

УДК 541.124 : 66.092

## КИНЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДЕСТРУКЦИИ И СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

*Г. Е. Заиков*

Рассмотрены кинетические закономерности и механизм термической, термоокислительной, фотоокислительной и гидролитической деструкции полимеров. Описаны критические явления в процессах термической деструкции поливинилхлорида. Обсуждены вопросы специфики радикальных реакций в твердой фазе.

Библиография — 151 ссылка.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1805
II. Термическая деструкция . . . . .	1806
III. Термоокислительная деструкция . . . . .	1808
IV. Фотоокислительная деструкция . . . . .	1819
V. Гидролитическая деструкция . . . . .	1822

### I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы опубликовано большое число работ по изучению процессов деструкции и стабилизации полимеров. Научная и практическая ценность таких исследований очевидна, поскольку продление срока жизни полимерных изделий равносильно увеличению производства этих изделий. Особенно перспективными с точки зрения изучения механизма старения полимеров и поиска путей стабилизации полимеров являются обобщающие работы Н. М. Эмануэля<sup>1-5</sup>, основанные на применении различных кинетических методов.

Детальное изучение кинетических закономерностей и механизма деструкции полимеров позволяет: 1) разработать теоретически обоснованные количественные экспресс-методы оценки времени «жизни» полимеров и полимерных изделий в условиях их хранения, переработки и эксплуатации; 2) синтезировать эффективные стабилизаторы полимеров и производить оценку их эффективности; 3) увеличивать (или укорачивать)\* срок службы полимерных изделий; 4) оценить влияние различных добавок на стабильность полимеров.

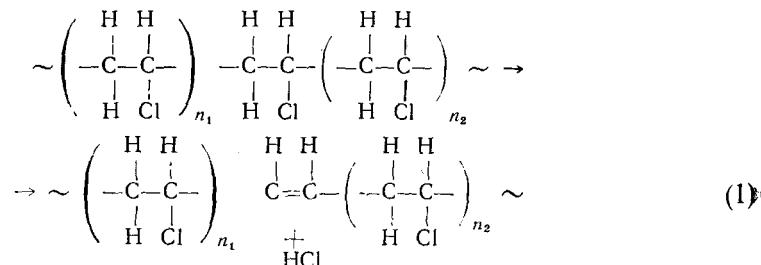
Среди различных видов деструкции полимеров особо важное значение с точки зрения теории и практики имеют термическая, термоокислительная, фотоокислительная и гидролитическая деструкция. В целом деструкция (старение) полимеров представляет собой сложный радикальный, ионный и молекулярный процесс с большим числом последовательных и параллельных реакций.

\* Это важно в случае полимеров одноразового действия (например, упаковочный материал) с точки зрения охраны окружающей среды и регенерации отходов.

## II. ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ

Среди работ, посвященных вопросам термической деструкции полимеров, особое место занимает изучение деструкции поливинилхлорида (ПВХ)<sup>6-9</sup>. Данный полимер широко применяется в различных отраслях промышленности, однако неустойчивость ПВХ к действию тепла затрудняет его переработку и эксплуатацию изделий из него.

При разложении ПВХ выделяется хлористый водород.

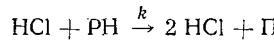


При этом наблюдается окрашивание полимера (за счет образования полисопряженных систем) и изменение его физико-механических свойств. Разложению ПВХ присущи основные черты радикально-цепного процесса (увеличение скорости реакции дегидрохлорирования радикальными инициаторами и торможение ингибиторами радикальных реакций)<sup>9</sup>. Пропорциональность скорости выделения HCl корню квадратному концентрации добавленных инициаторов<sup>9</sup> свидетельствует о том, что гибель активных центров, принимающих участие в образовании HCl, происходит в результате рекомбинации или диспропорционирования<sup>7</sup>. Реакция, инициирующая деструкцию, представляет собой бимолекулярное взаимодействие структур P'Cl, содержащих лабильный атом Cl, с атомами H полимера PH с образованием молекулы HCl и двух макрорадикалов P' и P'':



Необходимо отметить, что, исходя из полученных данных<sup>7-9</sup>, нельзя полностью исключить протекание реакции молекулярного отщепления HCl от молекулы ПВХ (реакция (1)).

В процессе термодеструкции, протекающей в присутствии выделяющегося HCl, наряду с реакциями (1) и (2) идет автокатализическая реакция



где P — продукт реакции (макромолекулы с двойной связью), k — эффективная константа скорости реакции.

Наличие этой реакции обусловливает критические явления при термодеструкции ПВХ<sup>8,9</sup>. В общем случае концентрация HCl определяется не только скоростью его образования, но и скоростью удаления из образца путем диффузии. Поэтому изменение концентрации HCl внутри пленки полимера можно описать с помощью уравнения

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2 c}{dx^2} + W_0 + k c,$$

где  $c(x, t)$  — концентрация HCl в пленке;  $W_0$  — скорость некатализированного образования HCl;  $D$  — коэффициент диффузии HCl в пленке;  $k$  — эффективная константа автокатализа. Отсюда можно рассчитать поток HCl через граничные поверхности пленки ( $x=0$ ,  $x=l$ ), приведен-

ные к единице объема (экспериментально определяемая скорость образования HCl):

$$W_{\text{HCl}} = \frac{2D}{l} \frac{dc}{dx} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8W_0D \left[ e^{\left[ k - \frac{(2n+1)^2\pi^2D}{l^2} \right] t} - 1 \right]}{l^2 \left[ k - \frac{(2n+1)^2\pi^2D}{l^2} \right]} \quad (3)$$

Для тонких пленок  $\left( \text{при } \frac{\pi^2D}{l^2} \gg k, t > \frac{l^2}{\pi^2D} \right)$  уравнение (3) принимает вид

$$W_{\text{HCl}} = \frac{8W_0D}{l^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\frac{(2n+1)^2\pi^2D}{l^2} - k}$$

При увеличении толщины пленки скорость выделения HCl возрастает. При условии  $\frac{\pi^2D}{l^2} = k$  имеет место выражение

$$W_{\text{HCl}} = \frac{8W_0Dt}{l^2},$$

т. е.  $W_{\text{HCl}}$  линейно растет со временем. При  $k > \frac{\pi^2D}{l^2}$  в соответствии с наличием автокатализа должно наблюдаться экспоненциальное возрастание скорости выделения HCl в ходе процесса

$$W_{\text{HCl}} = \frac{8D}{l^2} \frac{W_0 e^{kt}}{k}.$$

Расчет показывает<sup>9</sup>, что при 200°С критическая толщина пленки (соответствующая переходу от стационарного процесса к автоускоренному) равна  $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ см}$ .

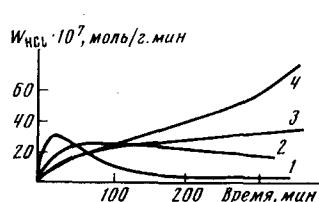


Рис. 1

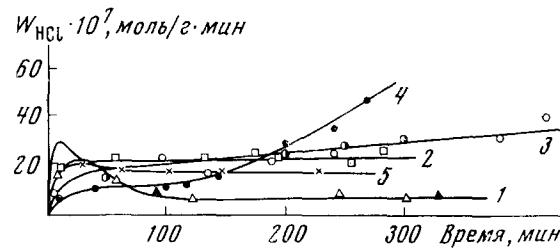


Рис. 2

Рис. 1. Скорость образования HCl (при 200°С), рассчитанная по уравнению (3) для пленок ПВХ толщиной 1—0,6; 2—1,4; 3—1,8; 4— $1,9 \cdot 10^{-2} \text{ см}$

Рис. 2. Скорость образования HCl (при 200°С) для пленок толщиной 1—0,6; 2—1,4; 3—1,8; 4— $1,9 \cdot 10^{-2} \text{ см}$ ; 5 — мелкодисперсного порошка ПВХ

На рис. 1 и 2 приведены кривые, рассчитанные по уравнению (3) при  $D=3,3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{мин}$  и  $k=10,3 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$  и полученные экспериментально (при 200°С). Видно, что ход теоретических кривых согласуется с экспериментом. Изложенные результаты демонстрируют новый тип критических явлений в процессах деструкции, причина которых заключается в конкуренции двух процессов: катализа конечным продуктом реакции и диффузии этого продукта из полимера<sup>6-9</sup>. Как видно из

рис. 1 и 2, автокатализ не имеет места лишь для очень тонких пленок и мелкодисперсных порошков ПВХ. Существование таких критических явлений при термодеструкции ПВХ является причиной невоспроизведимости экспериментальных данных, полученных разными авторами.

Введение стабилизаторов, связывающих HCl (акцепторов), должно привести к увеличению скорости удаления HCl и, следовательно, к увеличению критических размеров образца. В присутствии акцептора A

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2 c}{dx^2} + W_0 + k_{\text{eff}} c,$$

где  $k_{\text{eff}} = k - k_A \cdot [A]$  ( $k_{\text{eff}}$  — эффективная константа автокатализа;  $k_A$  — константа взаимодействия HCl с акцептором;  $[A]$  — концентрация акцептора. При концентрации акцептора  $[A]_{\text{kp}} \geq \frac{k}{k_A}$  деструкция будет протекать в стационарном режиме при любом размере образца.

При учете толщины пленки

$$[A]_{\text{kp}} = \frac{k - \frac{\pi^2}{l^2} D}{k_A},$$

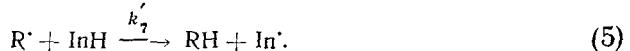
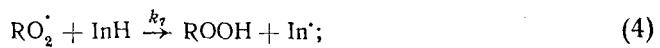
т. е. критическая концентрация акцептора тем меньше, чем меньше толщина пленки. Из этого уравнения можно рассчитать важную количественную характеристику акцепторов HCl —  $k_A$ .

Таким образом, для прогнозирования времени жизни изделий из ПВХ нужно учитывать не только температуру и концентрацию введенного акцептора — стабилизатора, но и критический размер изделия и критическую концентрацию стабилизатора для условий эксплуатации.

### III. ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ

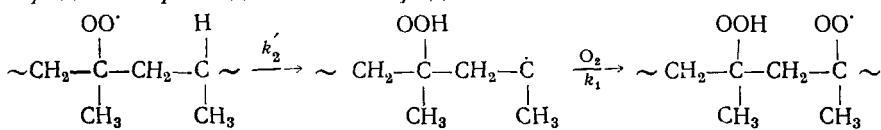
Существенный прогресс в области деструкции и стабилизации полимеров достигнут в последнее время именно на пути кинетических исследований. Окисление полимеров состоит в принципе из тех же элементарных актов, что и окисление низкомолекулярных соединений, поэтому многие особенности окисления полимеров могут быть объяснены общепринятой схемой окисления<sup>10, 11</sup>. Обозначив окисляющееся соединение (например, углеводород) как RH, можно записать следующую схему процесса окисления на начальных стадиях реакции<sup>10</sup> (R'OOR' — инициатор, In H — ингибитор):





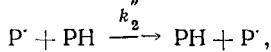
Однако условия для развития цепной реакции в твердом полимере и в жидком органическом соединении сильно различаются. В последнее время при изучении кинетики окисления ряда полимеров (прежде всего карбоцепных) были получены факты, которые не могут быть интерпретированы в рамках обычной классической схемы. Для количественного описания таких процессов в твердой фазе успешно используется<sup>12</sup> эстафетная модель цепного окисления полимеров с двухцентровой цепной реакцией при эстафетном механизме перемещения свободной валентности и гибели свободных радикалов при их встрече. В соответствии с этой моделью при окислении полимера РН образуются одиночные гидроперекиси РООН и перекиси соседние (РООН)<sub>2</sub>, причем вторые расходятся на радикалы значительно быстрее<sup>13</sup>.

Образование соседних гидроперекисных групп идет тогда, когда перекисный радикал атакует  $\beta$ -С-Н-связь, а образовавшийся алкильный радикал присоединяет кислород



Соотношение выходов (РООН) и (РООН)<sub>2</sub> зависит от давления кислорода.

Важную роль в механизме твердофазного окисления полимеров выполняет реакция продолжения цепей, идущая при участии алкильных радикалов\*,



способствующая перемещению свободной валентности по образцу.

Вследствие малой скорости диффузии кислорода и его сравнительно низкой растворимости в полимере<sup>16-20</sup> превращение алкильных макрорадикалов в перекисные происходит медленно и в полимере отношение [Р']:[РО<sub>2</sub>'] достаточно велико, что очень важно для решения проблемы стабилизации. В окисляющемся полимере ингибиторы (фенолы, амины, антрацен) обрывают цепи не только по реакции с перекисными, но и по реакции с алкильными радикалами<sup>21-23</sup>. По этой причине ингибиторы, реагирующие в основном с алкильными радикалами (иминоксильные радикалы, антрацен или бензохинон), тормозят окисление полимера гораздо эффективнее, чем окисление углеводородов<sup>23, 24</sup>. В работе<sup>25</sup> было показано, что если при окислении полимера в растворе обрыв цепей происходит только по реакции<sup>4</sup>, то в твердом полимере важную роль играет реакция (5).

Таким образом, свободная валентность в твердом окисляющемся полимере перемещается эстафетно за счет двух элементарных актов:



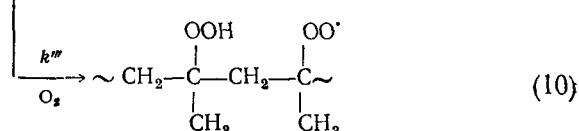
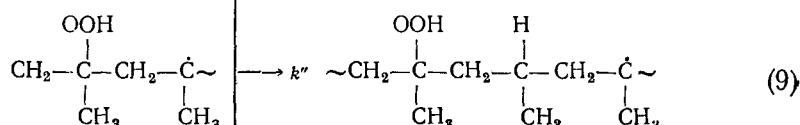
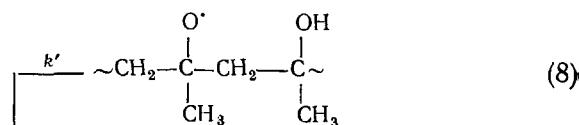
За время между двумя этими актами свободная валентность смещается на расстояние  $d$  вследствие теплового движения сегментов макромоле-

\* Роль таких реакций была показана ранее на примере соокисления низкомолекулярных органических веществ<sup>14, 15</sup>.

кул<sup>12</sup>. Чем больше подвижность сегментов, тем выше скорость перемещения активного центра; последняя определяется также скоростью химических реакций (6) и (7). Гибель двух активных центров происходит тогда, когда они попадают в объем, равный  $\frac{4}{3} \pi d^3$ , где они могут встретиться за счет тепловой подвижности сегментов и прореагировать друг с другом, причем скорость рекомбинации тем больше, чем выше концентрация активных частиц, интенсивнее подвижность сегментов макромолекулы и быстрее перемещение активных центров по образцу полимера<sup>12</sup>. Встречу двух активных центров в окисляющем полимере нельзя рассматривать как встречу независимых частиц;  $k_4$ ,  $k_5$  и  $k_6$  зависят от условий реакций (от давления кислорода, структуры полимера, растворимости  $O_2$  и других факторов, определяющих состав радикалов).

Эстафетный механизм перемещения свободной валентности в полимере преобладает тогда, когда диффузия свободных радикалов идет медленно. В растворе, расплаве и набухшем полимере, где диффузия макромолекул и их сегментов облегчена, диффузионный механизм может оказаться более эффективным способом перемещения свободной валентности<sup>26-30</sup>.

Вполне вероятно, что кроме «прямой» эстафеты, приводящей к образованию блока гидроперекисных групп на полимерной цепи, радикалы  $P'$  или  $PO_2'$  могут атаковать только что образовавшиеся гидроперекисные группы<sup>31, 32</sup>. В пользу такого механизма (продолжение цепи за счет разрушения значительной части гидроперекисных групп непосредственно после их образования) говорят данные, полученные при окислении изотактического полипропилена<sup>31</sup>: низкий выход устойчивых гидроперекисей (20%—40% от скорости поглощения кислорода, 130°C), небольшая длина сохранившихся блоков гидроперекиси, образование низкомолекулярных продуктов деструкции уже на самых первых этапах процесса, пропорциональность скорости образования низкомолекулярных продуктов не концентрации гидроперекиси, а концентрации свободных радикалов. Кроме того<sup>33</sup>, константа скорости взаимодействия радикалов  $P'$  и  $PO_2'$  с гидроперекисью значительно больше констант скоростей взаимодействия этих радикалов с  $P-H$ . Таким образом, после отрыва радикалом  $PO_2'$  атома водорода от соседнего звена макромолекулы\* рядом с вновь образовавшейся гидроперекисной группой оказывается свободная валентность, которая может атаковать группу  $OOH$ , следующее звено своей или соседней макромолекулы, или присоединить кислород, образуя новый радикал  $PO_2'$ <sup>35-36</sup>.



\* Макрорадикалы  $PO_2'$ , образующиеся при окислении полимера, реагируют в основном с соседним звеном своей макромолекулы<sup>32, 34</sup>.

Первый путь приводит к гибели только что образовавшейся гидроперекиси, а второй и третий — к удалению от нее реакционного центра и стабилизации этой группы, причем выход стабилизированной гидроперекиси равен <sup>35</sup>:

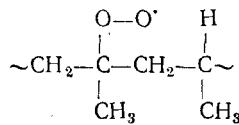
$$\alpha = \frac{k'' + k''' [O_3]}{k' + k'' + k''' [O_2]}, \text{ или}$$

$$\frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{k'}{k''' ([O_2] + k''/k''' )}.$$

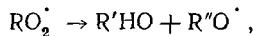
Из этих уравнений видно, что  $\alpha$  должно зависеть от давления кислорода. Последняя формула позволяет определить отношение скоростей второго и третьего путей  $k''/k'''$ .

В результате первого пути реакции внутри гидроперекисного блока появляются гидроксильные и карбоксильные группы как в  $\alpha$ - так и в  $\beta$ -положении к третичным и вторичным группам  $-\text{O}H$ . Этот путь приводит к разрыву цепи. Второй путь приводит к нарушению регулярности в расположении групп  $-\text{O}H$ . Поскольку отношение между суммой скоростей реакции (8) и (9) и скоростью реакции (10) зависит от концентрации  $O_2$  в полимере, состав блока и свойства гидроперекисей полимера зависят от давления кислорода. Учет всех трех путей превращения радикала  $\text{PO}_2^{\cdot}$  позволяет объяснить многие экспериментальные закономерности, полученные при окислении полиолефинов <sup>31-35</sup>.

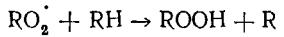
Образование низкомолекулярных продуктов может иметь место и непосредственно при распаде одиночного радикала



Как известно, при окислении низкомолекулярных органических соединений <sup>10, 11, 37</sup> состав продуктов реакции определяется конкуренцией двух реакций продолжения цепей: мономолекулярной реакции изомеризации и распада перекисных радикалов (с образованием большого числа различных продуктов с разрывом исходного углеродного скелета)

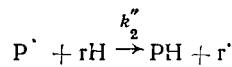


и бимолекулярной реакции



с образованием одного первичного продукта — гидроперекиси. Энергия активации мономолекулярных реакций  $\sim 20$  ккал/моль, а энергия бимолекулярной реакции  $\sim 10$  ккал/моль. Следовательно, с повышением температуры доля мономолекулярных реакций (с образованием низкомолекулярных продуктов деструкции) будет возрастать, при понижении температуры — уменьшаться. Как правило, при  $t < 100^{\circ}\text{C}$  при окислении низкомолекулярных соединений вклад мономолекулярных реакций пренебрежимо мал. Однако соотношение двух путей определяется не только температурой, но также и частотой столкновений, необходимых для протекания бимолекулярного процесса. Не исключено, что именно это определяет существенно больший вклад в процессе твердофазного окисления полимеров мономолекулярных реакций, приводящих к образованию низкомолекулярных продуктов реакции.

Все перечисленные выше условия намечают те границы, в которых эстафетный механизм перемещения свободной валентности играет определяющую роль в окислении полимеров. По мере накопления низкомолекулярных продуктов роль эстафетного механизма должна понижаться, миграция свободной валентности будет осуществляться в основном за счет участия продуктов реакции, обладающих достаточной подвижностью в полимерной матрице<sup>38</sup>. Обозначим низкомолекулярные продукты деструкции  $rH$ , тогда перемещение свободной валентности можно представить как



Образующийся низкомолекулярный радикал  $r^\cdot$  (алкильный или, в присутствии  $O_2$ , перекисный) за время жизни  $\tau$  перемещается на расстояние

$$\lambda = \sqrt{6D_0\tau}$$

При температурах выше  $100^\circ$  значение коэффициента диффузии  $D_0$  для  $rH$  и  $r^\cdot$  лежит в пределах  $10^{-6} - 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$ . Следовательно, величина  $\lambda$  может достигать нескольких микрон<sup>38-40</sup>. Гибель радикала  $r^\cdot$  по реакции



равносильна тому, что макрорадикал  $P^\cdot$  «скакком» переместился на расстояние  $\lambda = \sqrt{6D_0\tau}$ ; частота таких скачков равна  $v = k_2''[rH]$ <sup>34</sup>.

Коэффициент химической диффузии радикала  $P^\cdot$  равен

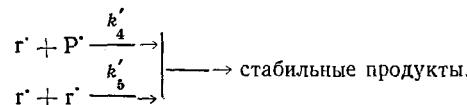
$$D_1 = D_0 k_2'' [rH] \tau.$$

Полагая, что  $r^\cdot$  исчезает исключительно по реакции (11), получаем  $\tau = 1/k_3''[rH]$ .

Тогда  $D_1 = D_0 k_2''[rH]/k_3''[PH]$ .

При  $D_0 \approx 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ ,  $[rH] \approx 0.6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}$ ,  $k_2''/k_3'' \approx 1 - 100^*$   $D_1 \approx 10^{-8} - 10^{-10} \text{ см}^2/\text{сек}$ . Такая скорость перемещения свободной валентности обеспечивает продолжение цепи окисления в твердом полимере, поскольку для многих случаев<sup>38</sup> скорость перемещения свободной валентности по эстафетному механизму намного порядков ниже.

Рекомбинация радикалов также может быть обусловлена участием в этом процессе низкомолекулярных продуктов деструкции<sup>38-41</sup>



При условии, что  $k_4' \approx k_5'$

$$-\frac{d[P^\cdot]}{dt} = 2k_4' \frac{k_2''[rH]}{k_3''[PH] + k_4'[P^\cdot]} [P^\cdot]^2.$$

При условии, что  $k_4'[P^\cdot] \ll k_3''[PH]$

$$-\frac{d[P^\cdot]}{dt} = 8\pi d_1 D_0 \frac{k_2''[rH]}{k_3''[PH]} [P^\cdot]^2,$$

где  $d_1$  — сумма радиусов сталкивающихся частиц. Подставляя в это уравнение значения параметров  $d_1 \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ;  $D_0 \approx 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ ;

\* Реальность этих допущений обоснована в<sup>38</sup>.

$k_2''/k_3'' \approx 200$ ;  $[RH] = 5 \cdot 10^{-6}$  и  $[PH] = 2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/см<sup>3</sup>, получаем <sup>38</sup> значение константы скорости обрыва цепей, равное  $3,5 \cdot 10^9$  см<sup>3</sup>/моль·сек., (что соответствует экспериментальным данным  $9 \cdot 10^9$ ).

Твердый кристаллический полимер обладает еще одной важной особенностью — сложной надмолекулярной структурой, т. е. состоит из чередующихся областей, которые различаются по степени упорядоченности полимерной цепи. Полимерный образец в общем следует рассматривать состоящим из различных микрообластей с разной реакционной способностью. Относительное расположение и размеры таких областей, а также удельные объемы различных компонентов структуры зависят от многих факторов. Стабильность полимеров в значительной степени связана со степенью упорядоченности полимерных цепей в твердом полимере <sup>19, 31, 42-44</sup>.

Скорость взаимодействия некоторого газообразного вещества А с полимером складывается из скоростей реакций в отдельных компонентах структуры и равна  $W_a = \sum_j \rho_j W_{aj}$ , где  $\rho_j$  — удельный объем  $j$ -го компонента структуры, а  $W_{aj}$  — скорость реакции в этом компоненте. В случае реакции второго порядка

$$W_{aj} = k_{aj} c_j [A]_j = k_{aj} c_j \gamma_{aj}^{-1} p_a,$$

где  $k_{aj}$  — константа скорости,  $c_j$  — концентрация полимера,  $\gamma_{aj}$  — коэффициент растворимости вещества А (все для  $j$ -того компонента);  $p_a$  — парциальное давление А вне полимера ( $p_a = \gamma_{aj} [A]_j$ ).

При протекании цепной реакции в отдельном элементе структуры процесс осложняется миграцией активных центров через границу этого элемента.

Окисление, как правило, не затрагивает кристаллические области полимера <sup>43</sup>; в областях с неискаженной кристаллической решеткой растворимость кислорода низка <sup>16, 18</sup>, а реакционная способность макромолекул в этих участках понижена, поскольку кристаллическая решетка препятствует образованию оптимальной конфигурации активированного комплекса <sup>45</sup>.

На примере окисления полипропилена показано, что на разных стадиях процесса мелкосферолитные образцы окисляются быстрее крупносферолитных. При этом в мелкосферолитном полимере реакция, по-видимому, локализуется в основном в межсферолитном веществе. В крупносферолитном полимере, где доля такого вещества незначительна, процесс протекает преимущественно в межфибриллярных участках внутри сферолита. При глубоком окислении, когда основным путем гибели радикалов является квадратичный обрыв <sup>\*</sup>, выход радикалов из аморфных слоев в кристаллическое вещество играет второстепенную роль и различие в скоростях окисления образцов с одинаковой «кристалличностью» становится незначительным.

Наблюдаемое различие в скоростях окисления образцов с разной надмолекулярной структурой проявляется тем сильнее, чем ниже температура реакции, и исчезает при температуре плавления. Наличие неоднородностей в полимере, а также различная растворимость ингибиторов в областях полимера с разной степенью организованности <sup>16-19</sup> требует специального изучения неравномерно-ингибиционных полиме-

\* На ранних стадиях (при низкой скорости инициирования радикалов), когда концентрация радикалов мала, гибель идет линейно — путем миграции свободной валентности в кристаллическую фазу. В мелкосферолитном полимере размеры кристаллитов недостаточны для того, чтобы попавшие в них радикалы не смогли реагировать с кислородом.

ров<sup>46-50</sup>. Такие случаи действительно реальны, так как ингибитор может быть распределен по образцу неравномерно за счет недостатков технологии приготовления образца.

Если в начальный момент времени ингибитор в какой-то части образца отсутствует и нет диффузии ингибитора и активных центров деструкции, то в этой части образца, независимо от ее величины, должна протекать самоускоряющаяся реакция. Диффузия же ингибитора внутрь неингибированной области (а активных центров — наружу) может привести либо к затуханию реакции, либо к тому, что самоускоряющаяся реакция постепенно распространится на весь образец. Следовательно, в общем случае при неравномерном начальном распределении ингибитора в окисляющемся образце необходимо учитывать диффузию ингибитора и активного центра. На рис. 3 приведено рассчитанное теоретически распределение концентраций ингибитора  $[InH]$  и активного центра  $[L]$  по одномерному образцу в различные промежутки времени. Вначале в обоих случаях  $a$  и  $b$  на первоначально неингибированном участке возрастают как  $[InH]$ , так и  $[L]$ . Однако затем проявляется разница: если размер неингибированной части  $Z$  меньше некоторой предельной величины  $Z_{kp}$ , — реакция затухает, если  $Z > Z_{kp}$  — образуется фронт и реакция распространяется на весь образец. Величина  $Z_{kp}$  зависит от концентрации ингибитора в образце  $[InH]_{p1,0}$  и от отношения коэффициентов диффузии  $InH$  и  $L$ . В работах<sup>47, 48</sup> оба рассмотренных случая осуществлены на практике (рис. 4). На рис. 5 приведена зависимость периода индукции окисления полипропилена от концентрации диамина при равномерном и неравномерном распределении его в полимере. Переход на кривой (1) соответствует критической концентрации ингибитора, необходимой для остановки процесса<sup>50</sup>. В случае неравномерного ингибирования (кривая 2) переход на кривой соответствует концентрации, при которой критический размер неингибированной части полимера равен фактическому размеру наибольшего из центральных участков частиц порошка, лишенных ингибитора.

Исследование процессов окисления полимеров при низких температурах представляет большой интерес для хранения и эксплуатации изделий. Переработка полимеров проводится при высоких температурах (расплав). В этих условиях исчезают специфические закономерности, свойственные низкотемпературному твердофазному окислению<sup>12, 30-32, 51</sup>, и появляются новые проблемы, связанные с механизмом высокотемпературного окисления<sup>51-53</sup>. Несмотря на предосторожности, применяемые в технике (например, переработка в атмосфере инертного газа), полимер меняет свои свойства в процессе переработки, так как идут процессы деструкции или сшивки полимерных цепей.

Одним из наиболее чувствительных методов, регистрирующих деструкцию и сшивку макромолекул, является анализ функции молекулярно-массового распределения ММР<sup>29, 53-56</sup>. Например, анализ функции ММР полиэтилена высокой плотности среднего давления<sup>29</sup> показал (рис. 6), что в ходе многократной экструзии (воздействие высоких температур и сдвиговых напряжений) в полимере происходят существенные изменения молекулярного веса. После первой переработки кривая ММР исходного полимера, обладающего сравнительно большой шириной распределения (кривая 1), сужается и сдвигается в область больших молекулярных весов (кривая 2). Последующие переработки способствуют обратному процессу (кривые 3 и 4); их результатом является протекание деструктивных процессов, приводящих к понижению молекулярного веса. При отсутствии механического воздействия на полимер (только термоокисление) происходит лишь деструкция полимера (кривая 5).

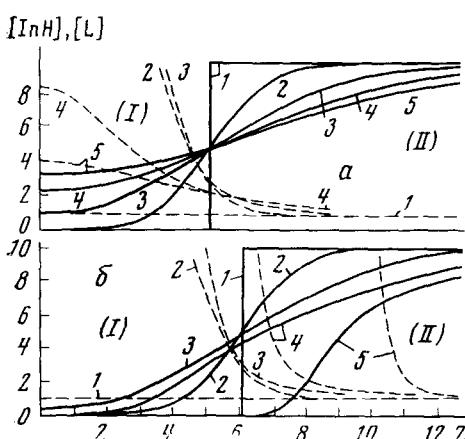


Рис. 3

Рис. 3. Распределение относительных концентраций ингибитора  $[InH]$  (сплошные линии) и активного центра  $[L]$  (пунктир) по одномерному образцу. I — первоначально неингибиранная часть образца, II — первоначально ингибиранная часть образца; а) (I) меньше, б) (I) больше.  $Z$  — размер образца. Начальная концентрация в неингибиранной части  $[InH] = 0$ , начальная концентрация в ингибиранной части  $[InH]_{II,0} = 10$ . Время окисления  $\tau$  в случае а: 1—0; 2—1; 3—5; 4—10; 5—15; относительных единиц времени в случае б: 1—0; 2—1; 3—5; 4—12,5; 5—17,5

Рис. 4. Распределение реальных концентраций ингибитора  $InH$  2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенола) в окисляющемся атактическом полипропилене на воздухе при  $190^\circ C$ . Размеры первоначально неингибиранной части а) 0,8 см, б) 2 см. Начальная концентрация ингибитора в ингибиранной части  $[InH]_{II,0} = 0,04$  моль/кг, время окисления: 1—0; 2—150; 3—300 мин;  $Z$  — размер образца

Рис. 5. Зависимость периода индукции окисления изотактического полипропилена  $\tau$  от концентрации  $[InH]$  ингибитора диметил-бис-(парафениламинофенокси) силана ( $C=1$ ) при равномерном (1) и неравномерном (2) распределении ингибитора в образце. Условия реакции:  $200^\circ C$ , кислород,  $p=300$  мм рт. ст., размер частиц полимера — 0,03 мм. Ингибитор наносится на поверхность шариков (неравномерное распределение), а затем шарики прогреваются в вакууме при  $100^\circ C$ , что приводит к равномерному распределению

Скорее всего <sup>29</sup> процессы деструкции связаны с термоокислением, а причиной процессов сшивки является механическое воздействие.

Другим эффективным методом изучения процессов старения является метод парамагнитного зонда <sup>57-67</sup>. Достоинствами метода являются его высокая информативность, простота и большая производительность. Сущность его заключается в измерении спектров ЭПР стабильных радикалов, введенных в полимер, и расчете соответствующих параметров. Вид спектра ЭПР отражает особенности структуры полимерной матрицы <sup>57</sup>.

При использовании метода следует иметь в виду следующее <sup>57</sup>.

Во-первых, вращательная и поступательная подвижность стабильных радикалов, введенных в полимеры, отражает интенсивность молекуляр-

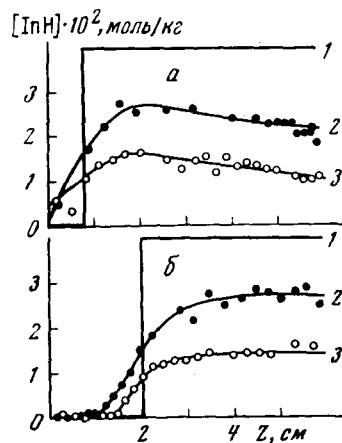


Рис. 4

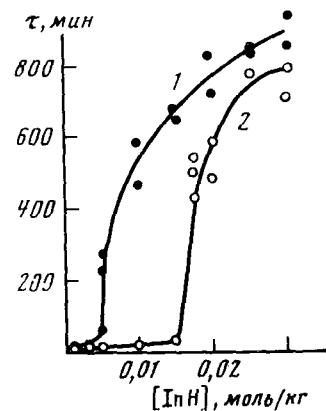


Рис. 5

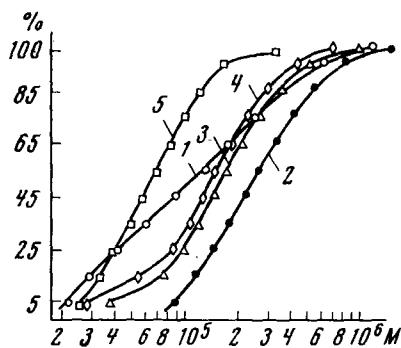


Рис. 6

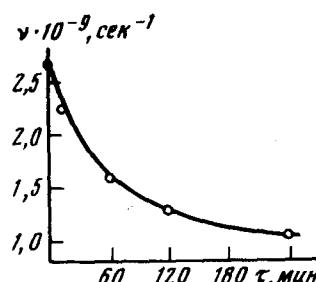


Рис. 7

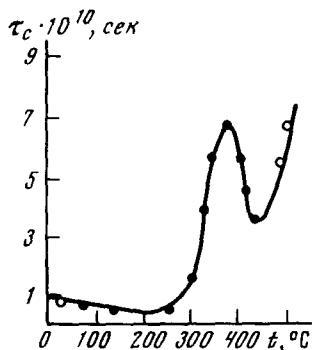


Рис. 8

Рис. 6. Зависимость функции ММР от числа переработок. 1 — исходный полиэтилен среднего давления; 2 — полимер после первой переработки; 3 — после второй переработки; 4 — после третьей переработки; 5 — после термоокисления.  $M$  — молекулярная масса

Рис. 7. Зависимость частоты вращения  $\nu$  радикала-зонда от времени окисления полипропилена при  $130^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 400$  мм рт. ст.

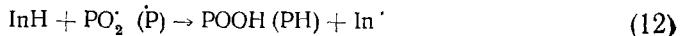
Рис. 8. Зависимость времени корреляции зонда  $\tau_c$  от предельной температуры разогрева метилвинилсилоксанового каучука ( $\tau_c = 1/\nu$ )

ных движений полимерной матрицы. При деструкции меняется молекулярная подвижность сегментов полимерных цепей и это проявляется в изменении частоты вращения радикала-зонда. Например (рис. 7), уменьшение частоты вращения в процессе термоокислительной деструкции соответствует уменьшению движений сегментов в аморфной фазе полимера. В этом случае в процессе окисления происходит сшивка. Более сложный случай представлен на рис. 8, когда с увеличением температуры реакции соотношение вклада процессов деструкции и сшивки меняется несколько раз.

Во-вторых, стабильные радикалы моделируют поведение низкомолекулярных веществ в полимере (инициаторов, ингибиторов и т. д.), их вращательную и поступательную подвижность, участки их локализации и локальные концентрации, что важно для расчета элементарных констант реакций макромолекул с низкомолекулярными веществами.

Информация, полученная при изучении кинетики и механизма термоокислительной деструкции полимеров, используется<sup>21-23</sup> при подборе наиболее эффективных антиоксидантов, среди которых, как и прежде, значительный интерес представляют производные фенолов и аминов. Наиболее эффективные стабилизаторы должны иметь ряд признаков. Среди них следует назвать следующие.

1. Высокие значения констант скоростей взаимодействия стабилизаторов с радикалами (прежде всего перекисными и алкильными<sup>10</sup>).



2. Низкая активность радикала  $In^{\cdot}$ , образующегося при взаимодействии  $InH$  с  $P^{\cdot}$  или  $PO_2^{\cdot}$ <sup>10</sup>.

3. Желательно, чтобы продукты реакции были эффективными стабилизаторами<sup>21-23</sup>.

4. Молекула стабилизатора должна иметь несколько функциональных групп<sup>21-23, 68</sup>.

В последнее время синтезированы новые высокоэффективные антиоксиданты (для полиолефинов, полиоксиметилен, полистирола, полихлоридов, синтетических каучуков, эфиров целлюлозы, поливинилхлорида и других полимеров) — стабилизаторы серии С<sup>69-72</sup> (стабилизатор С-1 — диметил-дипара-фениламинофеноксисилан).

Одной из важных проблем является также защита полимеров от действия озона. Кинетические методы исследования<sup>73</sup> позволили установить наличие корреляционных зависимостей между скоростью реакции озона с исследуемым антиозонантом в модельных условиях и эффективностью антиозонанта в резинах (рис. 9).

$$\lg \frac{\tau_A}{\tau_K} = N + M \frac{k_A}{k_K},$$

где  $N$  и  $M$  — константы,  $\tau_A$  — период индукции озонирования резины с антиозонантом  $A$ ,  $\tau_K$  — то же для контрольного соединения (модельный олефин),  $k_A$  — константа скорости взаимодействия  $A$  с озоном,  $k_K$  — то же для контрольного соединения. Полученная зависимость не только существенно упрощает и ускоряет испытания новых веществ — потенциальных озонантов (поскольку время, необходимое для измерения констант скоростей реакции озона с веществами невелико); она полезна и для направленного синтеза новых антиозонантов.

Эффективность обычных стабилизаторов (амины, фенолы, фосфор и серосодержащие соединения) в полимерах независимо от механизма их действия понижается с увеличением температуры реакции; при 270—300°C они полностью теряют свою активность<sup>74, 75</sup>. Это связано с тем, что образующиеся по реакции (4) и (5) радикалы  $In^{\cdot}$  при высоких температурах становятся активными и способны продолжать цепи; ингибитор при высоких температурах сам легко окисляется; связь  $In$  —  $H$  слабая, поэтому при высоких температурах ингибитор становится инициатором, давая свободные радикалы.

При температурах выше 300° в качестве стабилизаторов термоокислительной деструкции эффективны мелкодисперсные металлы ( $M$ ), генерируемые при разложении их солей с органическими анионами (например, оксалатов) в полимерных композициях в процессе эксплуатации полимерных изделий<sup>76-79</sup>. Скорость взаимодействия таких металлов с кислородом значительно больше, чем скорость взаимодействия кислорода с полимером и радикалами, образующимися при деструкции полимеров:

$$W_{M+O_2} \gg W_{PH+O_2}, W_{P^{\cdot}+O_2}.$$

Таким образом, кислород практически не участвует в реакциях инициирования и продолжения цепи, а весь поглощается по реакции с металлом.

Время жизни полимера  $\tau_n$  зависит от толщины образца  $l$  и растворимости кислорода в полимере  $\sigma_x$

$$\tau_n = K \frac{l^2 [M]}{D\sigma_x},$$

где  $K$  — константа, определяемая стехиометрией процесса,  $D$  — коэффи-

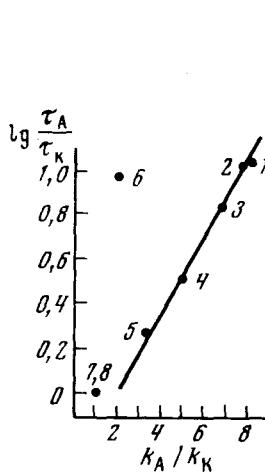


Рис. 9

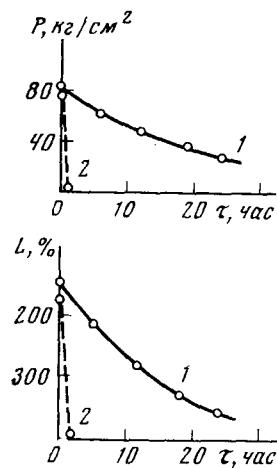


Рис. 10

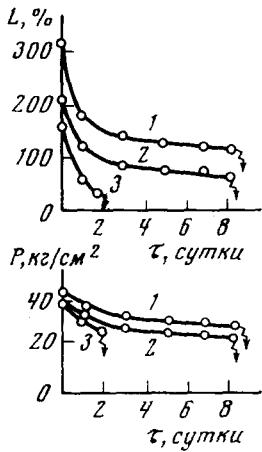


Рис. 11

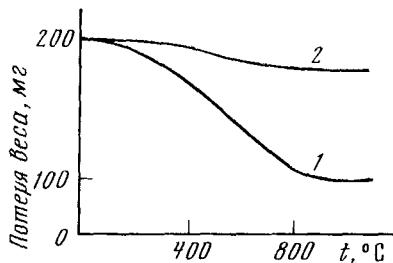


Рис. 12

Рис. 9. Зависимость  $\lg \tau_A/\tau_K$  от  $k_A/k_K$ . 1 —  $N,N'$ -диоктил-*n*-фенилендиамин; 2 —  $N,N'$ -дизопентил-фенилендиамин; 3 —  $N$ -фенил- $N'$ -изопропил-*n*-фенилендиамин; 4 —  $N,N'$ -ди- $\alpha$ -метилбензил-*n*-фенилендиамин; 5 —  $N$ - $\alpha$ -метилбензилназидин; 6 —  $N$ -бутил- $N,N'$ -дигидрооктадиеноат; 7 — 2,2-тио-бис-(6-трет-бутил-4-метилфенол); 8 — метилолеат

Рис. 10. Изменение прочности  $P$  и относительного удлинения  $L$  при разрыве резины на основе СКТВ-2 при старении на воздухе ( $350^\circ\text{C}$ ). 1 — стабилизированный образец (стабилизатор — мелкодисперсная медь), 2 — контрольный образец, стабилизированный  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Рис. 11. Изменение прочности  $P$  относительного удлинения  $L$  при разрыве резины на основе силиконового каучука при старении на воздухе ( $350^\circ\text{C}$ ). 1, 2 — образцы, стабилизированные мелкодисперсной медью и железом; 3 — стандартный образец, стабилизированный  $\text{TiO}_2$ ; стрелками показано начало резкого разрушения полимера; стрелки на кривых 1 и 2 соответствуют израсходованию стабилизатора

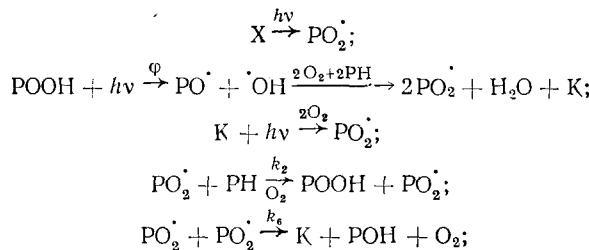
Рис. 12. Термогравиметрические кривые карбонизированного волокна. 1 — нестабилизированный образец; 2 — образец, стабилизированный мелкодисперсной медью.

циент диффузии  $O_2$ . Из данных рис. 10 и 11 видно, что образцы, стабилизированные мелкодисперсными металлами, сохраняют свои свойства в несколько раз дольше. Данный метод стабилизации пригоден не только для полиорганосилоксанов, но в принципе для любых полимеров, для которых в условиях работы полимерных изделий выполняется соотношение  $W_{m+o_2} > W_{ph+o_2}$  (рис. 12).

#### IV. ФОТООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ

Фотоокисление полимеров представляет собой сложную совокупность физических и химических процессов, протекающих в полимере под действием света<sup>80-97</sup>. Крайне важно уметь рассчитать величину абсолютной скорости фотоокисления твердого полимера, поскольку это позволит прогнозировать время жизни полимерных изделий. Впервые это удалось сделать на примере фотоокисления полипропилена<sup>80-82</sup>. Анализ всех возможных реакций фотоокисления полипропилена показал, что этот процесс представляет собой цепную реакцию с вырожденным разветвлением на гидроперекиси и с квадратичным обрывом цепи.

Схема процесса окисления может быть записана в виде:



где  $X$  — примеси к полимеру РН,  $\varphi$  — квантовый выход фотохимической реакции,  $K$  — кетон.

Схема приводит к следующему выражению для концентрации карбонильных соединений, образующихся в ходе фотоокисления:

$$\frac{[K]}{[POOH]_{\infty}} = at - 2(3 - e^{-\frac{at}{4}})(1 - e^{-\frac{at}{4}}),$$

где

$$\alpha = \int I \varepsilon d\lambda, \quad [POOH]_{\infty} = \frac{4k_2^2 [PH]^2}{\alpha k_6}$$

Расчет\* проводился по данным об интенсивности  $I$ , коэффициенте поглощения  $\varepsilon$  и спектральном распределении источника света, о спектре поглощения и квантовом выходе фотораспада гидроперекиси; величины  $k_2/\sqrt{k_6}$  были взяты из работ по темновому инициированному окислению полимера. Данные рис. 13 показывают хорошее совпадение между расчетом и экспериментом, что подтверждает надежность предложенной схемы. Такое совпадение открывает возможность использования полипропилена как модельного полимера в исследовании механизма действия светостабилизаторов.

\* При расчетах использовались обычные уравнения гомогенной химической кинетики, поскольку фотоокисление полипропилена исследовалось при температурах выше температуры стеклования ( $T_{ст.}$ ). Если же процессы идут при  $t < T_{ст.}$ , то в реакциях в полимере возникают кинетические особенности: торможение химического превращения по ходу процесса и явление кинетической остановки реакции<sup>80</sup>.

Свет, действуя на полимер, вызывает обычно сразу несколько химических процессов, идущих с разными скоростями. Для определения вклада каждой из этих реакций крайне важно знать квантовые выходы остальных процессов, протекающих при облучении в полимере<sup>83-85, 90-92</sup>. Для полиметилметакрилата (ПММА), поглощение которого связано со сложноэфирными группами, основным фотохимическим процессом, протекающим с квантовым выходом, близким к 1<sup>88, 91, 92</sup>, оказалось разру-

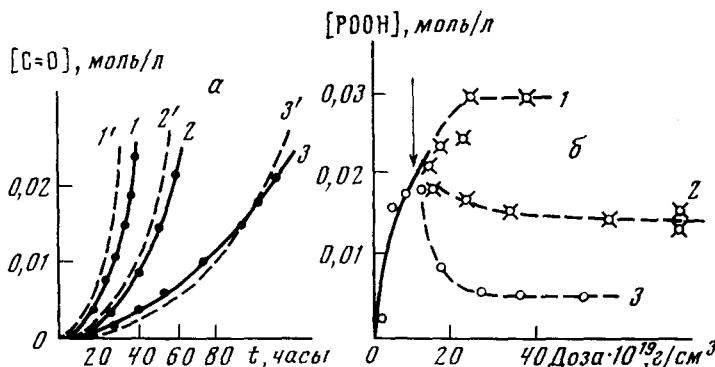
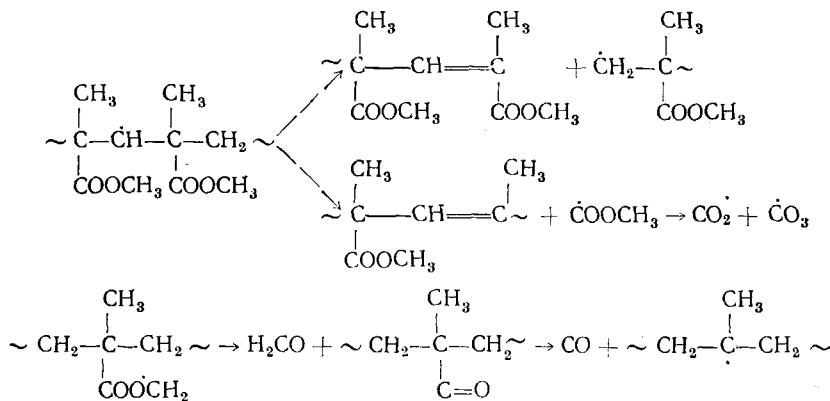


Рис. 13. Сопоставление экспериментальных (кривые с точками) данных по фотоокислению полиолефинов с расчетными (пунктир). а — кинетические кривые накопления карбонильных соединений под действием света разных длин волн; 1,1'—280; 2,2—295; 3,3'—305 нм. б — кинетические кривые накопления гидроперекисей при фотоокислении полипропилена, содержащего 0,1 моль/кг антиоксиданта — метилокса. В момент времени, отмеченный стрелкой, изменена относительная интенсивность света 1 от 4 до 1—0,7; 2—1,4; 3—4 (к этому времени метилокс израсходовался)

шение сложноэфирных групп; на порядок меньше квантовый выход превращения  $\text{CH}_2$ -групп; еще на порядок меньше квантовый выход разрывов цепи ( $1,2 \cdot 10^{-2}$ ); накопление радикалов происходит с квантовым выходом  $1 \cdot 10^{-3}$ .

Зная квантовые выходы и используя УФ-, ИК- и ЭПР-спектроскопии для кинетических исследований фотоокисления ПММА, в настоящее время удалось выяснить многие детали механизма процесса<sup>91-93</sup>. На рис. 14 представлены спектры ЭПР промежуточных свободных радикалов, зарегистрированных в ПММА. В полимере протекают следующие основные фотохимические реакции:



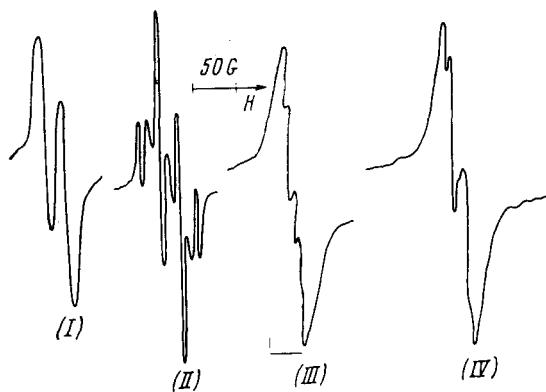


Рис. 14

Рис. 14. Спектры ЭПР некоторых радикалов, полученных при фотоокислении ПММА

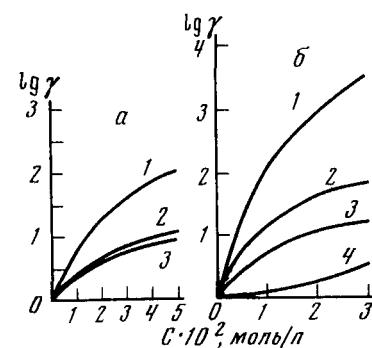
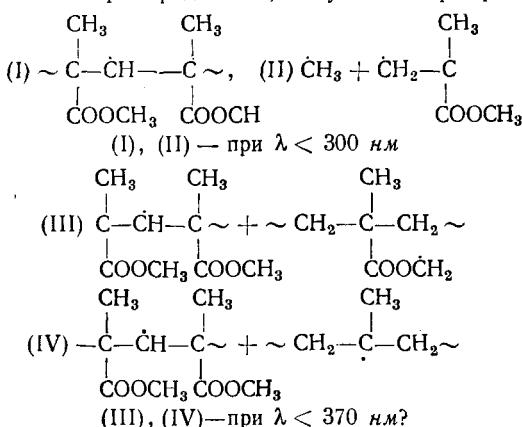


Рис. 15

Рис. 15. Коэффициент торможения окисления дифенилметана ( $\gamma$ ), фотосенсибилизированного бензофеноном ( $\lambda = 365$  нм), в зависимости от концентрации светостабилизатора.  $a$  — 2-окси-4-октоксибензофенон,  $b$  — 2-(2-окси-5-метилфенил) бензотриазол, 1 — суммарный эффект; 2, 3, 4 — вклады эффектов экранирования, тушения и ингибирирования соответственно

Фотопревращение в триацетате целлюлозы (ТАЦ) тоже связано с поглощением света сложноэфирными группами. Квантовый выход их разрушения  $1,5 \cdot 10^{-2}$ , для простых эфирных групп  $1 \cdot 10^{-2}$ ; накопления карбонильных соединений  $5 \cdot 10^{-3}$ , гидроксильных групп  $5 \cdot 10^{-3}$ , уксусной кислоты  $5 \cdot 10^{-3}$ .

В процессе фотопревращения поликапроамида (ПКА) наиболее эффективно ( $\varphi = 6 \cdot 10^{-2}$ ) идет процесс поглощения кислорода <sup>90</sup>; разрыв цепи и выделение CO идет с  $\varphi = 1,5 \cdot 10^{-2}$ , накопление карбонильных групп  $9 \cdot 10^{-3}$ , карбоксильных  $5 \cdot 10^{-3}$ . Показано, что под действием света

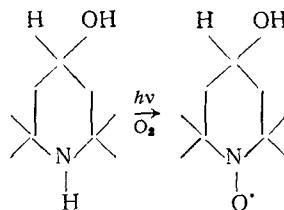
радикалы  $\sim \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{NH} - \text{CH} - \text{CH}_2 \sim$  распадаются с образованием радикалов  $\sim (\text{CH}_2)_5 - \dot{\text{C}}\text{H}$ , которые далее превращаются в  $\sim \text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{H}_2$  и радикалы  $\sim \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \sim$ <sup>94</sup>.

Известно, что светостабилизаторы действуют по трем основным механизмам: поглощают фотохимически активный свет, тушат возбужденные состояния и ингибируют темновой процесс окисления<sup>88</sup>. На рис. 15

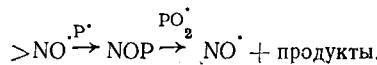
для двух типичных УФ-абсорберов показана зависимость суммарного коэффициента торможения реакции от концентрации и вклада эффектов экранирования, тушения и ингибиования. Поскольку для ПММА  $\phi \approx 1$ , фотохимическая реакция идет столь быстро, что процессы дезактивации не успевают произойти, поэтому эффективность светостабилизаторов здесь определяется только их способностью поглощать свет. В ТАЦ, где квантовый выход разрушения эфирных групп равен 0,015, процессы дезактивации уже конкурентноспособны, и то же светостабилизаторы, которые защищают ПММА по механизму экранирования, действуют в ТАЦ и по механизму тушения.

При фотоокислении ряда полимеров (например, ПКА<sup>88, 90</sup>) в кинетической области реакции на воздухе только часть алкильных радикалов превращается в перекисные. Это дает возможность стабилизации ПКА ингибиторами, взаимодействующими и с алкильными, и перекисными радикалами. Значительное торможение процесса наблюдается в присутствии стабильных нитроксильных радикалов, взаимодействующих только с алкильными радикалами, и хелатных комплексов металлов переменной валентности, причем активность их возрастает с понижением парциального давления кислорода.

В этом отношении крайне интересны новые высокоеффективные светостабилизаторы — вторичные и третичные алифатические амины, производные пиперидина<sup>22, 87, 88-102</sup>, не обладающие экранирующим и ингибирующим действием и являющиеся слабыми тушителями. Механизм действия этих соединений<sup>87</sup> заключается в фотосенсибилизированном превращении аминов в нитроксильные радикалы, известные как светостабилизаторы.



В присутствии таких соединений наблюдается длительное торможение (стехиометрический коэффициент может быть больше 10<sup>63</sup>). Регенерация нитроксильного радикала из продукта его реакции с алкильным радикалом происходит под действием перекисного радикала:



#### V. ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ

Гидролитически нестойкими являются полимеры с гетероатомами X в основной и боковой цепях ( $\sim \text{C}-\text{X}-\text{C} \sim, \sim \text{C}-\text{C}-\text{X} \sim$ )\*. Гидролитическая деструкция полимеров включает диффузию агрессивной среды в полимер и реакции превращения химически нестойких связей в полимерах<sup>103, 104</sup>. В соответствии с этим проводятся следующие исследования: 1) изучение механизмов превращения гидролитически нестойких связей полимеров в агрессивных средах на низкомолекулярных модельных соединениях; 2) определение основных типов распада молекул различных

\* Исключение составляют фтористые полимеры.

полимеров; 3) установление закономерностей диффузии агрессивных сред в полимерные материалы; 4) исследование механизмов деструкции полимерных материалов в агрессивных средах.

В настоящее время достаточно подробно изучен механизм распада в кислых и щелочных средах амидных и имидных<sup>105-118</sup>, эфирных<sup>119-124</sup>, ацетальных<sup>125-128</sup>, гликозидных<sup>129-135</sup> и силоксановых<sup>136-137</sup> связей. На рис. 16 приведено изменение  $\lg k_{\text{эфф}}$  в зависимости от функции кислот-

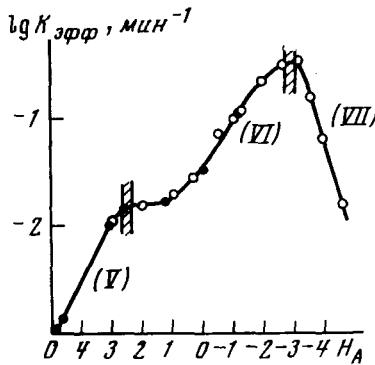


Рис. 16

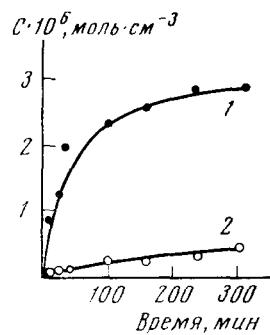


Рис. 17

Рис. 16. Зависимость эффективной константы скорости гидролиза  $k_{\text{эфф}}$  фталаниловой кислоты (при 25° С) от функции кислотности  $H_A$ ; преобладающими формами являются на участках кривой

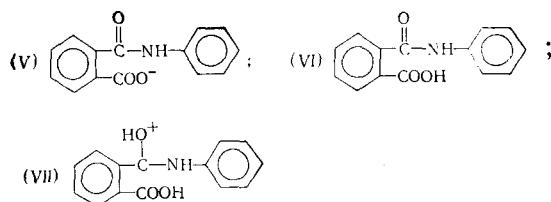


Рис. 17. Изменение концентрации  $\text{H}_2\text{O}$  (1) и  $\text{HCl}$  (2) при диффузии паров 28%-ной соляной кислоты в пленку этилцеллюлозы при 45°

ности  $H_A$ , для гидролиза N-фенилфталаниловой кислоты — модели незациклизованных звеньев в полимерах. Сложный профиль зависимости объясняется механизмом, согласно которому нереакционноспособные формы образуются при протонизации карбонильного кислорода амидной связи и при диссоциации карбоксильной группы. Реакционноспособной является неионизованная форма, которая может реагировать либо с карбоксильной группой (внутримолекулярный катализ на участке  $H_A$  от 4 до 1), либо с ионом гидроксония (специфический кислотный катализ в более кислых растворах)\*.

Обзор механизмов гидролитической деструкции различных связей дан в<sup>103-104</sup>. Известно два типа распада полимерных молекул: распад по закону случая и деполимеризация. При первом типе распада все гидролитически нестойкие связи одинаково реакционноспособны, поэтому не должно быть различия между полимером и его низкомолекулярным аналогом. При деполимеризации эффективная константа скорости реакции зависит от молекулярного веса. На практике наиболее часто имеют место одновременно оба типа распада<sup>125-128</sup>.

\* Следует обратить внимание на практически важный результат — повышение стойкости амидов в концентрированных кислотах.

Таким образом, гидролитическая деструкция полимеров в гомогенных условиях в зависимости от типа и характера распада может быть характеризована небольшим числом истинных констант скоростей реакции<sup>103, 104</sup>. Однако для установления механизма деструкции полимерных материалов в агрессивных средах необходимо знать, как происходит диффузия агрессивной среды в полимере и в какой степени электролит

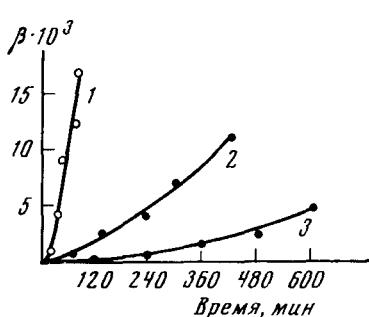


Рис. 18

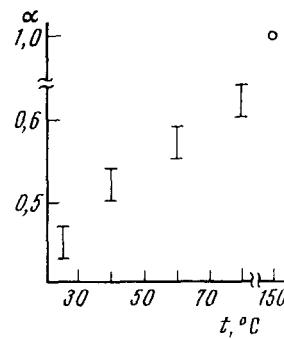


Рис. 19

Рис. 18. Зависимость степени превращения  $\beta$  сложных эфирных связей в процессе деструкции пленок полиэтилентерефталата различной толщины от времени в 53%-ной  $H_2SO_4$  при 116°С при толщине пленок: 1—5±1; 2—20±2 и 3—80±5 мк

Рис. 19. Доступность амидных связей  $\alpha$  в пленках поликапроамида в зависимости от температуры

Рис. 20. Зависимость  $\lg (k_{\text{эфф.}}/a_{H_2O})$  от функции щелочности  $B_0$  водного раствора KOH для процесса деструкции пленок полиэтилентерефталата толщиной 68±2 мк

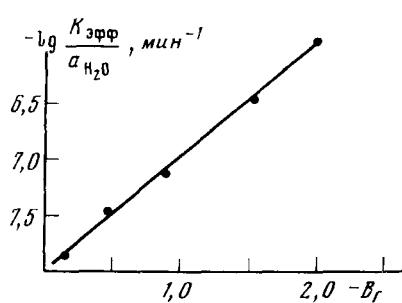


Рис. 20

диссоциирован на ионы<sup>138—151</sup>. В полимерах, хорошо растворяющих воду, например в поливиниловом спирте (растворимость 80% по массе), перенос кислот происходит с коэффициентами диффузии, близкими к водным растворам<sup>144—147</sup>. В полимерах, умеренно растворяющих воду, например в этилцеллюлозе (растворимость 2% по массе), наблюдается избирательная сорбция электролита и воды.

На рис. 17 показано изменение концентрации воды и хлористого водорода при диффузии паров 28%-ной соляной кислоты в пленках этилцеллюлозы при 45°С. Диффузия агрессивной среды происходит единым фронтом, однако отношение концентрации воды и хлористого водорода в полимере приблизительно в 10 раз больше, чем это отношение для газовой фазы<sup>150</sup>.

В полимерах, плохо растворяющих воду, например в полиэтилентерефталате, диффузия воды и серной кислоты происходит с существенно различными скоростями; коэффициент диффузии воды на пять порядков больше коэффициента диффузии серной кислоты<sup>118, 124</sup>. При химической деструкции полимеров одним из распространенных является случай, когда скорость диффузии агрессивной среды соизмерима со скоростью химической реакции, и процесс деструкции протекает в некоторой реакционной зоне, размер которой увеличивается во времени и достигает в

пределе размеров полимерного изделия. На рис. 18 приведена зависимость степени превращения сложноэфирных связей в процессе деструкции пленок полиэтилентерефталата различной толщины от времени при 116° С в 53%-ной  $H_2SO_4$ <sup>118, 120, 121</sup>. Для тонкой пленки (5 мк) начиная с 30 мин скорость процесса постоянна, так как кислота насытила полимер. Для пленок толщиной 20 и 80 мк скорость возрастает со временем, что связано с увеличением количества кислоты в пленках. Полученные кинетически уравнения позволяют количественно прогнозировать химическую стойкость полиэтилентерефталата в широком интервале температур, концентраций серной кислоты и времени<sup>118, 120, 121</sup>.

В полимерных материалах, имеющих неоднородность структуры, для правильной трактовки кинетических данных необходимо иметь сведения о доступности функциональных групп. Для полимеров с подвижными водородными атомами удобным методом определения доступности является реакция Н—D обмена<sup>138—143</sup>. Доступность амидных связей в поликапропамиде, например, является функцией температуры (рис. 19). При 150° С все амидные связи, в том числе и в кристаллических областях, доступны для протекания реакции Н—D обмена.

В концентрированных растворах агрессивной среды скорость химической реакции часто намного превышает скорость диффузии молекул агрессивной среды в полимер, и процесс деструкции происходит в тонком поверхностном слое. Примером такого типа деструкции является распад пленок полиэтилентерефталата в водном растворе щелочей<sup>118, 122, 123</sup>. Нулевой порядок реакции по полимеру и отсутствие в ИК-спектрах многочленного нарушенного полного внутреннего отражения полос поглощения продуктов распада позволяет принять, что реакционный слой приближается к монослою. Для деструкции такого типа характерны две закономерности: 1) эффективная константа скорости связана простым соотношением с термодинамическими параметрами агрессивной среды — активностью воды и функцией щелочности, рис. 20; 2) степень кристалличности и ориентирования практически не влияют на кинетические параметры.

\* \* \*

Изложенные выше результаты, полученные на основе изучения кинетических закономерностей различных видов деструкции полимеров (термической, термоокислительной, фотоокислительной и гидролитической), относятся к полимерам в ненапряженном состоянии. Все это лишь часть процессов деструкции, встречающихся на практике. Создание теории деструкции полимерных материалов в напряженном состоянии — одна из ближайших задач современного раздела науки о деструкции полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Тезисы доклада на XVIII Всесоюзн. конф. по высокомолекулярным соединениям, Казань, 1973.
2. Н. М. Эмануэль, Тезисы доклада на III конф. по деструкции и стабилизации полимеров, М., 1971.
3. Н. М. Эмануэль, Лекция в полимерной школе по теме «Деструкция и стабилизация полимеров», «Наука», Таллин, 1970.
4. Н. М. Эмануэль, Тезисы конференции Полимеры-71, Варна, 1971.
5. Н. М. Эмануэль, Тезисы конференции Полимеры-73, София, 1973.
6. Р. А. Папко, В. С. Пудов, Высокомол. соед., 16А, 1409 (1974).
7. Р. А. Папко, В. С. Пудов, Там же, 15Б, 761 (1973).
8. В. С. Пудов, Р. А. Папко, Там же, 12Б, 218 (1970).
9. Р. А. Папко, Кандид. диссерт. ИХФ АН СССР, М., 1974.
10. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965.

11. Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заиков, З. К. Майдус, Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений, «Наука», М., 1973.
12. Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, 15, 1422 (1974).
13. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, J. Pol. Sci. A-1, 9, 3311 (1971).
14. В. С. Рафиков, И. П. Скибид, З. К. Майдус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 182, 357 (1968).
15. В. С. Рафиков, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1972.
16. Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников, ДАН, 210, 1362 (1973).
17. С. Т. Кирюшин, Б. А. Громов, Высокомол. соед., 14А, 1715 (1972).
18. А. П. Марьин, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1975.
19. А. П. Марьин, Ю. А. Шляпников, Высокомол. соед., 16Б, 471 (1974).
20. М. Я. Раппопорт, Ю. А. Шляпников, Б. А. Громов, В. З. Дубинский, Там же, А14, 1540 (1972).
21. В. В. Ершов, Г. А. Никифоров, А. А. Володькин, Пространственно-затрудненные фенолы, «Химия», М., 1972.
22. Е. Г. Rozantsev, Free Nitroxyl Radicals, Plenum Press, N.-Y.—London, 1970.
23. Э. Г. Розанцев, Иминоксильные радикалы, «Химия», М., 1973.
24. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомол. соед., 16А, 1736 (1974).
25. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Там же, 16А, 662 (1974).
26. В. В. Федорова, В. В. Харитонов, Кинетика и катализ, 15, 866 (1974).
27. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, Высокомол. соед., Б12, 866 (1970).
28. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Там же, 14А, 2385 (1972).
29. В. М. Гольдберг, Э. Г. Эльдаров, М. С. Акутин, Д. Я. Топтыгин, ДАН, 209, 411 (1973).
30. В. В. Едемская, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Высокомол. соед., 16Б, 489 (1974).
31. Г. В. Монахова, Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, Ю. А. Шляпников, Там же, 16Б, 91 (1974).
32. И. А. Шляпникова, Ю. А. Шляпников, Там же, Б14, 529 (1972).
33. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкокфазных реакций, «Наука», М., 1971.
34. Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Высокомол. соед., 9Б, 352 (1967).
35. С. Г. Кирюшин, Ю. А. Шляпников, ДАН СССР, 220, 1364 (1975).
36. С. Г. Кирюшин, Ю. А. Шляпников, Высокомол. соед., 16Б, 702 (1974).
37. Г. Е. Заиков, Докт. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1968.
38. В. С. Пудов, Высокомол. соед., Б14, 714 (1972).
39. Л. А. Татаренко, В. С. Пудов, Ж. физ. химии, 41, 2951 (1967).
40. О. А. Запорожская, В. С. Пудов, ДАН, 169, 109 (1969).
41. В. С. Пудов, А. Л. Буяченко, Успехи химии, 39, 130 (1970).
42. Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Т. В. Монахова, Ю. А. Шляпников, Высокомол. соед., 14А, 1552 (1972).
43. Н. Е. Кордунер, Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Там же, 12Б, 693 (1970).
44. А. П. Марьин, Ю. А. Шляпников, ДАН, 215, 1160 (1974).
45. В. С. Пудов, Л. Л. Ясина, А. Л. Буяченко, Кинетика и катализ, 5, 1110 (1974).
46. Л. А. Ловачев, З. И. Каганова, Ю. А. Шляпников, ДАН СССР, 183, 379 (1968).
47. Н. К. Тюленева, Л. А. Lovachev, Ya. A. Shlyapnikov, Европ. Pol. J., 10, 37 (1974).
48. Н. К. Тюленева, Ю. А. Шляпников, Кинетика и катализ, 15, 1338 (1974).
49. Н. К. Тюленева, Л. А. Ловачев, Ю. А. Шляпников, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2710.
50. М. М. Ливанова, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Высокомол. соед., 12Б, 705 (1970).
51. В. В. Едемская, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1974.
52. В. В. Едемская, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, ДАН, 196, 1121 (1971).
53. В. М. Гольдберг, И. А. Красоткина, М. М. Белицкий, Д. Я. Топтыгин, Высокомол. соед., А17, 303 (1975).
54. В. М. Гольдберг, И. М. Бельговский, Г. Н. Корниенко, И. А. Красоткина, И. Н. Зайцева, Д. Я. Топтыгин, ДАН, 198, 872 (1971).
55. И. М. Бельговский, В. М. Гольдберг, Д. Я. Топтыгин, Высокомол. соед., 13А, 666 (1971).
56. В. М. Гольдберг, И. М. Бельговский, А. Л. Изюминников, Там же, 13А, 977 (1971).
57. А. Л. Буяченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, «Химия», М., 1973.
58. А. Л. Коварский, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1972.
59. А. Б. Шапиро, К. Г. Баймагамбетов, М. Г. Гольдфельд, Э. Г. Розанцев, ЖОРХ, 8, 2263 (1972).
60. В. Б. Строков, А. В. Дубовицкий, Ю. С. Каримов, Э. Г. Розанцев, Тезисы симпозиума по параметрамагнитному резонансу, Казань, 1971, стр. 306.
61. В. Б. Строков, Э. Г. Розанцев, А. И. Кашилинский, Н. Г. Мальцева, И. Ф. Тибаков, ДАН, 190, 895 (1970).

62. В. Б. Стрюков, Э. Г. Розанцев, ТЭХ, 7, 249 (1971).
63. А. С. Грива, Е. Т. Денисов, ДАН, 219, 640 (1974).
64. А. Л. Бучаченко, А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», М., 1973.
65. А. Л. Коварский, С. М. Межиковский, Р. М. Асеева, А. М. Вассерман, А. А. Берлин, Высокомол. соед., 15Б, 658 (1973).
66. А. М. Вассерман, Г. В. Королев, А. Л. Коварский, А. И. Малахов, Б. А. Смирнов, Т. В. Сосницкая, А. М. Фокин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 322.
67. A. L. Kovarskii, A. M. Wasserman, A. L. Buchachenko, J. Magnetic Resonance, 7, 225 (1972).
68. Н. М. Ливанова, Н. С. Василевская, Д. В. Муслин, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1074.
69. Э. Г. Розанцев, Л. А. Скрипко, В. А. Родионов, Л. С. Очиренко, Г. М. Марченко, И. А. Алтынбаев, Там же, 1970, 1040.
70. Э. Г. Розанцев, П. И. Левин, Л. А. Скрипко, Авт. свид. СССР, 197941 (1966); Бюлл. изобр. № 13 (1967).
71. Э. Г. Розанцев, Л. А. Скрипко, П. И. Левин, Авт. свид. СССР, 223309 (1966); Бюлл. изобр., № 24 (1968).
72. Э. Г. Розанцев, Л. Г. Полотовская, Л. А. Скрипко, Авт. свид. СССР, 277735 (1969); Бюлл. изобр., № 7 (1971).
73. С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Озон и его реакции с органическими соединениями, «Наука», М., 1974.
74. В. Едемская, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Высокомол. соед., 16Б, 489 (1974).
75. В. В. Едемская, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Там же, 15А, 1959 (1973).
76. Г. П. Гладышев, Пути стабилизации термостойких полимеров, ИХФ АН СССР, Типография в Черноголовке, препр. 1972.
77. Г. П. Гладышев, ДАН, 216, 585 (1974).
78. Г. П. Гладышев, И. А. Шустова, Там же, 221 (1975).
79. Д. Х. Китава, В. Ф. Цепалов, К. З. Гумаргалиева, Г. П. Гладышев, Высокомол. соед., 16Б, 501 (1974).
80. О. П. Карпухин, Докт. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1975.
81. О. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая, Успехи химии, 42, 391 (1973).
82. О. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая, Высокомол. соед. в печати.
83. В. И. Гольденберг, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1971.
84. Т. В. Похолок, Кандид. диссерт. ИХФ АН СССР, М., 1973.
85. В. И. Гольденберг, Е. В. Быстрицкая, В. И. Юстл, О. А. Ин, В. Я. Шляпинтох, И. Я. Калонтаров, Высокомол. соед., в печати.
86. И. Н. Морозова, Л. В. Самонова, В. И. Гольденберг, В. Я. Шляпинтох, Там же, 16А, 1820 (1974).
87. В. Я. Шляпинтох, Е. В. Быстрицкая, А. Б. Шапиро, Л. Н. Смирнов, Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 1915.
88. В. Я. Шляпинтох, Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева, 19, 433 (1974).
89. В. М. Анисимов, О. Н. Карпухин, А. М. Маттуиччи, ДАН, 214, 828 (1974).
90. A. L. Margolin, L. M. Postnikov, V. Ya. Shlyapinotokh, Osterr Kunstoffinst, 29, 4 (1975).
91. D. Ja. Toptygin, Ju. A. Michejew, T. S. Popravko, G. B. Parijski, E. Ja. Dawydow, Prepr. 7 Donauländergespräch, Moskau, Oktober 1974, Facultas-verlag Wien, 1. Auflage 1975; 82.
92. Е. Я. Давыдов, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1975.
93. Ю. А. Михеев, Т. С. Поправко, Д. Я. Топтыгин, ДАН, 210, 148 (1973).
94. Г. Б. Парийский, Л. М. Постников, Е. Я. Давыдов, Д. Я. Топтыгин, Высокомол. соед., 16А, 482 (1974).
95. Ю. А. Михеев, Т. С. Поправко, Л. Л. Ясина, Д. Я. Топтыгин, Высокомол. соед., 15А, 2470 (1973).
96. В. М. Гольдберг, Э. Г. Эльдаров, М. С. Акутин, Д. Я. Топтыгин, ДАН, 209, 411 (1973).
97. Е. Я. Давыдов, О. А. Леднева, Ю. А. Михеев, Г. Б. Парийский, Д. Я. Топтыгин, ДАН, 195, 875 (1970).
98. А. Б. Шапиро, К. Г. Баймагамбетов, В. А. Радице, Э. Г. Розанцев, Высокомол. соед., 15Б, 300 (1973).
99. А. Б. Шапиро, Л. П. Лебедева, В. И. Щекина, Г. И. Антилина, Л. П. Смирнов, П. И. Левина, Э. Г. Розанцев, Высокомол. соед., 15А, 2673 (1973).
100. E. G. Kozantsev, V. D. Sholle, Synthesis, 1971, 190.
101. E. G. Kozantsev, V. D. Sholle, Synthesis, 1971, 401.
102. Э. Г. Розанцев, В. П. Иванов, Хим.-фарм. ж., 1, 47 (1971).
103. Ю. В. Моисеев, В. С. Маркин, Г. Е. Заиков, Усп. химии, в печати.
104. Г. Е. Заиков, Ю. В. Моисеев, Пластич. массы, 1972, 43.
105. П. Нечаев, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1975.

106. В. Н. Кулагин, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1975.
107. П. П. Нечаев, Ю. В. Мoiseев, Г. Е. Заиков, Г. Е. Петрова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 33.
108. П. П. Нечаев, Ю. В. Мoiseев, Г. Е. Заиков, Высокомол. соед., 14А, 1048 (1972).
109. П. П. Нечаев, Ю. В. Мoiseев, Е. В. Камзолкина, З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2723.
110. Ю. В. Мoiseев, П. П. Нечаев, З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, ИЮПАК, Хельсинки, 5, 121 (1972).
111. П. П. Нечаев, Ю. В. Мoiseев, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков, В. В. Коршак, Высокомол. соед., 15А, 702 (1973).
112. P. P. Nечаев, Yu. V. Moiseev, G. E. Zaikov, Ya. S. Vygodskii, Z. V. Gerashenko, J. Pol. Sci., Part C, 1973, 42.
113. P. P. Nечаев, Yu. V. Moiseev, Ya. S. Vygodskii, G. E. Zaikov, International J. Chem. Kinetics, 6, 245, 1974.
114. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, В. Н. Кулагин, А. Я. Черников, Д. М. Филиппенко, Авт. свид. СССР, 430661 (1972); Бюлл. изобр., № 20 (1974).
115. И. А. Серенкова, В. Н. Кулагин, Г. М. Цейтлин, Ю. А. Шляпников, В. В. Коршак, Высокомол. соед., 16Б, 493 (1974).
116. Г. М. Цейтлин, В. Н. Кулагин, И. А. Звездева, В. В. Коршак, Пластич. массы, 1974, 32.
117. В. Н. Кулагин, Т. П. Есакова, Ю. В. Мoiseев, Г. Е. Заиков, Э. Ф. Брин, Г. М. Цейтлин, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1770.
118. Т. Е. Рудакова, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1975.
119. Т. Е. Рудакова, Ю. В. Мoiseев, А. Е. Чалых, Г. Е. Заиков, Высокомол. соед., 14А, 449 (1972).
120. Т. Е. Рудакова, Ю. В. Мoiseев, В. Ч. Пальванов, Г. Е. Заиков, ДАН, 210, 395 (1973).
121. Т. Е. Рудакова, Ю. В. Мoiseев, В. Ч. Пальванов, Г. Е. Заиков, Высокомол. соед., 16А, 1356 (1974).
122. Т. Е. Рудакова, Ю. В. Мoiseев, С. С. Кулева, Г. Е. Заиков, Р. И. Кумпикене, Д. В. Жукаускене, В. В. Пашкевичус, Тр. Литовского научно-исследовательского института текстильной промышленности, Вильнюс, 1974, стр. 25.
123. Р. И. Кумпикене, Д. В. Жукаускене, В. В. Пашкевичус, Т. Е. Рудакова, Ю. В. Мoiseев, С. С. Кулева, Г. Е. Заиков, Там же, стр. 109.
124. Т. Е. Рудакова, Yu. V. Moiseev, B. Dolegel, A. A. Adamirova, G. E. Zaikov, Collection, 9В, 26, 366 (1974).
125. Л. В. Иванова, Ю. В. Мoiseев, Г. Е. Заиков, В. В. Иванов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2237.
126. Л. В. Иванова, Ю. В. Мoiseев, Г. Е. Заиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2501.
127. Л. В. Иванова, Ю. В. Мoiseев, Г. Е. Заиков, Высокомол. соед., 14А, 1057 (1972).
128. Л. В. Иванова, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1973.
129. М. А. Халтуринский, Ю. В. Мoiseев, В. Н. Маревцев, Г. А. Коган, Г. Е. Заиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1785.
130. Н. А. Халтуринский, Ю. В. Мoiseев, Г. Е. Заиков, Там же, 1970, 2686.
131. Н. А. Халтуринский, Ю. В. Мoiseев, М. И. Винник, Г. Е. Заиков, Там же, 1971, 2664.
132. Н. А. Халтуринский, Ю. В. Мoiseев, Г. Е. Заиков, М. И. Винник, ДАН, 198, 149 (1971).
133. Н. А. Халтуринский, Ю. В. Мoiseев, Г. Е. Заиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 193.
134. Н. А. Халтуринский, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1972.
135. Yu. V. Moiseev, N. A. Khalturinskii, G. E. Zaikov, Carbohydrate Res., в печати.
136. Л. П. Разумовский, Ю. В. Мoiseев, Н. А. Маркова, А. Г. Кузнецова, Г. Е. Заиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2448.
137. Л. П. Разумовский, Ю. В. Мoiseев, А. Г. Кузнецова, Г. Е. Заиков, Изв. АН СССР, сер. хим. в печати.
138. В. С. Маркин, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1974.
139. В. С. Маркин, Ю. В. Мoiseев, Г. Е. Заиков, А. Н. Мачулис, Высокомол. соед., А12, 2175 (1970).
140. А. Н. Мачулис, Э. Э. Торнау, А. В. Квиклис, В. С. Маркин, Ю. В. Мoiseев, Г. Е. Заиков, Тр. АН ЛитССР, сер. Б, 1 (64), 151 (1971).
141. В. С. Маркин, Ю. В. Мoiseев, Ю. Г. Ткач, Г. Е. Заиков, Высокомол. соед., А15, 2744 (1973).
142. А. В. Квиклис, Э. Э. Торнау, А. Н. Мачулис, В. С. Маркин, Ю. В. Мoiseев, Г. Е. Заиков, Там же, 14Б, 823 (1972).
143. В. С. Маркин, А. В. Квиклис, Э. Э. Торнау, Г. Е. Заиков, Ю. В. Мoiseев, Сб. Механика, материалы XXI респ. научно-технической конф., Вильнюс, 1971, стр. 170.

144. А. Л. Иорданский, Ю. В. Моисеев, В. С. Маркин, Г. Е. Заиков, Высокомол. соед., 14A, 801 (1972).
145. А. Л. Иорданский, М. В. Сердобов, Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков, Там же, 16A, 849 (1974).
146. А. Л. Иорданский, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1975.
147. А. Л. Иорданский, Ю. В. Моисеев, Л. И. Булатникова, О. Н. Беляцкая, Г. Е. Заиков, ДАН, 219, 134 (1974).
148. М. И. Арцис, А. Е. Чалых, Н. А. Халтуринский, Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков, Высокомол. соед., 15A, 63 (1973).
149. M. I. Artsis, A. E. Chalykh, Yu. V. Moiseev, N. A. Khatlurinskii, G. E. Zaikov, Europ. Pol. J., 8, 613 (1972).
150. М. И. Арцис, А. Е. Чалых, Н. А. Халтуринский, Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., 17A, 134 (1975).
151. Yu. V. Moiseev, M. I. Artsis, T. E. Rudakova, G. E. Zaikov, IUPAC Preprints, 305, Brussels (1974).

Институт химической физики  
АН СССР, Москва