

УДК 541.64:539.3:546.214

**ЭФФЕКТИВНОСТЬ АНТИОЗОНАНТОВ В УСЛОВИЯХ
СТАТИЧЕСКИХ НАГРУЗОК.
ЗАВИСИМОСТЬ ОТ СТЕПЕНИ ДЕФОРМАЦИИ, СОДЕРЖАНИЯ
ДОБАВКИ И КОНЦЕНТРАЦИИ ОЗОНА**

Попов А. А., Парфенов В. М., Крашенинникова Г. А.,
Заиков Г. Е.

Исследовано влияние одноосных растягивающих деформаций в диапазоне 10–160% на эффективность различных антиозонантов. Исследовали радиационные и серные вулканизаты синтетического каучука *чис-1,4-полизопрена* (СКИ-3). Эффективность антиозонантов оценивали с помощью метода релаксации напряжения – по спаду усилия рассчитывали скорость роста трещин. Экспериментальные данные удовлетворительно объясняются с тех позиций, что антиозонант параллельно выполняет две различные функции: является перехватчиком озона и участвует в образовании поверхностной защитной пленки.

Озонное окисление полидиеновых эластомеров – сложный многостадийный процесс, включающий ряд последовательных стадий, обусловленных в первую очередь взаимодействием озона с двойной связью C=C [1]. Озонное разрушение полимеров особенно эффективно протекает в условиях действия растягивающих напряжений из-за интенсивного образования трещин. Для увеличения срока службы эластомеров используют различные антиозонанты (АО), механизм действия которых является предметом многочисленных исследований [1–5].

В литературе есть сведения о том, что эффективность действия АО зависит от степени деформации полимеров. Так, в работе [6] обнаружено снижение эффективности некоторых АО класса парафенилендиаминов (ПФДА) и гидрохинолинов при 10%-ной деформации вулканизата натурального каучука. К сожалению, основной эксперимент в цитируемой работе проводили в области малых ε (до 20%), и лишь отдельные измерения выполнены при несколько больших деформациях (33–38%). Исследований эффективности действия АО в широком диапазоне ε очень мало [2]. Обычно эффективность оценивается лишь при одной деформации, равной 20%. Такой выбор вполне обоснован, так как в большинстве случаев деформация изделий на практике не превышает указанную величину. Кроме того, именно в диапазоне небольших ε (10–50%) чаще всего наблюдается «критическая» деформация ε_c , выражаясь в максимальной скорости роста трещин и минимальной долговечности образцов [2]. Однако для выяснения причин влияния деформации на эффективность стабилизаторов, а также для получения дополнительных сведений о механизме их действия необходимы более подробные данные. Кроме того, на практике внешние силовые воздействия на эластомеры не ограничиваются одной лишь областью малых деформаций. И если учесть, что постоянно расширяются границы и усложняются условия использования резинотехнических изделий, то становится очевидной актуальность изучения эффективности стабилизаторов в широком диапазоне деформаций.

В качестве антиозонанта использовали N-изопропил-N'-фенил-n-фенилендиамин (диафен ФП; 4010NA); N,N'-ди(1,3-диметилбутил)-n-фенилендиамин (диафен 13; 4020) и N-изопропил-n-анизидин ($\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). Константы скорости реакции этих соединений с озоном достаточно велики и превышают соответствующую величину для связи C=C. По данным работы [7], они соответственно равны $1,2 \cdot 10^7$;

$1,4 \cdot 10^7$ и $2,5 \cdot 10^7$ дм³/моль·с. Константа скорости озонирования связи С=С находится в диапазоне 10^4 – 10^6 дм³/моль·с [1].

Полимерным объектом являлся синтетический каучук *цис*-1,4-полизопрен (СКИ-3), свивка которого проводилась радиационным или серным способом. Каучук предварительно очищали переосаждением из 1%-ного раствора в ССl₄ трехкратным объемом метилового спирта с дальнейшей сушкой. Стабилизатор вводили в концентрированный раствор каучука до приготовления пленок для равномерного распределения по всему объему образца. Количество АО составляло 1 и 5 вес. частей на 100 вес. частей каучука. Образцы свивали способом, описанным в работе [7].

Серную вулканизацию проводили при 433 К в течение 15 мин. Вулканизуемая смесь имела рецептурный состав (в вес.ч.): СКИ-3 – 100, ZnO – 3,0, стеарин – 1,0, сульфенамид Ц – 1,0, сера – 1,8, диафен ФП – 3,0.

Генерирование и измерение концентрации озона осуществляли с помощью прибора АДС-4. Эффективность АО оценивали по спаду усилия в растянутых образцах с помощью релаксометра ИХФ-2, позволяющего проводить эксперимент в атмосфере озона. Опыты проводили при 293 К в диапазоне растягивающих деформаций $\varepsilon = 10\text{--}160\%$.

На рис. 1 приведены типичные кривые спада усилия в деформированных нестабилизированных образцах вулканизата в атмосфере чистого кислорода (кривая 1) и в присутствии озона (кривые 2 и 3). В атмосфере кислорода наблюдается быстрый процесс физической релаксации, протекающий в течение нескольких секунд. При этом исходное напряжение σ_0 меняется незначительно и быстро достигается значение σ_∞ (кривая 1). В присутствии озона картина резко меняется: вместо выхода на плато происходит спад усилия во времени. При этом на некоторых кривых четко обнаруживаются три различные по характеру области спада. Ранее в аналогичных экспериментах [2, с. 112] уже наблюдался неравномерный характер спада усилия, однако не было проведено анализа влияния различных факторов на эту закономерность.

Как видно из рис. 1, вслед за быстрой физической релаксацией (область I) следует участок относительно медленного спада усилия (область II). Он ограничен точкой перегиба, после которой происходит более резкое падение усилия (область III). Время, при котором появляется этот перегиб, можно отождествить с временем появления видимых трещин τ_i – широко используемым на практике визуальным параметром. Несомненно, что трещины возникают и до τ_i , что обнаруживается с помощью более чувствительного метода релаксации напряжения по сравнению с визуальными наблюдениями. Действительно, уже на участке II наблюдается спад усилия, т. е. помимо зарождения трещин на поверхности образца происходит их разрастание. После этого этапа уже преобладает увеличение размера трещин, что и приводит к изменению характера процесса озонной коррозии и увеличению скорости спада усилия (участок III). Следовательно, область II характеризует процесс образования трещин, а область III – активное прорастание трещин в глубь образца вплоть до его разрушения.

Нужно отметить, что точка перегиба, соответствующая смене характера процесса, отчетливо проявляется лишь при малых деформациях (до ~40%) и не обнаруживается при более высоких ε . Это видно из кривой 3 на рис. 1, которая соответствует образцу, растянутому на 100%. Сразу после области I, минуя область II, наблюдается участок стационарного роста трещин III, что указывает на активный рост трещин практически с самого начала опыта. Это согласуется с литературными данными о том, что время до появления видимых трещин τ_i резко уменьшается с ростом ε уже в диапазоне малых деформаций [2, 8]. Другой особенностью кривой 3 является ее меньший наклон по сравнению с кривой 2, т. е. скорость спада усилия уменьшается с ростом деформации, что связано с наличием критической деформации ε_c .

Рассмотрим, какие особенности появляются в присутствии АО. На рис. 2 сравниваются кинетические зависимости деформированных на 10% образцов без добавок и с добавкой диафена ФП. Качественно характер зависимости не меняется: на кривой 2, как и на кривой 1, можно выделить три различных участка. Однако в количественном отношении разность весьма ощутима: заметно увеличилась область II, т. е. возросло время до появления видимых трещин, и снизилась скорость их роста

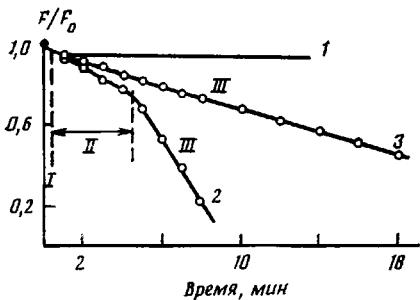


Рис. 1

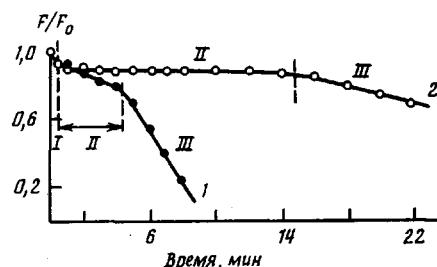


Рис. 2

Рис. 1. Релаксация напряжения в вулканизате СКИ-3 без АО в атмосфере кислорода (1) и озона-кислородной смеси в условиях растягивающей деформации $\epsilon=10\%$ (2) и $\epsilon=100\%$ (3). $[O_3]=9 \cdot 10^{-4}$ моль/м³, 293 К

Рис. 2. Релаксация напряжения в образцах СКИ-3 без добавки (1) и с добавкой диафена (5 вес. ч. на 100 вес. ч. эластомера) (2). $[O_3]=9 \cdot 10^{-4}$ моль/м³; $\epsilon=10\%$; 293 К

(меньший наклон стационарного участка III). Область I не претерпела изменений, что естественно для физической релаксации.

Выражение для скорости роста трещин v_p можно записать исходя из следующих соображений. Усилие, приложенное к образцу F , равно произведению истинного напряжения σ на поперечное сечение образца S

$$\frac{F_t}{F_0} = \frac{\sigma_t S_t}{\sigma_0 S_0}, \quad (1)$$

где индексы 0 и t соответствуют начальным и текущим величинам. Так как физическая релаксация протекает достаточно быстро и не оказывает влияния на ход кривых химической релаксации, то справедливо выражение $\sigma_t = \sigma_\infty$. Тогда для приведенной скорости роста трещин можно записать

$$v_p = -\frac{\partial(S/S_0)}{\partial t} = -\frac{\sigma_0}{\sigma_\infty} \frac{\partial(F/F_0)}{\partial t}, \quad (2)$$

т. е. скорость роста трещин определяется производной функции F/F_0 от t на участке III.

На рис. 3 показана зависимость $v_p=f(\epsilon)$, полученная для нестабилизованных образцов (кривые 1, 3, 5) и с добавками АО (кривые 2, 4, 6) в трех независимых сериях, отличающихся друг от друга содержанием АО, концентрацией озона и природой сшивок. Основным отличием этих серий является неодинаковое содержание АО: образцам с 1, 3 и 5 вес.ч. стабилизатора соответствуют кривые 2, 4 и 6. Контрольные образцы вулканизата, не содержащие АО, имеют сходную ниспадающую зависимость (кривые 1, 3 и 5) независимо от концентрации озона и природы сшивки. С ростом деформации во всех случаях наблюдается уменьшение скорости роста трещин. Одно из объяснений этого факта — уменьшение реакционной способности деформированного звена *цис*-С—С=С—С— по сравнению с недеформированным в реакциях присоединения по двойной связи [9–11].

Присутствие АО в количестве 1 вес.ч. повышает стабильность образцов лишь при малых деформациях (до ~25%). При более высоких ϵ все три стабилизатора вызывают обратный эффект — ускоряют рост трещин (при $\epsilon > 25\%$ кривая 2 расположена выше кривой 1).

Диафен ФП, взятый в большем количестве (3 вес.ч.), повышает стабильность СКИ-3 при всех исследованных деформациях (рис. 3, кривая 4 проходит под кривой 3). Однако стабилизирующий эффект невелик: соотношение скоростей роста трещин в контрольном образце и в образце с АО не превышает 2 во всем диапазоне ϵ . Дальнейшее повышение добавки до 5 вес.ч. приводит к более существенному и устойчивому ингибитирующему действию АО. При всех деформациях наблюдается че-

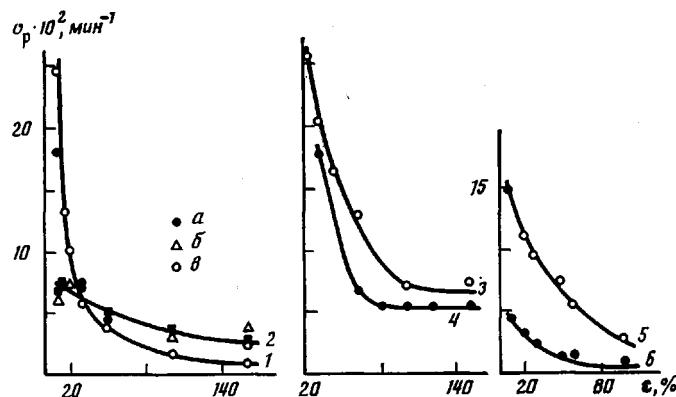


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости скорости роста трещин v_p от деформации в контролльных образцах СКИ-3 (1, 3, 5) и в образцах с АО, содержащемся в количестве 1, 3 и 5 вес. ч. (2, 4 и 6). $[O_3]=5 \cdot 10^{-4}$ (1, 2); $6,4 \cdot 10^{-2}$ (3, 4) и $9 \cdot 10^{-4}$ моль/м³ (5, 6); 293 К. АО – диафен ПФ (а), диафен 13 (б) и N-изопропил-n-анизидин (в)

Рис. 4. Зависимости скорости роста трещин от концентрации озона в пологарифмических координатах для образцов, не содержащих АО (1, 3) и содержащих 3 вес. ч. диафена ФП (2, 4). $\epsilon=40$ (1, 2) и 60% (3, 4); 293 К

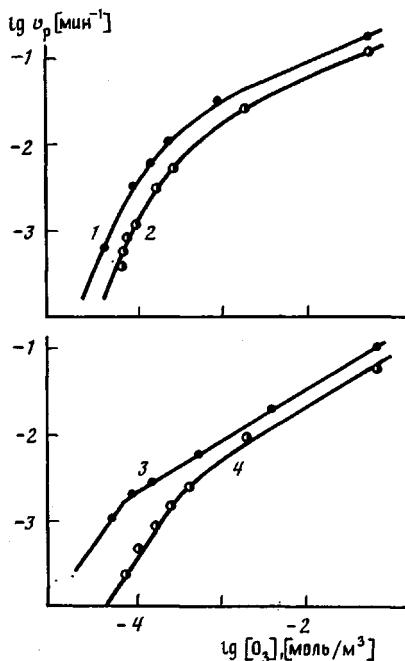


Рис. 4

тырехкратное снижение v_p по сравнению с v_p в отсутствие АО (кривые 6 и 5). Следует, однако, отметить, что эти две серии опытов (кривые 3, 4 и 5, 6) проведены при различных концентрациях озона ($6,4 \cdot 10^{-2}$ и $9 \cdot 10^{-4}$ моль/м³ соответственно). Поэтому для корректного сопоставления необходимы данные о зависимости v_p от $[O_3]$. Тем более, что в экспериментальных зависимостях типа [2]

$$y = A [O_3]^n$$

($y=\tau_a$, v_p или долговечность τ_a , A и n – коэффициенты) показатель степени n в ряде случаев меняется с концентрацией, т. е. чувствительность параметра y к изменению $[O_3]$ неодинакова в различных диапазонах концентраций агрессивного агента.

На рис. 4 показана концентрационная зависимость скорости роста трещин нестабилизированных и стабилизированных (3 вес. ч. диафена ФП) серных вулканизатов СКИ-3 для двух деформаций 40 и 60%. Важной особенностью является то, что присутствие АО не меняет вида зависимости, а лишь смещает ее параллельно в сторону меньших значений v_p и больших $[O_3]$, в чем и состоит стабилизирующий эффект. Все кри-

вые на рис. 4 можно разделить на три участка. При малых концентрациях озона ($[O_3] < 10^{-4}$ моль/м³) и при высоких ($[O_3] > 5 \cdot 10^{-4}$ моль/м³) функция $\lg v_p$ от $\lg [O_3]$ линейна и подчиняется хорошо известной зависимости (3). Между этими двумя участками расположена переходная область. Отчетливо видно, что чувствительность v_p к изменению концентрации озона уменьшается при больших $[O_3]$. Количественно это выражается изменением показателя степени n .

$\varepsilon, \%$	40 60
n при $[O_3] < 10^{-4}$ моль/м ³	2,0 1,50
n при $[O_3] > 5 \cdot 10^{-4}$ моль/м ³	0,45 0,60

Наблюдаемое снижение чувствительности, видимо, связано с диффузионными ограничениями, возрастающими с повышением $[O_3]$. Из-за того что реакция озона со связями $-C=C-$ протекает на поверхности образца, увеличение концентрации озона не обеспечено соответствующим ростом числа реакционных центров в полимере. В пользу такой трактовки свидетельствует смещение переходной области в сторону больших $[O_3]$ при наличии в образце стабилизатора, так как присутствие АО повышает число активных центров на поверхности, способных реагировать с озоном. Так, у стабилизованных образцов линейный участок зависимости заканчивается уже не при $[O_3] \approx 10^{-4}$, а при $[O_3] \approx (3-5) \cdot 10^{-4}$ моль/м³ (рис. 4).

Основываясь на таком подходе, следовало ожидать наибольшего стабилизирующего эффекта при малых концентрациях озона, что и наблюдается на практике. Так, при $\varepsilon=40\%$ происходит приблизительно четырехкратное снижение скорости роста трещин в стабилизированном образце по сравнению с контрольным в области малых концентраций O_3 , в то время как при высоких концентрациях озона происходит уменьшение v_p лишь в 1,7 раза (рис. 4, кривые 1, 2). Сходная картина наблюдается и при деформации образцов на 60% (кривые 3 и 4). Эффективность стабилизатора заметно падает при $[O_3] \geq 3 \cdot 10^{-4}$ моль/м³, достигая, как и при $\varepsilon=40\%$, величины 1,7.

Полученные данные (рис. 4) свидетельствуют о том, что количественное сопоставление эффективности АО можно проводить лишь в определенных концентрационных диапазонах: либо при $[O_3] < 10^{-4}$, либо при $[O_3] > (3-5) \cdot 10^{-4}$ моль/м³. Именно последнему условию удовлетворяют результаты, представленные на рис. 3 (кривые 3, 4 и 5, 6). Сравнение этих данных показывает, что добавка диафена ФП в количестве 3 вес. ч. снижает скорость роста трещин в $1,6 \pm 0,4$ раза во всем диапазоне деформаций, тогда как добавка 5 вес. ч. создает стабилизирующий эффект, равный $4,0 \pm 0,3$. В условиях действия растягивающих деформаций эффективность АО в первую очередь определяется его количеством. Малое содержание стабилизатора не только не защищает полимер при $\varepsilon > 25\%$, а наоборот, приводит к ускорению озонной деструкции. Лишь относительно высокое содержание АО (для диафена ФП ~ 5 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука) позволяет получить существенный и достаточно устойчивый стабилизирующий эффект при различных деформациях.

Наблюдаемую картину не удается трактовать однозначно. Усиление стабилизирующего эффекта с ростом содержания АО в образце хорошо укладывается в широко распространенное представление о конкуренции двух реакций озона — с двойными связями полимера и со стабилизатором. Последний, обладая более высокой реакционной способностью по отношению к озону, способен защищать связи $-C=C-$ каучука. Однако с этих позиций не удается понять ускорение коррозионного процесса в присутствии малых добавок АО в условиях растягивающих деформаций, превышающих определенную величину ε (рис. 3, кривые 1, 2). В данном случае можно попытаться объяснить этот факт с позиций возникновения защитной поверхностной пленки. О природе такого защитного слоя в литературе высказываются различные мнения [12], однако не вызывает сомнения, что основную роль в его образовании играет стабилизатор. Тогда вполне естественно допустить, что малого количества АО по-

просту может не хватить на образование достаточно устойчивой защитной пленки, способной сохранять свою целостность при больших деформациях. Частичная же защита поверхности вызовет локальный характер деструкции, приводящий к ускоренному росту дефектов в незащищенных местах поверхности.

Наиболее вероятным, на наш взгляд, является комбинированный характер действия АО: с одной стороны, АО является конкурентом связям $-C=C-$ полимера в реакции с озоном, с другой — компонентом, участвующим в образовании поверхностной пленки. Причем, если по первому механизму возможен лишь ингибирующий вклад, то по второму — как положительный, так и отрицательный эффект действия АО в зависимости от конкретных условий испытания. Экспериментально же наблюдаемое действие стабилизатора будет определяться результатом наложения этих двух механизмов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М., 1974. 322 с.
2. Зуев Ю. С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М., 1972. 229 с.
3. Зуев Ю. С. Разрушение эластомеров в условиях, характерных для эксплуатации. М., 1980. 288 с.
4. Токарева М. Ю., Кавун С. М., Лыкин А. С. // Производство шин. М., 1978. 66 с.
5. Эмануэль Н. М. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 9. С. 1393.
6. Vodden H. A., Wilson M. A. // Proc. Inst. Rubber Industry. 1959. V. 6. № 3. P. 82.
7. Парфенов В. М., Раковски С. К., Шопов Д. М., Попов А. А., Заиков Г. Е. // Известия по химии БАН. 1978. Т. 11. № 1. С. 180; 1979. Т. 12. № 2. С. 308.
8. Кузьминский А. С., Седов В. В. Химические превращения эластомеров. М., 1984. 192 с.
9. Попов А. А., Заиков Г. Е. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244. № 5. С. 1178.
10. Попов А. А., Парфенов В. М., Крашенинникова Г. А., Заиков Г. Е. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. № 2. С. 396.
11. Popov A. A., Zaikov G. E. // J. Macromolec. Sci. Rev. Macromolec. Chem. Phys. 1983. V. 23. № 1. P. 1.
12. Кондо А. // Порима Дайджесуто. 1978. Т. 30. № 3. С. 44; № 4. С. 20; № 5. С. 45; № 7. С. 28.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
14.X 1986

EFFICIENCY OF ANTIOZONANTS IN CONDITIONS OF STATIC LOADINGS. DEPENDENCE ON THE DEGREE OF DEFORMATION, ADDITIVE CONTENT AND OZONE CONCENTRATION

Popov A. A., Parfenov V. M., Krasheninnikova G. A., Zaikov G. Ye.

Summary

Influence of uniaxial stretching strains in the 10-160% range on efficiency of various antiozonants has been studied. The radiational and sulfur vulcanizates of *cis*-1,4-polyisoprene have been studied. The efficiency of antiozonants was evaluated with the aid of the stress relaxation method — the rate of the cracks growth was calculated from the force decay. The experimental data were satisfactorily explained from the viewpoint of two functions of antiozonant being an interceptor of ozone and participating in formation of the surface protecting film.