8\%$.

Кинетику роста трещин изучали методом оптической микроскопии в проходящем свете с помощью микроскопа МИН-8 при увеличении $\times 100$. В центре каждого из исследуемых образцов выделяли площадку 1×3 мм, на которой для всех исследуемых трещин определяли длину, ширину и глубину. Из этих данных рассчитывали удельную поверхность трещин на 1 mm^2 поверхности образца S_t . Для расчетов принимали, что трещина представляет собой пирамиду, в основании которой лежит ромб с диагоналями, равными длине и ширине трещины, высота ее равна глубине.

Кинетику деструкции макромолекул полизопрена в растворе исследовали с помощью вискозиметрической методики, описанной в работе [8]. Относительный при-

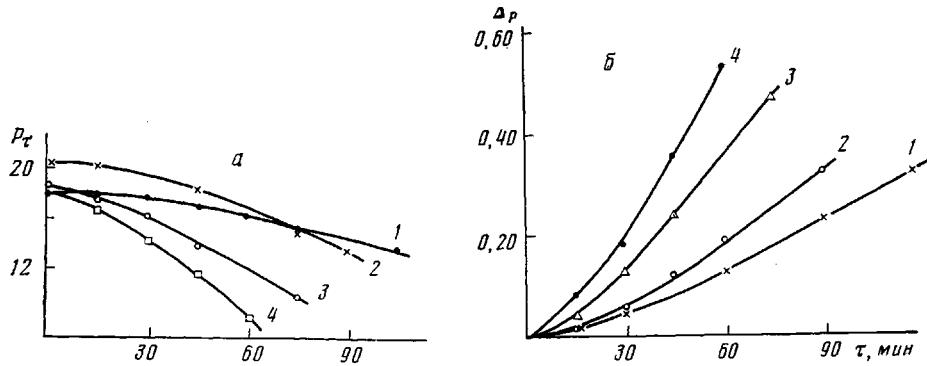


Рис. 1. Зависимость $P=f(\tau)$ (а) и $\Delta_P=f(\tau)$ (б) при $[O_3]_0 \cdot 10^8 = 1,82$ (1); 3,65 (2); 5,48 (3) и 7,20 моль/л (4)

рост числа цепей в системе $\Delta N/N_0$ находили из выражения

$$\frac{\Delta N}{N_0} = \frac{N_\tau - N_0}{N_0} = \frac{M_0}{M_\tau} - 1,$$

где N_0 и N_τ – число цепей в системе в начальный и текущие моменты времени, M_0 и M_τ – молекулярные массы.

Релаксация напряжений при действии озона на изделия из резин проявляется в виде необратимого изменения размеров, ползучести и уменьшения сопротивления растяжению в деформированных образцах. На рис. 1, а представлены типичные зависимости величин растягивающего усилия P_τ от времени действия озона на образец τ вулканизированного полизопрена. Видно, что сила, необходимая для удержания образца при заданном растяжении, уменьшается в процессе контакта образца с озоном. P_τ может падать до очень малых величин, и при достаточной экспозиции происходит разрыв образца. Для облегчения интерпретации наблюдаемых во времени изменений свойств образца в опытах поддерживали все параметры постоянными. Особое внимание уделяли поддержанию постоянства как общей скорости поглощения озона, так и скорости его присоединения к различным микроучасткам поверхности в течение опыта. В связи с тем, что скорость поглощения озона лимитируется диффузией озона из газовой фазы [9], управлять распределением потоков поглощаемого озона между поверхностью растущих трещин и поверхностью остальной части образца по желанию экспериментатора в ходе опытов не удается. Оно зависит от площади трещин и степени исчерпания поверхностных связей С=С. Чтобы избежать необходимости учета топохимических особенностей реакции, ее проводили в условиях, когда более 95 % присоединившегося озона реагировало с поверхностью исходного образца.

Для этого реакцию проводили до небольших глубин, когда расходование связей С=С в поверхностном слое незначительно, а поверхность растущих трещин была мала. Чтобы сделать изменения релаксации напряжения более заметными, в опытах использовали более тонкие образцы вулканизатов, чем это принято в стандартных условиях (0,4 мм вместо 2,0 мм). Такие образцы позволяли проводить наблюдения в относительно широком диапазоне растягивающих усилий ($0,2 P_0 < P_\tau < P_0$), в то время как поверхность растущих трещин не превышала 10 % от общей поверхности образца. Концентрация двойных связей в поверхностном слое благодаря явлению обновления поверхности [9] сохранялась постоянной. Это обеспечивало равенство удельных скоростей присоединения озона к поверхности трещин и к остальной поверхности образца.

Для анализа кинетики релаксации напряжения в разных образцах удобнее оперировать с относительными величинами спада усилия Δ_P

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

или релаксации напряжений Δ_0 .

$$\Delta_o = 1 - \frac{\sigma_r}{\sigma_0}, \quad (1a)$$

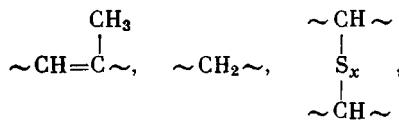
где индексы 0 и t обозначают соответствующие значения в начальный и текущие моменты времени.

В такой записи существует численное равенство

$$\Delta_P = \Delta_\sigma, \quad (2)$$

но физический смысл Δ_p и Δ_σ различается. В условиях наших опытов реальное распределение напряжения по сечению образца, по-видимому, неравномерно и, кроме того, меняется во времени. Поэтому ниже будет использоваться показатель Δ_p , называемый для краткости «спадом усилия». Он сопоставим с данными по релаксации напряжений, опубликованными в литературе, для которых распределение напряжений тоже неизвестно. Зависимость $\Delta_p = f(\tau)$, найденная из опытных данных для P_t , приведена на рис. 1, б. Видно, что спад усилия обусловлен исключительно реакцией озона с цепями сетки. В отсутствие озона в том же масштабе времени спад усилия не наблюдается совсем (рис. 1, б, кривая 1). Скорость процесса растет с увеличением концентрации озона, поскольку при этом повышается скорость его присоединения к двойным углерод-углеродным связям макромолекул.

Сумма наших знаний о кинетике реакций озона с функциональными группами макромолекул позволяет принять, что в условиях опытов озон реагировал практически только со связями C=C. Действительно, относительные скорости реакции пропорциональны $k_f[\Phi]$ ($[\Phi]$ – концентрация соответствующей функциональной группы)



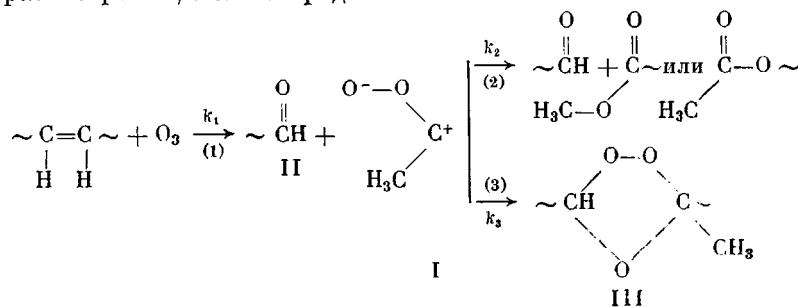
где k_{ϕ} — соответствующая константа скорости. В таблице приведены зна-

Значения $[\Phi]$, k_{Φ} и доля озона, израсходованного на реакцию с соответствующей функциональной группой

Φ	$[\Phi]$, моль/л	k_Φ , л/моль·с	ΔO_3^Φ	Литература
C=C	13,5	10^5	99,99...	[10]
C-H	108,0	10^{-1}	$\sim 10^{-5}$	[11]
-S _x -	0,1	50	$\sim 10^{-4}$	[12]

чения $[\Phi]$, k_{ϕ} и оценки доли озона, израсходованной на реакцию с соответствующей функциональной группой, которые подтверждают сказанное.

Механизм реакции озона со связями C=C макромолекул довольно надежно установлен [13], и его основные стадии, важные для последующего рассмотрения, можно представить схемой



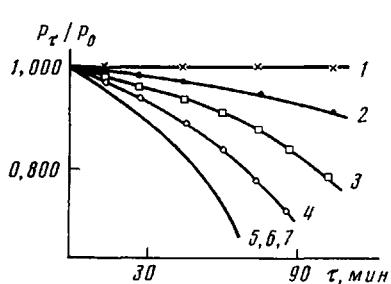


Рис. 2

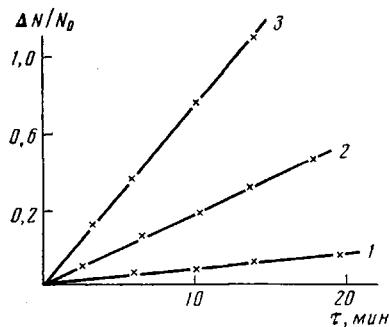


Рис. 3

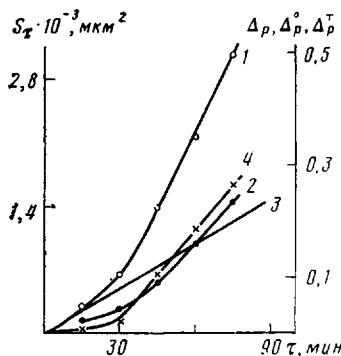


Рис. 4

Рис. 2. Зависимость $P_\tau/P_0=f(\tau)$ при $\varepsilon=0$ (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 50 (5), 100 (6) и 150% (7)

Рис. 3. Зависимость $\Delta N/N_0$ от времени при действии озона на раствор полиизопрена. $[СКИ-3]=0,7$ г/100 мл; $V_{CCl_4}=30$ мл; $W_{O_3}=50$ мл/мин; $[O_3]_0 \cdot 10^5=1,0$ (1); 2,15 (2); 5,80 моль/л (3); 22°

Рис. 4. Сопоставление кинетики спада усилия и кинетики роста поверхности трещин: 1 – $\Delta_P=f(\tau)$, 2 – $S_\tau=f(\tau)$, 3 – $\Delta_P^\theta=f(\tau)$, 4 – $\Delta_P^T=f(\tau)$

Согласно этой схеме, скорость реакции присоединения озона к связям $C=C$ макромолекул определяется величиной константы k_1 , которая, как следует из таблицы, очень велика [10], поэтому поглощение озона образцом – процесс быстрый, что хорошо согласуется с экспериментом [9]. Продуктами реакции являются озониды и соединения, содержащие карбонильную группу. Оба типа продуктов наблюдаются по характерным полосам поглощения в ИК-спектрах озонированных образцов [13].

Как видно из реакционной схемы, процессом, отвечающим за релаксацию напряжений в образце, может быть только реакция (2), 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. Такая изомеризация хорошо изучена на низкомолекулярных аналогах [11]. Параллельно с изомеризацией протекает реакция соединения карбонильного фрагмента II с амфионом I, приводящая к образованию озонода III и сохранению физической целостности цепи. Конкуренция этих реакций (k_2/k_3) определяет число разрывов цепей на акт реакции и эффективность релаксации напряжений.

Из самых общих соображений можно считать, что растягивая в различной степени образцы вулканизата, можно повлиять на время пребывания фрагментов I и II в тесном контакте (в клетке) и тем самым повлиять на эффективность релаксации при прочих равных условиях. Результаты опытов, представленные на рис. 2, хорошо согласуются с этим предположением. Видно, что в отсутствие деформации при действии озона на образец уменьшения спада усилия не наблюдается вообще (рис. 2, кривая 1). В этих условиях выход фрагментов из клетки (реакция (2)) мал, основная часть фрагментов I и II соединяются, образуя озонид (реакция (3)). При постепенном растяжении образца плавно растет скорость спада усилия до некоего постоянного значения (рис. 2, кривые 2–5), после достижения которого дальнейшее растяжение образца не сопровождается соответствующим увеличением скорости (рис. 2,

кривые 5–7). При этом важно отметить, что во всех случаях скорость присоединения озона к образцу оставалась постоянной. Следовательно весь прирост $d\Delta_P/dt$ 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 ($d[\text{O}_3]/d\tau = \text{const}$) должна описываться линейным законом. Действительно, принимая, что

$$P \approx CN,$$

где N – число активных цепей сетки образца, C – коэффициент, получаем

$$\frac{d\Delta_P}{d\tau} = C \frac{dN}{d\tau} = C \frac{k_2}{k_2+k_3} \frac{d[\text{O}_3]}{d\tau} \quad (3)$$

В то же время рассмотрение данных рис. 1, а 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 других работах наблюдали как линейную [4], так и экспоненциальную [5, 6] зависимости спада усилия или релаксации напряжения от времени. Однако эти зависимости критически не сопоставляли с механизмом реакции озона с макромолекулами вулканизата; не контролировали скорость поглощения озона, использовали толстые образцы, на которых ранние стадии наблюдаемы из-за поверхностной природы процесса. Поэтому неясно, какой области полной кривой (рис. 1) соответствуют эти результаты. Вместе с тем весь массив данных свидетельствует в пользу того, что зависимость $P_\tau = f(\tau)$ скорее сложная, чем просто линейная.

В более простых системах, например при действии озона на растворы полиизопрена, число распадов цепи dN в соответствии со схемой является линейной функцией от времени $dN = \alpha t$ (рис. 3). Следовательно, искать причину отклонения спада усилия от линейного надо в природе релаксационных явлений.

Естественно допустить, что по крайней мере на глубоких стадиях деструкции спад усилия обусловлен уменьшением числа активных цепей в образце, перерезанных разрушающимися трещинами. Поэтому следует ожидать симметричности между кинетикой спада усилия Δ_P и кинетикой роста трещин S_τ . На рис. 4 кривые 1 и 2 представляют динамику изменения Δ_P и S_τ во времени. Видно, что хвосты зависимостей имеют сходный характер, хотя наклоны у них разные, а начальные участки кривых различаются заметно. В то время как спад усилия происходит с заметной скоростью

$$\left(\frac{d\Delta_P}{d\tau} \right)_{\tau=0} \sim 0,5 \left(\frac{d\Delta_P}{d\tau} \right)_{\max}, \quad (4)$$

dS_τ/dt 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

$$\Delta_P = \Delta_P^0 + \Delta_P^\tau \quad (5)$$

Здесь Δ_P^0 – «объемный» спад усилия (в объеме приповерхностного слоя нерастянутой части образца), а Δ_P^τ – вклад трещин.

В соответствии с механизмом реакции Δ_P^0 связан с временем действия озона зависимостью

$$\Delta_P^0 = \delta \left(\frac{k_2}{k_2+k_3} \right) \frac{d[\text{O}_3]}{d\tau} \tau, \quad (6)$$

где δ — коэффициент пропорциональности. Эта зависимость должна иметь линейный характер, поскольку в условиях опыта

$$\frac{k_2}{k_2+k_3} \frac{d[O_3]}{d\tau} = \text{const}$$

Угловой коэффициент уравнения (6) можно найти из опытных данных, поскольку в начальные моменты времени

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

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

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

Учитывая изложенное, можно рассчитать и величину спада усилия за счет растущих трещин. Преобразование (5) дает зависимость $(\Delta_P^\tau) = (\Delta_P)_\tau - (\Delta_P^0)_\tau$,

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

По физическому смыслу Δ_P^τ пропорциональна числу разорванных цепей в сечении трещин и поэтому пропорциональна любой экспериментально измеряемой величине, характеризующей это сечение, например поверхности трещин S .

$$\Delta_P^\tau = \gamma S_\tau$$

На рис. 4 (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 (5) и посылок, лежащих в его основе.

В результате можно трансформировать уравнение (5) в выражение

$$(\Delta_P)_\tau = \frac{1}{P_0} \left(-\frac{dP_\tau}{d\tau} \right)_{\tau=0} \tau + \gamma S_\tau, \quad (7)$$

связывающее спад усилия и рост трещин — два основных следствия действия озона на вулканизаты полизопренена. Выражение (7) содержит только наблюдаемые на опыте величины и может быть использовано для нахождения любой характеристики степени деструкции образца, если известны остальные его члены. В частности, можно находить S_τ , если известно $(\Delta_P)_\tau$ и наоборот.

Это может оказаться полезным при сопоставлении данных разных авторов. Такая задача впервые была поставлена Зуевым [3], но из-за отсутствия необходимых опорных данных построить удовлетворительную модель невозможно.

Характер уравнения (7) позволяет понять причины, которые привели к разногласиям между разными авторами [4–6] относительно общего вида зависимости $\Delta_P = f(\tau)$. Действительно, на ранних и поздних стадиях процесса озона старения вулканизатов имеются довольно большие области, где выполняется линейный закон. Трудности возникают, когда анализируют данные в окрестности перегиба. Как было показано в работе [7], для одиночной кривой подобного рода $S_\tau = f(\tau)$ можно подобрать экспоненциальную функцию, удовлетворительно ее описывающую. Однако такое описание будет неоднозначным, поскольку хорошее согласие с опытом будут давать и аффинные зависимости. При расширении массива опытных данных, например путем рассмотрения более сложной зависимости $S_\tau = f(\tau, [O_3])$, выявилась явная предпочтительность зависимостей аффинного типа, которые при хорошем согласии с экспериментом имеют ясный физический смысл.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kelly A., Taylor B. S., Jones W. N. // Industr. and Engng Chem. 1928. V. 20. № 3. P. 296.
2. Зуев Ю. С. Дис. ... докт. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1963.
3. Бартенев Г. М., Зуев Ю. С. Прочность и разрушение высокоэластических материалов М., 1964. 460 с.
4. Зуев Ю. С., Постовская А. Ф. // Каучук и резина. 1974. № 2. С. 24.
5. Fiberg J. // Plastforum Scand. 1980. V. 11. № 9. Р. 96.
6. Gansland E., Svensson S. // Polymer Test. 1980. V. 1. № 2. Р. 97.
7. Разумовский С. Д., Подмастерьев В. В., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1713.
8. Аначиков М. П., Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 2. С. 94.
9. Разумовский С. Д., Подмастерьев В. В., Заиков Г. Е. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 1. С. 129.
10. Кефели А. А., Маркин В. С., Виницкая Е. А., Разумовский С. Д. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2633.
11. Razumovskii S. D., Kefeli A. A., Zaikov G. E. // Europ. Polymer J. 1971. V. 7. № 3. Р. 275.
12. Разумовский С. Д., Шатохина Е. И., Малиевский А. Д., Заиков Г. Е. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 3. С. 543.
13. Razumovskii S. D., Zaikov G. E. // Development in Polymer Stabilization V. 6./Ed. by Scott G. 1983. Р. 239.
14. Разумовский С. Д., Юрьев Ю. Н. // Журн. орган. химии. 1968. Т. 4. № 11. С. 1884.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
25.IV.1986

KINETICS AND MECHANISM OF STRESS RELAXATION IN THE COURSE OF OZONIC AGEING OF POLYISOPRENE VULCANIZATES

Razumovskii S. D., Podmaster'ev V. V., Zaikov G. Ye.

S u m m a r y

Kinetics of force decay in polyisoprene vulcanizates at 22° and $[O_3]_0 = (1.6-7.3) \cdot 10^{-8}$ mol/l and kinetics of polyisoprene degradation in solution have been studied. The number of broken macromolecules is increased linearly in time while the dependence of force decay on time has the more complicated character. The mechanism relating the stress relaxation with chemical processes being a result of action of ozone on vulcanizates is proposed. The force decay is shown to include two components having the general chemical nature, but different localization: weakening of the sample section by growing cracks and degradation of chains in the surface zone of the noncracked part of a sample.