

Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
Synthesis and processing of polymers and polymeric composites

УДК 620.194.22/ 620.169.1/620.199

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-2-237-246>

EDN GEVECB



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Исследование коррозионного воздействия озона на вулканизаты

С.В. Медников✉, П.Д. Кравченя, А.С. Пономарев, О.О. Тужиков

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, 400005 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: mednikov17@yahoo.com

Аннотация

Цели. Озонная коррозия вулканизатов моделируется как перколяционный фазовый переход, аналогичный по схеме развития континуальной перколяции на плоскости, в процессе которой разрастающиеся области новой фазы образуют единый «перекидывающийся» кластер. Процесс озонной коррозии представляется разделенным на две стадии. На первой стадии процесс озонпоглощения происходит на границах корродированных участков с окружающей поверхностью вулканизата, поэтому поглощение образцом озона вначале возрастает, затем уменьшается по мере смыкания участков увеличивающейся корродированной поверхности. При соприкосновении соседних участков поверхности, состоящих из продуктов озонолиза, под воздействием двумерного напряжения на поверхности начинают появляться коррозионные трещины. На второй стадии коррозионные трещины проникают в глубь материала из-за его напряженного состояния, сопровождаясь проникновением озона во внутренние области образца. Изменение в процессе озонолиза общей длины линии контакта областей продуктов озонолиза с поверхностью, еще не подвергнутой озонной коррозии, отражает общее озонпоглощение корродирующего образца. Целью данной работы является экспериментальное исследование и компьютерное моделирование процессов зарождения трещин в образцах технических вулканизатов, находящихся в плоском напряженном состоянии, вследствие воздействия озона.

Методы. Компьютерное моделирование временной зависимости общей длины контакта областей продуктов озонной коррозии и исходного вулканизата осуществлялось с помощью разработанной авторами программы на языке C++. Реальные эксперименты по регистрации кинетики озонпоглощения озона шинными вулканизатами проводились на установке ТОМ-1000. Образцы для исследований по методу ТОМ¹ (техническая озоностойкость материалов) представляют собой тонкие диски, заземленные по контуру и подвергаемые одностороннему двумерному растяжению давлением сжатого воздуха. Со стороны противоположной плоскости образец подвергается воздействию потока озона. Установка дает возможность создания в образце относительной деформации до 100% увеличения площади поверхности.

Результаты. Компьютерное моделирование позволило, в сочетании с прямыми измерениями временной зависимости озонпоглощения, исследовать динамику процесса деструкции вулканизатов в среде озона. Предложен численный параметр озоностойкости вулканизатов — коэффициент озоностойкости, который практически линейно связан с временем до начала трещинообразования, однако более точен, т.к. не требует визуального наблюдения за процессом озонолиза.

Выводы. Результаты машинного моделирования находятся в хорошем согласии с результатами реальных экспериментов по регистрации кинетики озонпоглощения образцов шинных вулканизатов в процессе озонолиза, что свидетельствует в пользу правомочности модели двухстадийной коррозии вулканизатов в среде озона.

¹ ТОМ (техническая озоностойкость материалов) — запатентованный авторами метод тестирования вулканизатов на озоностойкость в условиях плоского напряженного состояния. [ТОМ (technical ozone resistance of materials) is a method patented by the authors for testing vulcanizates for ozone resistance under flat stress conditions.]

Ключевые слова

жесткость, коррозия, озонлиз, перколяционный фазовый переход, агрессивность вулканизатов

Поступила: 15.06.2025

Доработана: 18.08.2025

Принята в печать: 16.02.2026

Для цитирования

Медников С.В., Кравченя П.Д., Пономарев А.С., Тужиков О.О. Исследование коррозионного воздействия озона на вулканизаты. *Тонкие химические технологии*. 2026;21(2):237–246. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-2-237-246>

RESEARCH ARTICLE

Study of the corrosive effect of ozone on vulcanizates

Stanislav V. Mednikov✉, Pavel D. Kravchenya, Alexander S. Ponomarev, Oleg O. Tuzhikov

Volgograd State Technical University, Volgograd, 400005 Russia

✉ *Corresponding author, e-mail: mednikov17@yahoo.com*

Abstract

Objectives. The work sets out to model the ozone corrosion of vulcanizates as a percolation phase transition, similar in the scheme of development of continual percolation on a plane, during which the growing regions of the new phase form a single “spanning” cluster. In this case, the continuity of the sample is broken, being divided into two parts. In the presented model, the ozone corrosion process is divided into two stages. At the first stage, ozone corrosion of the material occurs mainly along the perimeters of already ozonized surface areas, which leads to their growth and subsequent merging. Upon contact of adjacent surface areas consisting of ozonolysis products loaded with two-dimensional tension, corrosion cracks begin to appear on the surface. At the second stage of the corrosion process, corrosion cracks that grow deeply into the material due to its stress state lead to the penetration of ozone into the internal regions of the sample. The article presents the results of computer-simulation and real experiments carried out on ozone corrosion of technical vulcanizates in a plane stressed state.

Methods. Computer simulation of the time dependence of the total contact length of the areas of ozone corrosion products and the initial vulcanizate was carried out using a C++ program developed by the authors. Real experiments were carried out on a TOM-1000 setup. Samples for research by the TOM (technical ozone resistance of materials²) method comprise thin disks, which are clamped along the contour and subjected to one-sided two-dimensional tension by compressed air pressure. From the side of the opposite plane, the sample is exposed to the ozone flow. The installation makes it possible to create in the sample a relative deformation of up to 100% increase in the surface area.

Results. Computer simulation allowed, in combination with direct measurements of the time dependence of ozone absorption, the dynamics of the destruction of vulcanizates in an ozone environment to be investigated. A numerical parameter of the ozone resistance of vulcanizates—the coefficient of ozone resistance—is proposed. This coefficient is almost linearly related to the time before the onset of cracking, but it is more accurate because it does not require visual observation of the ozonolysis process.

Conclusions. The results of computer simulation are in good agreement with the results of real experiments.

Keywords

hardness, corrosion, ozonolysis, percolation phase transition, aggressiveness of vulcanizates

Submitted: 15.06.2025

Revised: 18.08.2025

Accepted: 16.02.2026

For citation

Mednikov S.V., Kravchenya P.D., Ponomarev A.S., Tuzhikov O.O. Study of the corrosive effect of ozone on vulcanizates. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2026;21(2):237–246. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-2-237-246>

² TOM (technical ozone resistance of materials) is a method patented by the authors for testing vulcanizates for ozone resistance under flat stress conditions.

ВВЕДЕНИЕ

Необходимость теоретических исследований различных аспектов коррозии материалов в агрессивных средах не вызывает сомнений, ввиду многообразия как коррозионных сред, так и материалов, работающих в этих средах. В настоящей работе мы уделяем основное внимание описанию поведения механически нагруженных технических вулканизатов (резин) в среде озона, для которого существует устоявшийся термин «озонная коррозия» (озонолиз).

Сопrotивляемость агрессивному воздействию озона, приводящему к растрескиванию под нагрузкой деталей из резин, является одним из важнейших эксплуатационных показателей этих материалов [1–3]. Общепринятым численным критерием озоностойкости вулканизатов, предписываемым к применению стандартами многих стран, является показатель «время до появления первой коррозионной трещины на поверхности образца вулканизата, одноосно нагруженного в среде озона» [4–5]. Этот момент времени фиксируется визуально. С развитием экспериментальной техники в практике измерений озоностойкости появились разновидности динамических испытаний [6], которые по-прежнему не лишены фактора визуальной фиксации момента трещинообразования. Но основной интерес в вопросе повышения озоностойкости вулканизатов вызывает в настоящее время разработка новых составов и модификация существующих [7–9].

В последнее время процессы образования и эволюции трещин в материалах под воздействием предельных нагрузок проанализированы в терминах геометрических фазовых переходов (перколяций) [10–14]. Не затрагивая возможных микроскопических механизмов трещинообразования в озонируемых вулканизатах, мы в данной работе рассматриваем озонное повреждение вулканизатов как геометрический фазовый переход, результатом которого является зарождение коррозионных трещин в поверхностном слое материала, находящегося в плосконапряженном состоянии.

Известно, что процесс агрессивного воздействия озона на поверхность резин, находящихся в механически нагруженном состоянии, начинается на тех участках, где структура поверхности искажена какими-либо дефектами, например, наличием частиц наполнителя, участками с неравномерным распределением наполнителя в материале, неравномерностями формированной вулканизационной сетки [15]. Поверхностная плотность таких искаженных участков, инициирующих процесс взаимодействия озона с вулканизатом, варьируется в значительных пределах, в зависимости от технологии получения

вулканизата и его компонентов [16], а их начальные площади обычно считаются сопоставимыми с размерами компонентов наполнителей. Воздействие озона происходит, главным образом, по границам «дефектных» участков с окружающей поверхностью, поэтому по мере развития процесса взаимодействия вулканизата с озоном площади этих участков увеличиваются. Соответственно увеличивается поглощение озона, скорость которого пропорциональна общему периметру площадей прореагировавших участков озонируемой поверхности. Диффузия озона в объем вулканизата сказывается на общем озонопоглощении в незначительной степени.

В дальнейшем изолированные участки прореагировавшей площади начинают смыкаться друг с другом, что приводит к уменьшению их общего периметра и, соответственно, к уменьшению скорости озонопоглощения.

Когда прореагирует вся поверхность образца, дальнейшее развитие озонной коррозии будет протекать только вследствие диффузии озона вовнутрь вулканизата, что инициирует образование и развитие трещин на поверхности, подвергаемой озоннолизу. В условиях напряженного состояния материала это приводит к их раскрытию и прорастанию, при этом реакционноспособная площадь вулканизата непрерывно увеличивается, что приводит к дальнейшему росту озонопоглощения вплоть до момента образования в образце сквозной трещины.

Таким образом, взаимодействие озона с поверхностью вулканизата можно разделить на две временные стадии — до и после момента образования на поверхности первых коррозионных трещин.

Первая стадия — процесс разрастания и последующего слияния корродированных участков поверхности вулканизата — аналогична по схеме развития континуальной перколяции на плоскости — абстрактному геометрическому фазовому переходу, который заканчивается образованием «перекидывающегося» кластера, разделяющего поверхность на две части [17, 18]. Например, при последовательном вырубании в токопроводящей пластине отверстий некоторого заданного диаметра, положение которых выбирается случайным образом, электропроводность пластины уменьшается по кривой, характерной для термодинамических фазовых переходов второго рода [17]. При продолжительном проведении этой процедуры в пластине образуется цепочка отверстий, связанных между собой таким образом, что они фактически перерезают пластину в каком-то месте на две части. Ток через пластину прекращается, электропроводность становится равной нулю. Этот участок пластины, по которому она разделяется на две части, и получил название «перекидывающегося» кластера.

Наступление перколяционного фазового перехода, в отличие от термодинамического фазового перехода, например, перехода ферромагнетик–парамагнетик, зависит от времени, тогда как во втором случае — от температуры фазы вещества.

Отличие нашей модели состоит в том, что происходит не последовательное добавление участков новой фазы (отверстий), а последовательное увеличение размеров участков новой фазы (продуктов озонлиза), исходно существующих в виде изолированной системы дефектов структуры вулканизата. При смыкании разрастающихся участков продуктов озонлиза происходит образование трещин на озонируемой поверхности, т.к. материал находится в напряженном состоянии, и наступает вторая стадия — прорастание коррозионных трещин в объем образца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для подтверждения перколяционного характера изменения площади прореагировавшей с озоном поверхности вулканизата нами было проведено машинное моделирование изменения во времени площади поверхности образца, еще не подверженной коррозии, от числа шагов моделирования (т.е. от времени).

Зададим квадратную пластину некоторой площади S . На пластине разместим квадратную сетку из равноотстоящих кругов радиусами r_0 , которые моделируют дефекты исходной структуры поверхности вулканизата, инициирующие озонлиз по их периметрам. На каждом шаге моделирования периметры кругов увеличиваются на некоторую величину. Далее рассчитаем новые радиусы кругов, общую площадь, занимаемую кругами, площадь, еще не

прореагировавшую с озоном и общую длину всех окружностей кругов сетки (общий периметр границы с еще не прореагировавшей поверхностью). Скорость озонпоглощения в рамках этой модели считается пропорциональной общей длине этого суммарного периметра.

В процессе работы программы площади кругов увеличиваются. Наконец, круги начинают перекрываться, и общая длина периметра контакта прореагировавшей с озоном поверхности с еще не прореагировавшей поверхностью уменьшается. Программа работает до тех пор, пока общая площадь, занятая прореагировавшей поверхностью, не станет равной общей площади пластины S .

На рис. 1–4 представлены этапы моделирования для четырех моментов времени, соответствующих номерам шагов: 100, 280, 320 и 400. На рис. 1a–4a темные области соответствуют текущим значениям размеров прореагировавших участков поверхности вулканизата (в дальнейшем — кластеров), на рис. 1b–4b показаны временные зависимости суммарной длины периметров кластеров, а на рис. 1c–4c — временные зависимости общей площади поверхности, еще не прореагировавшей на этот момент времени. Все величины по осям приведены в условных единицах.

В процессе возрастания размеров кластеров увеличивается их общий периметр и, следовательно, скорость озонпоглощения (рис. 1). До 280 шага моделирования изменение площади во времени напоминает перколяционное поведение, характерное, например, для экспериментов по регистрации тока в проводящей ленте при вырубании в ней отверстий со случайным образом выбранными координатами [19, 20], или в системе параллельных токопроводящих шин при обрывании их в случайном порядке [21].

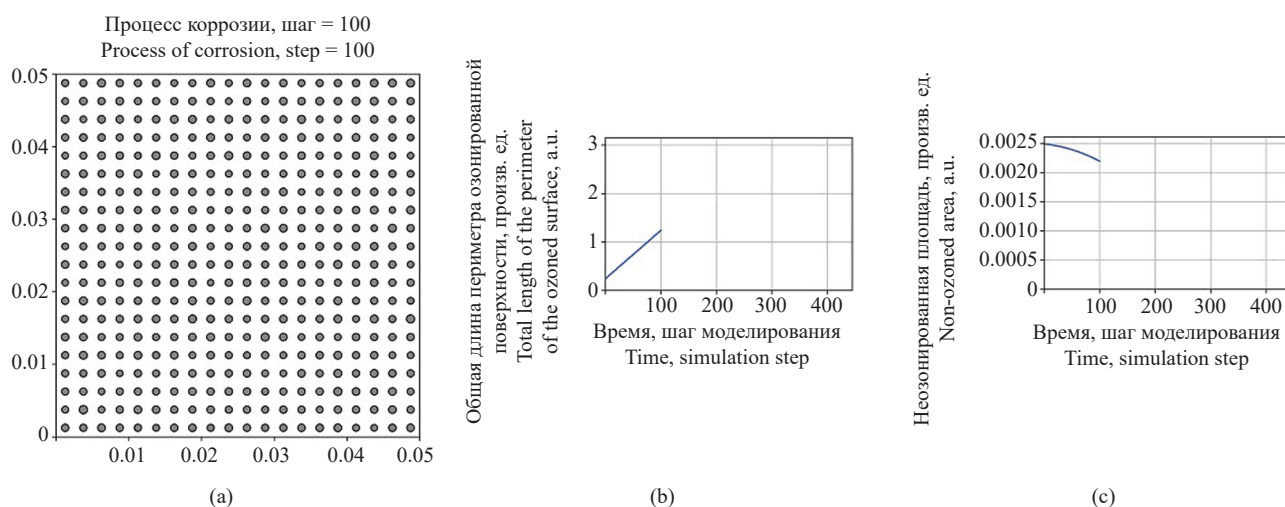


Рис. 1. Моделирование на временном интервале изолированных кластеров корродирующей поверхности

Fig. 1. Simulation on a time interval of isolated clusters

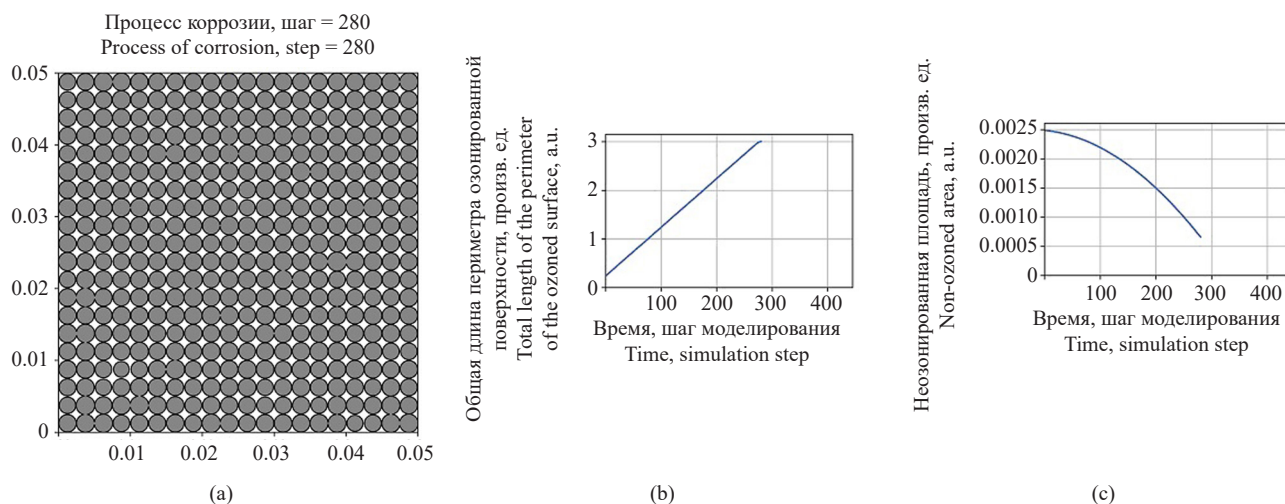


Рис. 2. Момент взаимного соприкосновения корродированных кластеров, соответствующий максимальной скорости озонопоглощения

Fig. 2. Moment of mutual contact of corroded clusters, corresponding to the maximum rate of ozone absorption

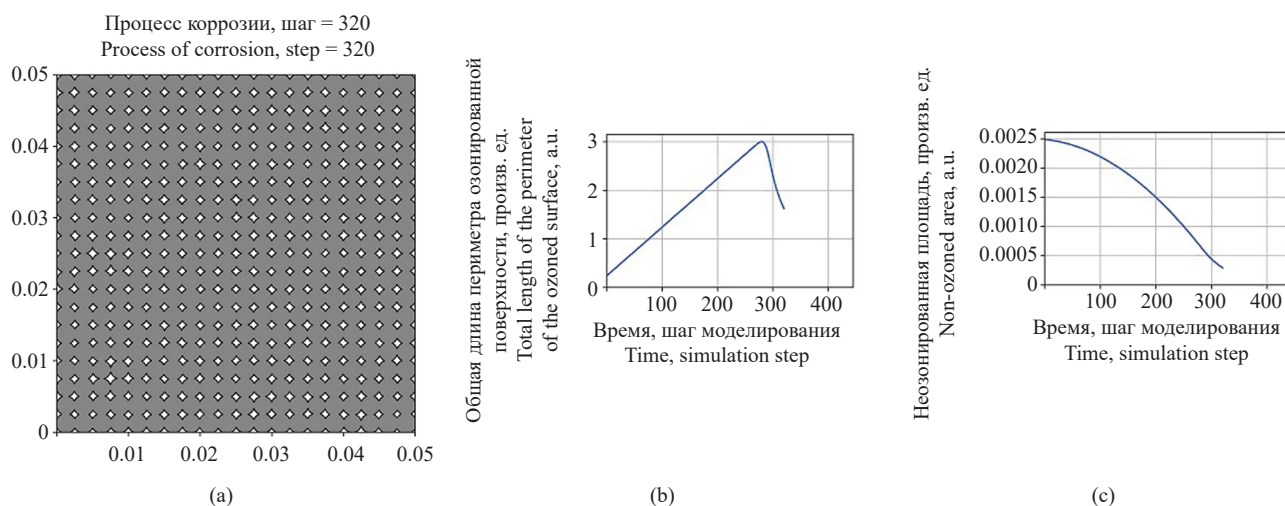


Рис. 3. Моделирование на временном участке соединившихся кластеров прореагировавшей поверхности

Fig. 3. Simulation on a time section of the connected clusters of the reacted surface

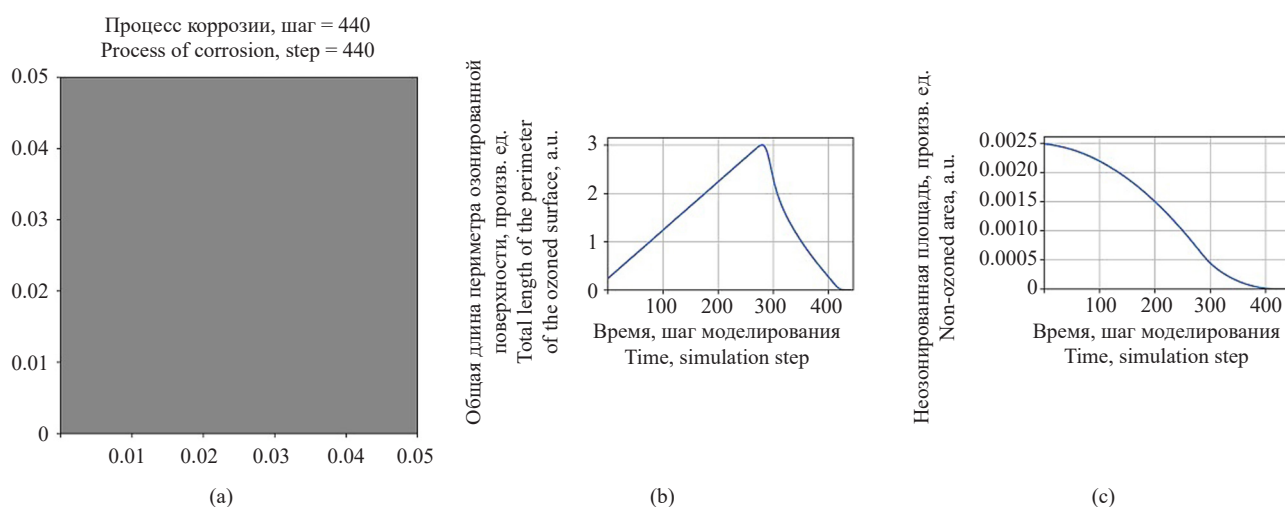


Рис. 4. Завершение моделирования. Вся поверхность подверглась коррозии

Fig. 4. Completion of the simulation. The entire surface is corroded

Максимум скорости озонпоглощения в рамках данной модели соответствует моменту достижения максимума суммарного периметра всех разрастающихся кластеров и наблюдается в момент их соприкосновения на 280-м шаге моделирования (рис. 2). В теории континуальной перколяции этот момент соответствует образованию «перекидывающегося» кластера [20]. В условиях нашей модели в дальнейшем происходит уменьшение суммарного периметра границ с непрореагировавшей поверхностью, что соответствует уменьшению скорости озонпоглощения (рис. 3). После того, как вся поверхность прокорродирует, моделирование прекращается (рис. 4).

Скорость озонной коррозии и, таким образом, озоностойкость вулканизата наиболее адекватно может быть рассчитана из анализа кинетики поглощения озона его поверхностью. Мы исследовали этот процесс с помощью установки ТОМ (техническая озоностойкость материалов), разработанной в Волгоградском государственном техническом университете (Россия) [22, 23] для испытаний вулканизатов на озоностойкость в условиях плоского напряженного состояния. Воздействие озона осуществляется на одну из поверхностей образца в форме тонкого плоского диска, заземленного по контуру и деформированного с другой стороны давлением сжатого воздуха. Установка ТОМ позволяет регистрировать в процессе озонлиза количество поглощенного образцом (т.е. прореагировавшего с вулканизатом) озона, посредством измерений концентрации озона в составе озono-воздушной смеси, воздействию которой подвергается образец, на входе и на выходе из реакционной камеры установки. На рис. 5 приведены типичные результаты регистрации временной зависимости изменения скорости озонпоглощения (моль/с) в процессе испытаний серии образцов шинного вулканизата на установке ТОМ. При сопоставлении графиков на рис. 1–4 и рис. 5 наблюдается хорошее согласие модели с результатами реального процесса озонлиза вулканизата. Образование первых коррозионных трещин, т.е. увеличение площади реакционно-активной поверхности, начинается у данного состава вулканизата примерно на 24 секунде процесса озонлиза (рис. 5). В дальнейшем, как видно из графика, скорость озонпоглощения начинает снова возрастать, что свидетельствует о наступлении второй стадии озонлиза — прорастании коррозионных трещин в объеме образца.

В практическом отношении представляет интерес исследование динамики ухудшения (деградации) физико-механических свойств материала в процессе первой стадии озонлиза, завершающейся образованием на его поверхности коррозионных трещин.

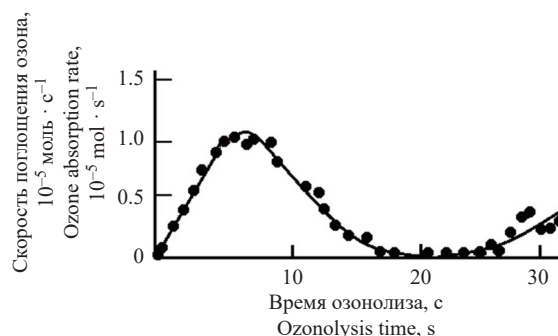


Рис. 5. Типичная временная зависимость скорости озонпоглощения шинных вулканизатов

Fig. 5. Typical time dependence of the ozone absorption rate of tire vulcanizates

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основным параметром, регистрируемым в процессе испытаний вулканизатов на озоностойкость по методу ТОМ, является давление на образец воздуха в нагнетательной камере установки. Озонлиз приводит к уменьшению жесткости образца и его дальнейшей деформации, что регистрируется по уменьшению давления. Типичный вид временной зависимости давления в нагнетательной камере в процессе озонлиза образца представлен на рис. 6 [24]. Момент начала трещинообразования регистрируется методом ТОМ как начало линейного участка на временной зависимости снижения давления в нагнетательной камере установки.

Закрепленный по периметру образец, подвергаемый воздействию сжатого воздуха со стороны нагнетательной камеры, представляет собой упругий элемент, в общем случае нелинейный. Деформация этого элемента может быть охарактеризована величиной прогиба w_0 его центра (вершины купола). При малых значениях прогибов его можно считать линейным упругим элементом — пружиной, обладающей жесткостью k , и к нему можно применить закон Гука

$$P \cdot B = k \cdot w_0, \quad (1)$$

где P — текущее значение давления сжатого воздуха на образец, B — величина эффективной площади образца, зависящая от его диаметра и конструктивных особенностей установки ТОМ, w_0 — прогиб вершины купола образца, нагруженного давлением сжатого воздуха нагнетательной камеры.

На первой стадии озонлиза воздействию озона подвергается тонкий поверхностный слой материала, и уменьшение жесткости образца происходит, по современным представлениям, только за счет ухудшения физико-механических свойств этого слоя. Представим модель образца в виде двух параллельно

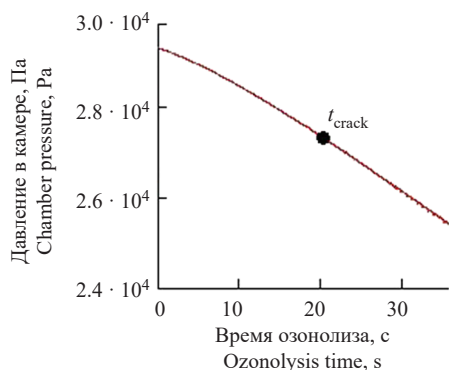


Рис. 6. Временная зависимость давления в нагнетательной камере. t_{crack} — момент начала трещинообразования в образце

Fig. 6. Time dependence of pressure in the injection chamber. t_{crack} is the moment of the onset of crack formation in the sample

соединенных упругих элементов толщинами h_1 и h_2 и жесткостями k_1 и k_2 . Жесткость k_1 уменьшается по мере уменьшения не прореагировавшей с озоном площади, жесткость k_2 уменьшается в процессе озонлиза гораздо медленнее. В момент начала озонлиза материал поверхностного слоя идентичен остальному материалу образца, поэтому соотношение начальных жесткостей поверхностного слоя k_1^0 и остального материала k_2^0 равно отношению их толщин, т.е.

$$k_2^0 = \frac{h - h_1}{h_1} \cdot k_1^0, \quad (2)$$

где h_1 — толщина поверхностного слоя, h — толщина образца.

Поскольку общий периметр в нашей модели предполагается линейно возрастающим во времени (до момента начала слияния кластеров), то общая площадь озонированной поверхности возрастает во времени квадратично, поэтому временной закон уменьшения жесткости поверхностного слоя можно записать в виде

$$k_1(t) = k_1^0 - k't^2,$$

здесь k' характеризует скорость уменьшения жесткости поверхностного слоя образца в процессе озонлиза. Обратная ей величина, таким образом, является объективным критерием озоностойкости материала образца (на первой стадии озонлиза). Общая жесткость образца

$$k_{\text{общ}}(t) = k_1^0 - k't^2 + k_2(t). \quad (3)$$

Здесь $k_2(t)$ учитывает более медленный процесс диффузии озона через поверхностный слой в глубь образца.

Для малых прогибов образцов (менее 0.4 радиуса образца) получена зависимость давления P

в нагнетательной камере от величины максимального прогиба w_0 (в вершине купола деформированного образца) в виде

$$P(t) = \frac{P_0 V_0}{B w_0(t)}, \quad (4)$$

представляющая собой закон Бойля–Мариотта (процесс озонлиза вулканизатов на установке ТОМ является изотермическим). Здесь P_0 и V_0 — давление и объем сжатого воздуха в нагнетательной камере в момент начала озонлиза, B — введенная ранее эффективная площадь образца.

Запишем закон Гука (1) в виде

$$P(t)B = k_{\text{общ}}(t)w_0(t) = [k_1^0 - k't^2 + k_2(t)] \cdot w_0(t). \quad (5)$$

Выразив из (4) прогиб w_0 и подставив в (5), получим временную зависимость изменения давления в нагнетательной камере вследствие уменьшения жесткости образца на временном интервале от начала озонирования до момента образования первых коррозионных трещин

$$P(t) = \sqrt{\frac{k_{\text{общ}}(t)P_0V_0}{B^2}} = \sqrt{\frac{[k_1^0 - k't^2 + k_2(t)]P_0V_0}{B^2}}. \quad (5a)$$

Наилучшее согласие полученного соотношения с экспериментальными результатами на установке ТОМ наблюдается в предположении линейного закона уменьшения жесткости $k_2(t)$, т.е.

$$P(t) = \sqrt{\frac{[k_1^0 - k't^2 + k_2^0 - k''t]P_0V_0}{B^2}}. \quad (6)$$

Отрицательный корень в (6) соответствует отрицательному избыточному давлению в нагнетательной камере. В установке ТОМ этот вариант нагружения образца не используется.

Пренебрегая на первой стадии озонлиза изменением жесткости k'' , перепишем выражение (6) в виде

$$P(t) = \sqrt{\frac{[k_1^0 - k't^2]P_0V_0}{B^2}}. \quad (6a)$$

Соотношение (6a) позволяет рассчитать константу k' из экспериментальных результатов работы установки ТОМ, где определяется момент начала трещинообразования t_{crack} и начальная жесткость образца k_1^0 , которая рассчитывается по формуле (1), исходя из условия, что при $t = 0$ $P = P_0$. Набор экспериментальных результатов представляет собой двумерный массив «время t – давление P » и выражает, в соответствии с формулой (6a), квадратичную зависимость давления на образец от времени на первой стадии озонлиза. Для получения значений k' из этих данных можно воспользоваться любой вычислительной средой, например, MATHCAD.

Кроме того, из экспериментальных результатов можно рассчитать толщину поверхностного слоя, повреждаемого на первой стадии озонирования. Так, для серии использованных в данной работе образцов шинных вулканизатов толщина поверхностного слоя, повреждаемого на первой стадии озонирования, составляла примерно 50 мкм.

На рис. 7 показана взаимосвязь предлагаемого нами коэффициента озоностойкости и стандартного параметра озоностойкости — времени до начала трещинообразования в озонируемом вулканизате.

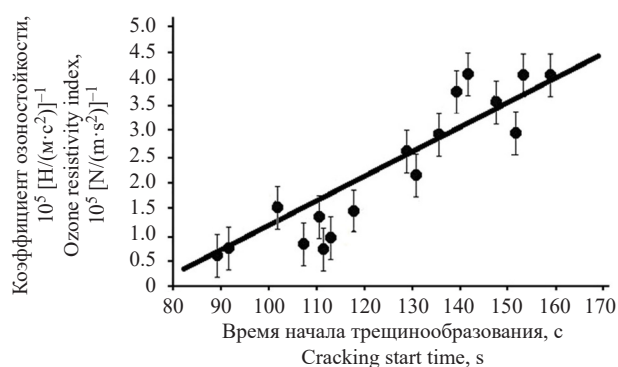


Рис. 7. Взаимосвязь коэффициента озоностойкости и времени до начала трещинообразования в образцах шинного вулканизата

Fig. 7. Relationship between the ozone resistance coefficient and the time before crack formation in tire vulcanizate samples

График построен на результатах статистической обработки экспериментов по озонной коррозии серии из 17 образцов шинного вулканизата. Концентрация озона в озон-воздушной смеси на входе в реакционную камеру во всех экспериментах составляла $12 \text{ мг/л} \pm 10\%$.

Как видно из графика, коэффициент озоностойкости хорошо коррелирует с упомянутым ранее стандартным критерием озоностойкости вулканизатов — временем до образования в образце первой коррозионной трещины, однако лишен субъективной стороны последнего, т.к. стандартный метод использует визуальную регистрацию времени образования коррозионных трещин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Трещинообразование, возникающее на поверхности вулканизатов, находящихся в механически напряженном состоянии в процессе коррозионного воздействия, может рассматриваться в терминах

- перколяционного фазового перехода, близкого по характеру протекания к континуальной перколяции.
- Предложена модель уменьшения механической жесткости в процессе озонирования образца, деформированного односторонним давлением, рассматриваемого как система двух параллельно соединенных упругих элементов, жесткости которых уменьшаются в процессе первой стадии озонирования с существенно различающимися скоростями. Модель находится в хорошем согласии с экспериментальными результатами, получаемыми на установке ТОМ.
 - Предложенный в работе численный показатель сопротивляемости вулканизатов агрессивному воздействию озона — коэффициент озоностойкости — практически линейно связан с общепринятым в настоящее время параметром озоностойкости — временем до начала трещинообразования, однако более точен, т.к. не требует визуального наблюдения за развитием процесса озонирования.

Вклад авторов

С.В. Медников — разработка применения теории перколяции в теоретической модели озонной коррозии вулканизатов, участие в разработке методики машинного моделирования, участие в обсуждении результатов.

П.Д. Кравченя — разработка программы машинного моделирования коррозии вулканизатов, проведение машинного моделирования, участие в обсуждении результатов.

А.С. Пономарев — проведение экспериментальных исследований озоностойкости шинных вулканизатов на установке ТОМ, участие в обсуждении результатов.

О.О. Тужиков — разработка теоретической модели озонной коррозии вулканизатов, участие в разработке методики машинного моделирования, участие в обсуждении результатов.

Authors' contributions

S.V. Mednikov — development of the application of percolation theory in the theoretical model of ozone corrosion of vulcanizates, participation in the development of the methodology for machine modeling, participation in the discussion of results.

P.D. Kravchenya — development of the computer program for modeling vulcanizate corrosion, execution of computer simulations, participation in the discussion of results.

A.S. Ponomarev — conducting experimental studies on the ozone resistance of tire vulcanizates using the TOM setup, participation in the discussion of results.

O.O. Tuzhikov — development of the theoretical model of ozone corrosion of vulcanizates, participation in the development of the methodology for machine modeling, participation in the discussion of results.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. *Озон и его реакции с органическими соединениями*. М.: Наука; 1974, 324 с.
2. Зуев Ю.С., Дегтева Т.Г. *Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях*. М.: Химия; 1986, 264 с.
3. Rakovsky S., Zaikov G. *Kinetics and Mechanism of Ozone Reactions with Organic and Polymeric Compounds in Liquid Phase*. N.Y.: Nova Science Publisher, Inc.; 1998, 345 p.
4. Дик Дж.С. *Технология резины: Рецептуростроение и испытание*: пер. с англ.; под ред. В.А. Шершнева. СПб.: Научные основы и технологии; 2010, 620 с. ISBN 978-5-91703-015-9
5. *Большой справочник резинщика*: в 2 ч.; под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. Ч. 2. *Резины и резинотехнические изделия*. М.: Техинформ; 2012, 641 с. ISBN 978-5-89551-025-4
6. Хорова Е.А., Нагорная М.Н., Третьякова Н.А. Повышение стойкости к термоокислительному и озонному старению резин, работающих в условиях динамического нагружения. *Каучук и резина*. 2024;83(3):140–143.
7. Zheng T., Zheng X., Zhan S., Zhou J., Liao S. Study on the ozone aging mechanism of Natural Rubber. *Polym. Degrad. Stab.* 2021;186(2):109514. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109514>
8. Мамед Гасан-Заде Д.С., Мустафаева Р.Э. Получение и исследование озоностойких резин на основе смеси эластомеров. *Каучук и резина*. 2019;78(2):114–115.
9. Бочкарев Е.С., Ваниев М.А., Буравов Б.А., Губин С.Г., Данг М.Т., Фан Н.Ту., Новаков И.А. Влияние ингредиентов на старение резин под действием озона и атмосферных факторов. *Известия Волгоградского государственного технического университета (Известия ВолГТУ)*. 2022;5(264):7–19. <https://doi.org/10.35211/1990-5297-2022-5-264-7-19>
10. Sieradzki K., Rong L. Fracture Behavior of a Solid with Random Porosity. *Phys. Rev. Lett.* 1987;56:2509–2512. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.429>
11. Морозовский А.Е., Снарский А.А. Перколяционное описание проводимости случайных сеток с широким спектром распределения сопротивлений. *Журнал экспериментальной и теоретической физики (ЖЭТФ)*. 1993;104(6):4059–4072.
12. Чинь В.Х. Модель трещины в механизме динамического фазового перехода и физический смысл функции Качанова. *Физическая мезомеханика*. 2002;5(4):5–8.
13. Халкечев Р.К. Перколяционная мультифрактальная математическая модель разрушения газосодержащего породного массива как основа для прогнозирования внезапного выброса пород и газа. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2015;4:359–363.
14. Валишин А.А., Антонова И.В. Перколяционная модель накопления микродефектов и коллапса зоны вынужденной эластичности перед фронтом трещины разрушения в полимерных и композиционных материалах. *Инженерный журнал: наука и инновации*. 2016;11(59):1–16. <https://doi.org/10.18698/2308-6033-2016-11-1556>
15. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнева В.А. *Химия эластомеров*. М.: Химия; 1981, 376 с.
16. Ikeda Y., Higashitani N., Hijikata K., Kokubo Y., Morita Y., Shibayama M., Osaka N., Suzuki T., Endo H., Kohjiya S. Vulcanization: New focus on a traditional technology by small-angle neutron scattering. *Macromolecules*. 2009;42(7):2741–2748. <https://doi.org/10.1021/ma802730z>
17. Гульд Х., Тобочник Я. *Компьютерное моделирование в физике*: в 2 ч.; пер. с англ. Ч. 2. М.: Мир; 1990, 400 с. ISBN 5-03-001594-9
18. Тарасевич Ю.Ю. *Перколяция: теория, приложения, алгоритмы*. М.: URSS; 2018, 112 с.
19. Watson B.P., Leath P.L. Conductivity in the two-dimensional-site percolation problem. *Phys. Rev. B*. 1975;9:4893–4896. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.9.4893>
20. Last B.J., Thouless D.J. *Percolation Theory and Electrical Conductivity*. *Phys. Rev. Lett.* 1971;27(25):1719–1721. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.27.1719>
21. Медников С.В., Чеботарев М.А., Медников В.С. Перколяционная модель коррозионного процесса. *Вопросы физической метрологии*. 2003;5:54–66. <https://elibrary.ru/iuzzal>
22. Медников С.В., Тужиков О.О., Ольшанский О.В. *Способ определения долговечности конструкционных материалов в агрессивных средах и устройство для его осуществления*: пат. 2320972 РФ. Заявл. 11.11.2005; опубл. 27.03.2008.

REFERENCES

1. Razumovskii S.D., Zaikov G.E. *Ozon i ego reaktsii s organicheskimi soedineniyami (Ozone and its Reactions with Organic Compounds)*. Moscow: Nauka; 1974, 324 p. (In Russ.)
2. Zuev Yu.S., Degteva T.G. *Stoikost' ehlastomerov v ehkspluatatsionnykh usloviyakh (Service Life of Elastomers)*. Moscow: Khimiya; 1986, 264 p. (In Russ.)
3. Rakovsky S., Zaikov G. *Kinetics and Mechanism of Ozone Reactions with Organic and Polymeric Compounds in Liquid Phase*. N.Y.: Nova Science Publisher, Inc.; 1998, 345 p.
4. Dick J.S. *Tekhnologiya reziny: Retsepturostroenie i ispytaniya (Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance)*: transl. from Engl.; V.A. Shershnev (Ed.). St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii; 2010, 620 p. (In Russ.). ISBN 978-5-91703-015-9 [Dick J.S. *Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance*; 2nd ed. Hanser Pub. Inc.; 2009, 567 p.]
5. Reznichenko S.V., Morozova Yu.L. (Eds.). *Bol'shoi spravochnik rezinshchika (Large Handbook of Rubber Worker) in 2 v. V. 2. Reziny i rezinotekhnicheskie izdeliya (Rubbers and Rubber Products)*. Moscow: Tekhninform; 2012, 641 p. (In Russ.). ISBN 978-5-89551-025-4
6. Khorova E.A., Nagornaya M.N., Tretyakova N.A. Increasing resistance to thermal-oxidative and ozone aging of rubbers operating under dynamic loading conditions. *Kauchuk i rezina*. 2024;83(3):140–143 (in Russ.).
7. Zheng T., Zheng X., Zhan S., Zhou J., Liao S. Study on the ozone aging mechanism of Natural Rubber. *Polym. Degrad. Stab.* 2021;186(2):109514. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109514>
8. Mamed Gasan-Zade D.S., Mustafayeva R.E. The preparation and study of ozone-resistant rubbers based on a blend of elastomers. *Kauchuk i rezina*. 2019;78(2):114–115 (in Russ.).
9. Bochkarev E.S., Vaniev M.A., Buravov B.A., Gubin S.G., Dang Minh Thuy, Fan Ngok Tu., Novakov I.A. The effect of rubber blend ingredients on ozone and weather aging of rubber. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta (Izvestiya VolGGTU) = Izvestia VSTU*. 2022;5(264):7–19 (in Russ.). <https://doi.org/10.35211/1990-5297-2022-5-264-7-19>
10. Sieradzki K., Rong L. Fracture Behavior of a Solid with Random Porosity. *Phys. Rev. Lett.* 1987;56:2509–2512. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.429>
11. Morozovskii A.E., Snarskii A.A. Percolation description of the conductivity of random networks with a broad spectrum of the distribution of resistances. *Journal of Experimental and Theoretical Physics (JETP)*. 1993;77(6):959–965. [Original Russian Text: Morozovskii A.E., Snarskii A.A. Percolation description of the conductivity of random networks with a broad spectrum of the distribution of resistances. *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki (ZhETF)*. 1993;104(6):4059–4072 (in Russ).]
12. Chin V.H. Crack model in the mechanism of dynamic phase transition and the physical meaning of the Kachanov function. *Fizicheskaya mezomekhanika = Physical Mesomechanics*. 2002;5(4):5–8 (in Russ.).
13. Khalkechev R.K. Percolated multifractal mathematical model of destruction of the gas-containing rock mass as the basis for forecasting of sudden emission of breeds and gas. *Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten' = Mining Informational and Analytical Bulletin*. 2015;4:359–363 (in Russ.).
14. Valishin A.A., Antonova I.V. Percolation model of micro-defects accumulation and forced elasticity area collapse before the crack fracture front in polymer and composite materials. *Inzhenernyi zhurnal: nauka i innovatsii = Engineering Journal: Science and Innovation*. 2016;11(59):1–16 (in Russ.). <https://doi.org/10.18698/2308-6033-2016-11-1556>
15. Dogadkin B.A., Dontsov A.A., Shershnev V.A. *Khimiya ehlastomerov (Chemistry of Elastomers)*. Moscow: Khimiya; 1981, 376 p. (In Russ.).
16. Ikeda Y., Higashitani N., Hijikata K., Kokubo Y., Morita Y., Shibayama M., Osaka N., Suzuki T., Endo H., Kohjiya S. Vulcanization: New focus on a traditional technology by small-angle neutron scattering. *Macromolecules*. 2009;42(7):2741–2748. <https://doi.org/10.1021/ma802730z>
17. Gould H., Tobochnik J. *Komp'yuternoe modelirovanie v fizike (Computer Modeling in Physics)*: in 2 v.: transl. from Engl. V. 2. Moscow: Mir; 1990, 400 p. (In Russ.). ISBN 5-03-001594-9

23. Тужиков О.О., Ольшанский О.В., Медников С.В., Байерляйн Р., Байерляйн Х. «Том – 3000» – автоматизированный испытательный комплекс для определения озоностойкости резин. *Каучук и резина*. 2009;2:35–38.
24. Медников С.В., Тужиков О.О., Ольшанский О.В. Химическая коррозия эластомерных материалов в условиях плоского напряженного состояния как фазовый переход. *Известия Волгоградского государственного технического университета (Известия ВолГТУ)*. 2017;4(199):66–70. <https://elibrary.ru/ypwjdv>
- [Gould H., Tobochnik J. *An Introduction to Computer Simulation Methods Applications to Physical Systems. Part 2*. Addison-Wesley; 1987, 629 p.]
18. Tarasevich Yu.Yu. *Perkolyatsiya: teoriya, prilozheniya, algoritmy (Percolation: Theory, Applications, Algorithms)*. Moscow: URSS; 2018, 112 p. (In Russ.).
19. Watson B.P., Leath P.L. Conductivity in the two-dimensional-site percolation problem. *Phys. Rev. B*. 1975;9:4893–4896. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.9.4893>
20. Last B.J., Thouless D.J. *Percolation Theory and Electrical Conductivity*. *Phys. Rev. Lett.* 1971;27(25):1719–1721. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.27.1719>
21. Mednikov S.V., Chebotarev M.A., Mednikov V.S. Percolation model of the corrosion process. *Voprosy fizicheskoi metrologii*. 2003;5:54–66 (in Russ). <https://elibrary.ru/iuzzal>
22. Mednikov S.V., Tuzhikov O.O., Olshanskii O.V. *Method for Determining the Durability of Structural Materials in Aggressive Environments and Device for its Implementation*: RF Pat. 2320972. Publ. 27.03.2008 (in Russ.).
23. Tuzhikov O.O., Ol'shanskii O.V., Mednikov S.V., Baierlyain R., Baierlyain KH. “Tom – 3000” – automated test complex for determining the ozone resistance of rubber. *Kauchuk i rezina*. 2009;2:35–38 (in Russ.).
24. Mednikov S.V., Tuzhikov O.O., Ol'shanskii O.V. Chemical corrosion of elastomeric materials under conditions of plane stress state as a phase transition. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta (Izvestiya VolGGTU) = Izvestia VSTU*. 2017;4(199):66–70 (in Russ.). <https://elibrary.ru/ypwjdv>

Об авторах

Медников Станислав Владимирович, к.ф.-м.н., доцент, кафедра физики, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: s_mednikov@vstu.ru. Scopus Author ID 57212473929, SPIN-код РИНЦ 1584-9501, <https://orcid.org/0000-0001-6621-7550>

Кравченя Павел Дмитриевич, к.ф.-м.н., старший преподаватель, кафедра «Электронно-вычислительные машины и системы», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: kpd_@mail.ru. Scopus Author ID 36628612400, SPIN-код РИНЦ 1584-9501, <https://orcid.org/0000-0002-1934-5792>

Пономарев Алексей Сергеевич, заведующий лабораторией, кафедра «Вычислительная техника», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: alpo5404@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-3659-7094>

Тужиков Олег Олегович, д.т.н., доцент, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: cand@vstu.ru. Scopus Author ID 12645529200, SPIN-код РИНЦ 8142-5915, <https://orcid.org/0000-0001-6316-8896>

About the Authors

Stanislav V. Mednikov, Cand. Sci. (Phys.-Math), Associate Professor, Department of Physics, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: s_mednikov@vstu.ru. Scopus Author ID 57212473929, RSCI SPIN-code 1584-9501, <https://orcid.org/0000-0001-6621-7550>

Pavel D. Kravchenya, Cand. Sci. (Phys.-Math), Senior Lecturer, Department of Electronic Computers and Systems, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: kpd_@mail.ru. Scopus Author ID 36628612400, RSCI SPIN-code 1584-9501, <https://orcid.org/0000-0002-1934-5792>

Alexander A. Ponomarev, Head of the Laboratory, Department of Computer Engineering, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: alpo5404@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-3659-7094>

Oleg O. Tuzhikov, Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Head of the Department of General and Inorganic Chemistry, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: tuzhikovoleg@mail.ru. Scopus Author ID 12645529200, RSCI SPIN-code 8142-5915, <https://orcid.org/0000-0001-6316-8896>

Отпечатано в МИРЭА – Российском технологическом университете.

119454, РФ, Москва, пр-т Вернадского, д. 78.

Подписано в печать 29.04.2026.

Формат 60×90/8. Печать цифровая. Уч.-изд. листов 13.75.

Тираж 50 экз. Заказ № 4022.

Printed in MIREA – Russian Technological University.

78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation.

Signed to print on April 29, 2026.

Format 60×90/8. Digital print. C.p.l. 13.75.

50 copies. Order no. 4022.

Подписку на печатную версию журнала

Tonkie khimicheskie tekhnologii = Fine Chemical Technologies
можно оформить через ООО «Агентство «Книга-Сервис»,
www.akc.ru. Подписной индекс: 36924.

Subscription to the

Tonkie Khimicheskie Tekhnologii = Fine Chemical Technologies
printed version can be made through the *Kniga-Servis* Agency,
www.akc.ru. Subscription index: 36924.