

УДК 547.91

МЕХАНИЗМЫ СТАБИЛИЗАЦИИ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ

O. A. Шустова, Г. П. Гладышев

Рассмотрены новые результаты в области стабилизации термостойких полимеров; особенное внимание обращено на количественные данные и механизмы реакций. Кратко разбираются теоретически возможные пути стабилизации полимеров при температурах выше 250° С. Рассматриваются различные методы ингибиции термоокислительной и термической деструкции полимерных систем и приводятся экспериментальные результаты, кающиеся кинетики и механизма этих процессов.

Подробно разобран один из общих путей стабилизации полимеров, основанный на использовании реакций нецепного ингибиции; рассмотрены приемы генерирования высокоактивных стабилизаторов непосредственно в полимерных материалах при их переработке и эксплуатации. Предложены новые подходы к решению проблемы стабилизации термостойких полимеров и приведены некоторые экспериментальные данные.

Библиография 203 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение.	1695
II. Общие подходы к проблеме стабилизации полимеров	1696
III. Механизмы стабилизации термостойких полимеров	1699
IV. Генерирование высокоактивных стабилизаторов в полимерных композициях	1710
V. Интерпретация некоторых количественных результатов	1715

I. ВВЕДЕНИЕ

Работы по стабилизации термостойких полимеров представляют самостоятельный раздел науки о старении полимеров, поскольку в этой области не могут быть использованы общие приемы, получившие распространение при стабилизации нетермостойких материалов. О большом интересе к проблеме стабилизации термостойких полимеров свидетельствует обилие монографий, обзоров и экспериментальных исследований по этому вопросу¹⁻⁴⁴, которые появились за последние годы. К сожалению, большинство из них касается только влияния тех или иных добавок на старение полимеров или проблемы стабилизации с использованием обычных антиоксидантов и ингибиторов термической деструкции, эффективных при температурах, не превышающих 200—250° С.

Из высокотермостойких полимеров* наибольший практический интерес представляют кремнийорганические, фторорганические и другие элементоорганические полимеры, дифенилоксидные смолы, полнимиды и др.⁴⁵⁻⁴⁶. Имеющиеся в литературе сведения о механизмах стабилизации этих полимеров противоречивы^{28, 45-58}. В ряде работ выводы сделаны без учета условий проведения эксперимента. Например, некоторые авторы исследуют процессы в условиях, когда их лимитируют диффузия кислорода или продуктов деструкции, но это обстоятельство не учитывается при установлении механизма.

* Полимеры, эксплуатируемые при температурах выше 200—250°, в дальнейшем для краткости будем называть термостойкими.

Наиболее интересные работы относятся к стабилизации полимерных жидкостей^{55–57}, однако полученные в них выводы о механизмах процессов не всегда можно распространить на твердые полимерные системы^{59, 60}.

В последние годы сформулировано несколько общих подходов и предложены новые механизмы стабилизации термостойких полимеров^{4, 19, 20, 35–38}. Хотя теория высокотемпературной стабилизации не завершена и теоретических исследований еще немного, накоплен важный материал, который целесообразно обсудить.

В настоящей работе рассматриваются механизмы стабилизации термостойких полимеров, имеющие экспериментальное и теоретическое обоснование, а также некоторые эмпирические данные из работ по стабилизации термостойких полимеров, опубликованные в течение 1969–1975 годов. Работы, представляющие только практический интерес, ссылки на которые можно найти в ряде монографий^{5–7, 14, 15, 17, 18, 43} и обзоров^{21, 29, 31, 33–35}, не обсуждаются.

II. ОБЩИЕ ПОДХОДЫ К ПРОБЛЕМЕ СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Принято считать, что полимеры можно стабилизировать двумя способами: введением специальных добавок — стабилизаторов или модификацией с использованием различных приемов. Наибольшее распространение получил первый способ. При этом стабилизаторы обычно вступают в следующие реакции:

- 1) взаимодействие со свободными радикалами, приводящее к дезактивации активных центров и обрыву цепи;
- 2) взаимодействие с молекулярными продуктами деструкции, участвующими в реакциях и приводящими к разрушению полимера;
- 3) взаимодействие с активными агентами, проникающими в полимер из внешней среды^{4, 37};
- 4) блокирование (дезактивация) реакционноспособных центров макромолекул (слабых связей);
- 5) дезактивация примесей путем их связывания в стабильные комплексы.

С точки зрения термодинамики часто справедливо положение о том, что в результате химических реакций, приводящих к стабилизации, должны образовываться более прочные связи по сравнению со связями, наличие которых в полимере обуславливает его термодинамическую неустойчивость в данных условиях⁴. Можно показать, что этот принцип справедлив и с кинетической точки зрения, поскольку величина энергии химической связи является как термодинамическим, так и кинетическим критерием протекания процессов разрыва связей под действием тепла и химических агентов. Поэтому, зная детальный механизм разрушения полимера, по величинам прочностей химических связей можно подбирать стабилизаторы для термостойких полимеров.

Ингибируемые процессы можно разделить на две группы: цепное и нецепное ингибирование^{19, 20}. Цепное ингибирование предполагает дезактивацию активных центров цепного процесса, т. е. превращение их в неактивные продукты с точки зрения продолжения цепи. Нецепное ингибирование связано с дезактивацией веществ, участвующих в любых реакциях, приводящих к деструкции полимера. В случае цепных процессов разрушения полимеров нецепное ингибирование связано с дезактивацией веществ, инициирующих цепи или участвующих в реакциях развития цепи. При нецепных процессах деструкции полимеров нецеп-

ное ингибирирование предполагает дезактивацию активных веществ, определяющих деструкцию.

Таким образом, имеется два общих пути ингибирирования процессов разрушения полимеров:

1. Ингибирирование цепных процессов путем введения в систему веществ, обрывающих цепи.

2. Удаление из системы химических агентов (присутствующих в полимерной композиции или образовавшихся в результате старения), слабых связей и т. п.

Строгим кинетическим критерием нецепного ингибирирования, связанного с дезактивацией какого-либо соединения, является равенство нулю скорости инициирования (реакции) с участием данного вещества X' в процессе старения полимера:

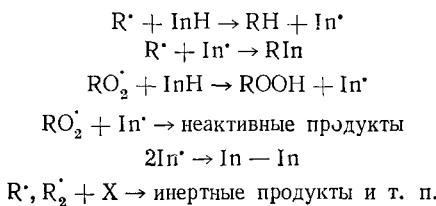
$$\omega_{X'} = 0$$

Количественные критерии эффективности нецепного ингибирирования могут быть легко получены на основании рассмотрения отношений

$$\omega_{Z+X'}/\omega,$$

где $\omega_{Z+X'}$, ω — скорость реакции нецепного ингибирирования и общая скорость процесса в отсутствие стабилизатора Z .

Для ингибирирования цепных процессов используют ингибиторы термической (термостабилизаторы) или окислительной (антиоксиданты) деструкции полимеров. Ингибирирование разрушения полимера связано с обрывом цепей, который можно представить элементарными реакциями типа:



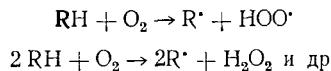
где: R^\cdot — активный радикал, ведущий цепь; InH — молекула ингибитора; X — стабильный радикал или молекула, содержащие краткую связь и т. п.

Выбор стабилизаторов, эффективных при температурах ниже 200—250° довольно обширен^{5, 14—18, 27, 31, 61}. Однако при более высоких температурах механизм деструкции полимеров изменяется, а «низкотемпературные» стабилизаторы типа фенолов, аминов и т. п. часто испаряются или превращаются сами в инициирующие агенты. Поэтому выбор стабилизаторов в этих условиях ограничен. Ингибирующую способность при повышенных температурах проявляют такие соединения, как некоторые фосфиты^{26, 35}, неорганические кислоты^{62—66}, щелочи^{67, 68}, металлы и их соединения^{35, 69—87}, полисопряженные системы^{21, 77}.

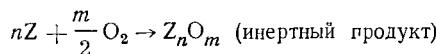
Кроме того, при высоких температурах эффективен метод генерирования акцепторов радикалов непосредственно в полимерных композициях. Такие акцепторы должны быть сами термически стабильными и не участвовать в процессах инициирования и передачи цепи⁴.

Приемы удаления активных продуктов деструкции используются в полимерной химии давно⁵. Методы же удаления слабых связей и других инициирующих компонентов из систем изучены недостаточно. Хотя давно известно, что акцепторы кислорода являются ингибиторами окисления, незнание механизма процесса в целом не позволяло находить опти-

мальные условия применения этих веществ, порождало противоречивые данные и т. п. Только после того, как была теоретически доказана^{4, 19, 20, 37, 38} возможность полного подавления окислительного старения полимеров путем использования соответствующих акцепторов кислорода, перед этим подходом открылись широкие перспективы. Элементарный процесс взаимодействия O_2 (как и других агентов, вызывающих деструкцию полимера) с акцептором, названный нецепным ингибирированием^{19, 20}, заключается в том, что при достаточно высоких реакционной способности и концентрации стабилизатора Z , кислород не участвует в реакциях инициирования типа:



а полностью поглощается в реакции со стабилизатором:



Использование нецепного ингибирирования в сочетании с генерированием высокоактивных акцепторов кислорода непосредственно в полимерных системах позволило существенно продлить жизнь некоторым термостойким материалам^{4, 37, 38}. В последнее время был предложен ряд химических процессов, позволяющих генерировать высокоактивные стабилизаторы различных типов^{37, 75} в полимерных композициях практически в любом заданном интервале температур (глава IV). Таким образом, метод нецепного ингибирирования был распространен на разнообразные типы старения.

В табл. 1 суммированы возможные пути стабилизации полимеров.

ТАБЛИЦА I
Схема путей стабилизации полимеров

Тип инициирования деструкции	Метод стабилизации	Вещества, участвующие в реакциях (примеры)
1. Разрыв основных связей цепей макромолекул, отрыв боковых (концевых) групп $R_m - R_n \rightarrow R'_m + R'_n$ $R_m - YX_2 - R_n \rightarrow$ $R_m - \dot{Y}X - R_n + \dot{X}$	a) цепное ингибирирование $R^\cdot + YR' \rightarrow RY + R' \xrightarrow{R'} R'R$ $R^\cdot + Z' \rightarrow RZ'$ $R'R$ и RZ' — инертные продукты б) нецепное ингибирирование, структурная стабилизация	$YR' - InH$ — антиоксидант, термостабилизатор; Z' — стабильный радикал вещества, образующие соединения включения
2. Реакции с химическими агентами $R_m - YX_2 - R_n \xrightarrow{X'}$ $R_m - Y\dot{X} - R_n + X'X^\cdot$ (или активные ионные формы)	a) цепное ингибирирование $R'' + Z' \rightarrow$ инертные продукты б) нецепное ингибирирование $X' + Z$ — инертный продукт	Z' — акцептор радикалов: X' — химический агент (O_2 , O_3 , H_2O , HCl и др.), Z — акцептор X' (металл, окись металла, сульфид и т. п.)
3. Реакции слабых связей и активных группировок примесного характера $R_m - Y - Y - R_n \rightarrow R_m Y^\cdot + R_n Y^\cdot$ $R_m - X_1 - R_n \xrightarrow{Y_2} R'^\cdot +$ продукты (где $X_1 = >C=C<$, $-C\equiv C-$ и др.)	a) цепное ингибирирование $R'' + Z'$ — инертные продукты б) нецепное ингибирирование $R_m - X_1 - R_n \xrightarrow{Z_1}$ инертный продукт $Y_2 + Z_2$ — инертный продукт	Z' — стабилизатор (InH , стабильный радикал); Z_1 — химический агент (H_2 , F_2 и т. п.); Z_2 — акцептор химического агента; Y_2 — химический агент

Приведенные в табл. 1 методы применимы к стабилизации не только термостойких, но в принципе любых полимеров, разрушающихся по различным механизмам.

Известны также методы повышения стабильности полимеров, которые основаны на их модификации^{1, 16, 88-95}, структурной стабилизации^{19, 96-98}, структурно-химической стабилизации химических агентов и стабилизаторов^{4, 19} и др. Последние приемы, связанные с использованием эффекта клетки^{45, 99-101}, со снижением скорости диффузии активных агентов в полимерах^{5, 102, 103} и др., в настоящем обзоре подробно не рассматриваются. Здесь также не разбираются специальные приемы стабилизации^{104, 105}, используемые в случае процессов фото- и радиационного старения^{1, 106, 107}.

III. МЕХАНИЗМЫ СТАБИЛИЗАЦИИ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ

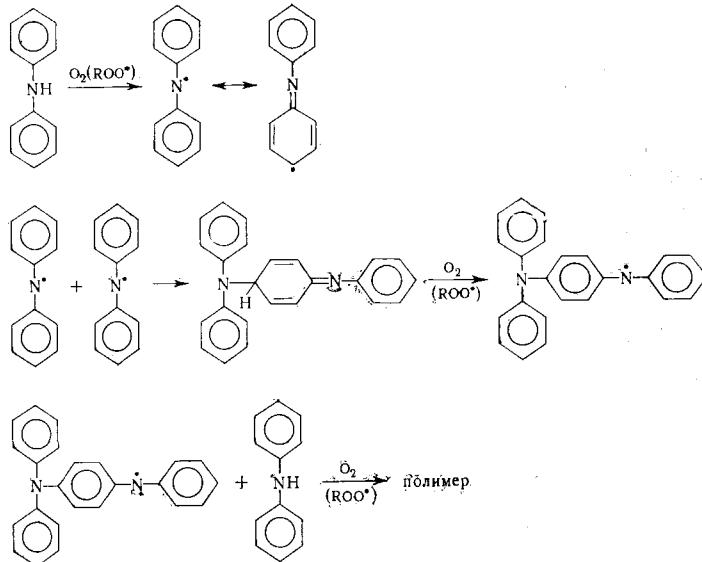
Как уже говорилось выше, известен ряд ингибирующих систем, замедляющих цепную деструкцию полимеров при повышенных температурах.

При этом методы стабилизации могут быть основаны на использовании приемов как цепного, так и нецепного ингибирования.

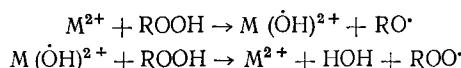
Стабилизация многих полимерных композиций связана с реализацией обоих этих приемов, поэтому целесообразно рассматривать механизмы ингибирования деструкции, исходя из природы стабилизатора.

Берлин, изучив ингибирующие свойства различных полисопряженных систем, показал, что они часто являются эффективными ингибиторами высокотемпературных цепных процессов^{21, 77}.

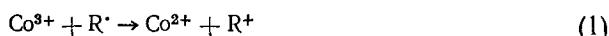
Высокой ингибирующей активностью обладают многие полисопряженные вещества, в том числе образующиеся вследствие химических превращений антиоксидантов и субстратов. Так, при окислительной дегидрополимеризации вторичных ароматических аминов образуются полидифениламины, обладающие более высокой ингибирующей активностью по сравнению с исходными аминами²¹. Одна из гипотетических схем получения этих полимеров может быть следующей:



Стемниски и др.⁸⁴ указывают на возможность ингибиравания термической деструкции полифениловых эфиров при температурах 420—440° и термоокислительной деструкции при 250—300° органическими соединениями металлов переменной валентности (Co, Cu, Ti, Al, Mn, Ni, Fe, Be, Cr) и предлагают механизм их действия. Так, показано, что при разложении полиэфира, с одной стороны, образуются относительно стабильные свободные радикалы типа $R-O-\text{C}_6\text{H}_4-O-$ или их производные. С другой стороны, соединения металлов переменной валентности взаимодействуют с гидроперекисями следующим образом:

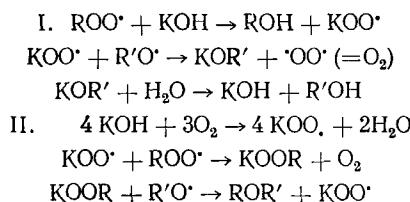


Арчер и Бозер⁸⁷ полагают, что стабилизация полифениловых эфиров органическими солями кобальта связана с взаимодействием ионов металла и активных радикалов:



Можно постулировать, что аналогичные процессы имеют место и в случае реакций радикалов $RO\cdot$, $ROO\cdot$ и др. Есть основания полагать⁵⁷, что эффективность процесса (1) при использовании неорганических солей не очень высока.

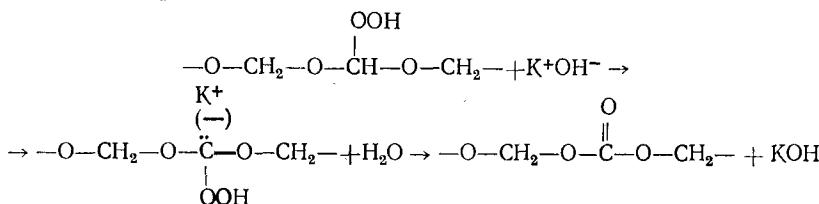
По мнению Равнера⁵⁷, высокотемпературная стабилизация в присутствии щелочей, например KOH, связана с протеканием следующих реакций



Аналогичным образом перекиси типа $ROOM$ могут генерироваться из основных солей других щелочных металлов. Однако детали этого интересного механизма требуют экспериментальной проверки.

По механизму I стабилизация, по-видимому, происходит тогда, когда имеет место щелочная катализ разложения перекисных радикалов; в других случаях может реализоваться механизм II. Следует отметить, что существует корреляция между стабилизирующей активностью гидроокисей щелочных металлов и способностью этих металлов образовывать перекиси; исключение составляют гидроокиси кальция и стронция.

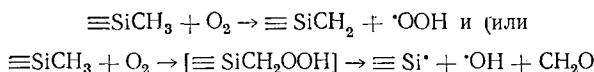
Гидроокиси щелочных металлов также сказываются эффективными стабилизаторами сополимеров триоксана с диоксоланом⁴⁸. Полагают, что щелочи разрушают гидроперекиси без разрыва макромолекулярных цепей. Так, вторичные гидроперекисные группы, присутствующие в полимере, могут реагировать с KOH по следующей схеме:



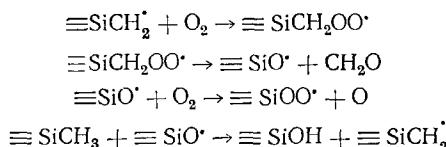
Следует заметить, что ингибирующее действие KOH наблюдается при сравнительно невысоких температурах в случае термического разложения полиэтилена^{67, 68}. При этом уменьшается разветвленность полимера, снижается концентрация «слабых мест» в макромолекулах, предотвращается образование фрагментов с ненасыщенными концевыми группировками⁶⁸.

Нильсен^{55, 56}, изучая окисление силоксановых жидкостей, использовал в качестве стабилизатора соединения железа и церия. Оказалось, что при температурах ниже 150° соединения Fe³⁺ ускоряют термоокислительную деструкцию. При более высоких температурах эти же соединения оказывают стабилизирующее действие, причем каждой температуре соответствует определенная концентрация Fe³⁺, обеспечивающая минимальную скорость окисления. Автор считает, что при деструкции силоксановых жидкостей происходят следующие превращения.

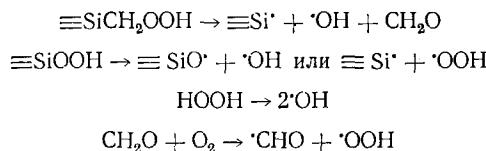
Инициирование:



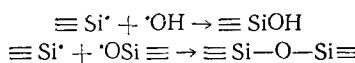
Продолжение цепи:



Разветвление цепи:

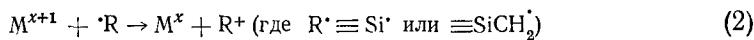


Обрыв цепи:



и т. п.

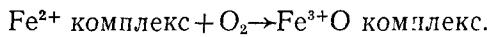
Предполагается, что гибель свободных радикалов происходит в результате восстановления иона металла:



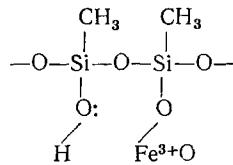
и что при достаточно высокой концентрации кислорода возможна регенерация иона металла M^{x+1} по реакции:



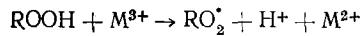
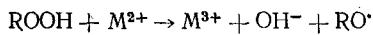
Дальнейшие исследования⁵⁶ позволили постулировать также протекание нерадикальных процессов типа $\equiv\text{SiCH}_3 + \text{Fe}^{3+}$ Ококомплекс $\rightarrow \equiv\text{SiOH} + \text{Fe}^{2+}$ комплекс с последующим окислением образующегося продукта и регенерацией исходного соединения:



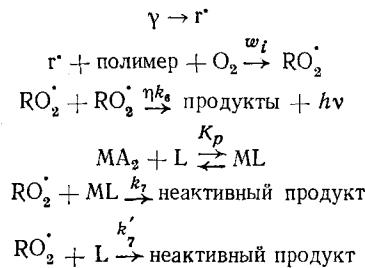
Полагают, что стабилизация диметилсилоксановой жидкости октатом железа связана с образованием хелатной структуры типа:



Имеется ряд других работ, касающихся стабилизации в присутствии ионов металлов. Однако большинство результатов относится к невысоким температурам. Тем не менее некоторые из них имеют значение при рассмотрении высокотемпературных процессов. Отметим исследование⁷⁴, где изучено влияние металлов переменной валентности на термоокисительную стабильность полиуретанов. Показано, что, если в системе имеются гидроперекиси (120°), стабилизация связана со следующими реакциями:



Можно полагать, что окисление некоторых термостойких полимеров при температурах, не превышающих 200—250°, в присутствии комплексных ингибиторов описывается схемой для ингибиционного окисления углеводородов^{74, 108, 109}:



где: γ — инициатор, распадающийся со скоростью w_i ; r^\cdot — радикал инициатора; L — молекула лиганда (например, уретана); MA_2 — соль металла переменной валентности; ML — молекула комплекса; η — суммарный выход хемолюминесценции; k — с соответствующим индексом — константы элементарных реакций.

При условии, что концентрация перекисных радикалов стационарна и $[M] \gg [L]$, справедливо выражение:

$$\frac{I_0 - I}{\sqrt{I_0 I}} = \frac{[MA_2]_0}{V w_i k_8} \left[\frac{k_7 \cdot K_p [L]_0}{1 + K_p [MA_2]_0} + k_7 \right] \quad (4)$$

где: I_0, I — начальная и конечная интенсивность свечения, K_p — константа равновесия. Уравнение (4) в ряде случаев хорошо выполняется, что подтверждает приведенную схему стабилизации.

В работе⁴² отмечается, что при температурах порядка 350° и выше механизм стабилизации полиорганосилоксанов в присутствии фталоцианинов металлов возможно связан не только с взаимодействием парамагнитных частиц с радикалами, но и с перекоординацией, сопровождающейся образованием хелатных соединений сложного строения.

Стабилизирующее действие металлов и их окислов при высоких температурах некоторые авторы^{42, 47, 51, 75, 86} связывают с ориентационным

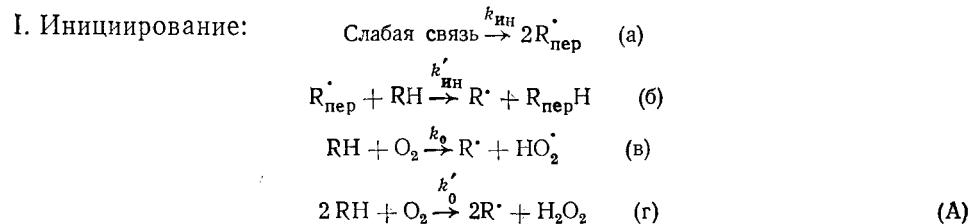
действием дисперсных частиц, которые являются центрами образования вторичных структур, либо с образованием при деструкции новых полимеров с гетероатомами металла в цепи. Действительно, отмеченные механизмы имеют место, однако они не всегда являются определяющими. Не вызывает сомнений, что в ряде случаев стабилизирующее действие многих металлов при высоких температурах в основном связано с реакцией нецепного ингибиования или с окислительно-восстановительными процессами.

Анализ работ^{29, 51, 56, 74, 75} показывает, что влияние металлов и многих неорганических соединений на старение полимеров не всегда может быть однозначно объяснено. Так, есть указания на то, что соли Fe, Sn⁷⁴, окислы Al, Cr, Zn, P, B⁷⁶, металлы Pb, Cd⁵¹ при определенных условиях ускоряют процесс окисления. В то же время в других работах^{5, 75} отмечается ингибирующее действие этих соединений. Соли Co, Cu, Ce⁷⁴, окислы Fe, Mg и др.⁸⁰ обычно стабилизируют термостойкие материалы при температурах 300—390°; при низких температурах или при 400° и выше они не ингибируют или даже ускоряют процессы разрушения полимеров^{56, 78, 80}. Многие кажущиеся противоречия в трактовке действия разнообразных стабилизаторов высокотемпературного старения полимеров легко объяснить, если учесть условия, при которых проводились исследования, а также особенности методик, которые иногда несовершены.

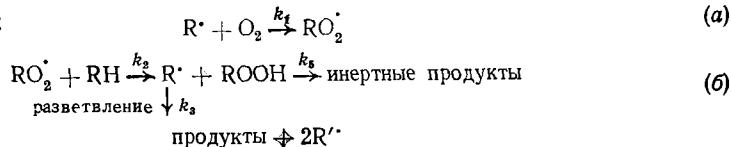
Рассмотрение табл. 1 приведенной в предыдущем разделе, показывает, что использование процессов нецепного ингибиования открывает новые возможности при решении проблемы стабилизации полимеров. На этот подход при решении задач по стабилизации термостойких полимеров внимание исследователей было обращено только в последние годы^{38, 110—112}, после того как был установлен механизм стабилизации в присутствии акцепторов кислорода, генерируемых в полимерных композициях или изделиях^{4, 19, 20, 38, 113}. В дальнейшем Шустова показала, что иногда применение метода нецепного ингибиования может оказаться эффективным при стабилизации термостойких материалов, теряющих комплекс полезных свойств под действием различных химических агентов^{37, 111, 186}.

Рассмотрим особенности механизма нецепного ингибиирования^{4, 37, 112, 114}. Высокоактивными ингибиторами, стабилизирующими окислительную деструкцию по механизму нецепного ингибиования, могут являться акцепторы кислорода, генерируемые в полимерных композициях, или акцепторы, введенные в полимер при переработке. Акцепторы первой группы проявляют высокую активность уже при комнатной температуре и поэтому технически не могут быть введены обычным путем. Акцепторы же второго типа в этих условиях проявляют низкую активность, однако при повышенных температурах они становятся достаточно эффективными.

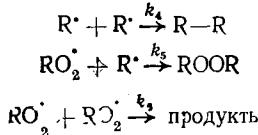
Рассмотрим общую кинетическую схему (A) окислительной деструкции полимеров, содержащих подвижные атомы водорода, участвующие в процессах инициирования^{4, 20}:



II. Развитие цепи:



III. Обрыв цепи:



IV. Нецепное ингибирирование: $Z + \text{O}_2 \xrightarrow{k_2} \text{инертные продукты}$

Если k_2 достаточно велика, то можно подобрать такие условия, когда кислород реагирует практически только с Z и не участвует в других элементарных реакциях.

На основании известных работ^{109, 115, 116} примем следующие значения констант элементарных реакций I(в), I(г), II(а) и концентрации компонентов (250—350°):

$$k_0 = 10^{-2} - 1 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}; \quad k'_0 = 10^{-3} - 10^{-1} \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{сек};$$

$$k_t = 10^8 \text{ л/моль} \cdot \text{сек};$$

$$[\text{RH}] = 10 \text{ моль/л}; \quad [\text{O}_2] = 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$[\text{R}'] = 10^{-8} - 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

Скорости соответствующих элементарных процессов с участием кислорода равны:

$$w_{\text{RH}+\text{O}_2} = k_0 [\text{RH}] \cdot [\text{O}_2] = 10^{-5} - 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot \text{сек};$$

$$w_{2\text{RH}+\text{O}_2} = k'_0 [\text{RH}]^2 \cdot [\text{O}_2] = 10^{-5} - 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot \text{сек};$$

$$w_{\text{R}'+\text{O}_2} = k_t [\text{R}'] \cdot [\text{O}_2] = 10^{-4} - 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot \text{сек}.$$

Далее примем $w_{Z+\text{O}_2} = 10^{-2} \text{ моль/л} \cdot \text{сек}$. Эти величины в пересчете на гетерогенный процесс соответствуют реальному случаю стабилизации при 350° силоксановых эластомеров пирофорным железом, генерируемым в полимере при распаде оксалата железа^{37, 113} (концентрация Fe—5 вес%; поверхность $S \approx 10 \text{ м}^2/\text{г}$, константа скорости окисления $k_{\text{Fe}} = 10^{-14} \text{ см}^2/\text{сек}$).

Таким образом, для ряда систем имеем:

$$w_{Z+\text{O}_2} \gg w_{\text{R}'+\text{O}_2}, w_{\text{RH}+\text{O}_2}, w_{2\text{RH}+\text{O}_2}.$$

Если учесть, что равновесная концентрация O_2 в полимерах мала, то легко показать, что до тех пор пока Z не прореагирует с кислородом, процессы I(в), I(г), II(а) практически не играют заметной роли.

Следует отметить, что проведенная оценка сделана на основании заниженных значений S и k_{Fe} . В реальных системах легко получить пирофорные металлы с поверхностью 100 $\text{м}^2/\text{г}$ и более^{117, 118}. Кроме того, значение константы скорости окисления может быть много больше $10^{-14} \text{ см}^2/\text{сек}$. Так, в случае меди для 350—400° $k \approx 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$, а скорость процесса $\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}$ должна достигать величины $10^2 \text{ моль/л} \cdot \text{сек}$.

Когда механизм окислительной деструкции полимеров известен, легко получить количественные критерии эффективности стабилизаторов Z . Так, при низких температурах, когда окисление полимера¹⁰⁹ протекает по классической схеме А, целесообразно рассмотреть три случая.

Если концентрация кислорода в полимере низка и скорость реакции ($-d[O_2]/dt$) прямо пропорциональна его давлению p_{O_2} , эффективное ингибирирование будет наблюдаться при выполнении условия:

$$fk'_Z [Z] \gg \frac{k_1 w_{\text{ин}}^{1/2}}{k_4^{1/2}},$$

где f — число молекул кислорода, взаимодействующих с одной молекулой стабилизатора ($fk'_Z \equiv k_Z$); $w_{\text{ин}}$ — скорость инициирования.

При высокой концентрации кислорода в полимере, когда скорость окисления не зависит от p_{O_2} , эффективное ингибирирование должно наблюдаться, если

$$fk'_Z [Z] \gg \frac{k_2 w_{\text{ин}}^{1/2}}{k_6^{1/2}} \frac{[RH]}{[O_2]}.$$

В промежуточном случае, когда обрыв цепей в отсутствие стабилизатора протекает по реакциям (4) — (6), для эффективного ингибирирования необходимо, чтобы

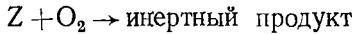
$$fk'_Z [Z] \gg \frac{k_2 w_{\text{ин}}^{1/2}}{k_6^{1/2}} \frac{[RH]}{[O_2]} \gamma,$$

где

$$\gamma = f([O_2], [RH]).$$

По мере диффузии кислорода в образец Z расходуется по реакции IV, и время жизни изделия определяется скоростью диффузии кислорода. Расчеты показывают⁴, что даже для полимеров, коэффициенты проницаемости кислорода для которых велики и имеют значения $\sim 10^{-6} \text{ см}^3/\text{см}^2/\text{сек}\cdot\text{атм}$ ^{4, 119—122}, время жизни образцов толщиной 0,1—1 см может достигать при температурах 300—400° многих десятков и сотен часов.

Для примера рассмотрим конкретный случай, когда весь диффундирующий в систему кислород взаимодействует с активным стабилизатором Z и время жизни образца определяется скоростью диффузии кислорода^{37, 38}. Допустим, что время жизни полимера τ есть время, в течение которого образец разрушается на 80% ($t_{80\%}$). Если образец имеет форму пластины, то кислород диффундирует с двух сторон, и оба фронта реакции



будут двигаться перпендикулярно поверхностям пластины по направлению к центру (встречная диффузия Z не имеет места).

Для рассматриваемого случая справедливо уравнение:

$$P = -D_{O_2} (\partial c / \partial x), \quad (5)$$

где P — проницаемость (количество вещества, перенесенного в единицу времени через единицу площади единичной толщины при нормальной концентрации или разности давлений); D_{O_2} — коэффициент диффузии; $\partial c / \partial x$ — градиент концентрации.

Далее можно записать:

$$P = D_{O_2} \frac{[O_2]_0 - [O_2]_x}{x}, \quad (6)$$

где $[O_2]_0$ — концентрация кислорода на границе раздела (моль/см³), $[O_2]_x$ — концентрация в образце на глубине x .

Обозначив через ω' удельную скорость реакции $Z + O_2$ (равную числу молей Z , прореагировавшему в единицу времени на единице площади в зоне реакции), получим:

$$\omega' = [Z] \frac{dx}{dt}, \quad (7)$$

где $[Z]$ — концентрация вещества, моль/см³; x — расстояние, см; t — время, сек.

Поскольку скорость реакции (если принять, что моль O_2 реагирует с молем Z) равна потоку кислорода в зоне реакции, а $[O_2]_0 \gg [O_2]_x$, можно записать:

$$\omega' = [Z] \frac{dx}{dt} = \frac{D_{O_2} [O_2]_0}{x}, \quad (8)$$

$$x dx = \frac{D_{O_2} [O_2]_0}{[Z]} dt. \quad (9)$$

Интегрирование выражения (9) дает:

$$\frac{x^2}{2} = \frac{D_{O_2} [O_2]_0}{[Z]} t.$$

Таким образом, движение фронта реакции в образце описывается параболическим законом.

Далее получаем:

$$t_{80\%} \equiv \tau = \frac{x^2}{2} \cdot \frac{[Z]}{D_{O_2} \cdot [O_2]_0} \approx k_0 \frac{l^2 [Z]}{D_{O_2} [O_2]_0}, \quad (10)$$

где l — толщина образца; k — коэффициент, имеющий значение около 0,1, он определяется стехиометрией процесса IV и сделанными допущениями.

Учитывая зависимость D_{O_2} и $[O_2]$ от температуры, имеем

$$\tau = \frac{k l^2 [Z]}{D_0 e^{-E_D/RT} \cdot \sigma'_0 \cdot e^{-\Delta H/RT}},$$

где E_D — энергия активации диффузии, ΔH — теплота растворимости газа, D_0 , σ'_0 — соответствующие предэкспоненты.

Однако для многих полимеров ΔH мала (от —2 до +2 ккал/мол), поэтому можно принять:

$$\tau = k \frac{l^2 [Z]}{D_0 e^{-E_0/RT} [O_2]_0}. \quad (11)$$

Поскольку в полимерных композициях значения коэффициентов диффузии могут быть малыми, порядка 10^{-8} и даже 10^{-9} см²/сек, время жизни полимерных материалов может достигать многих тысяч часов.

Уравнения (10), (11) получены в предположении, что в отсутствие стабилизатора Z полимер разрушается практически сразу. В общем случае справедливо:

$$\tau = k \frac{l^2 [Z]}{D_{O_2} [O_2]_0} + \tau' = k' l^2 [Z] + \tau', \quad (12)$$

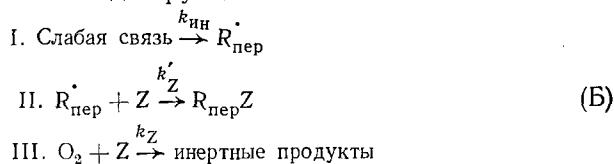
где τ' — величина, соизмеримая со временем жизни нестабилизированного образца.

Уравнение (12) получено для случая, когда нет диффузии стабилизатора и изменением концентрации кислорода за счет его реакции с полимером можно пренебречь. В работах^{39, 410} рассмотрена детальная математическая модель без учета этих ограничений. Удалось теоретически объяснить причины заметных отступлений от уравнения (12) при достаточно больших толщинах полимерных образцов. Показано также, что значение τ' может быть приравнено к времени жизни нестабилизированного образца только в случае высокоеффективных стабилизаторов, когда $\tau' \ll \tau$. Если эффекты стабилизации малы, необходимо учитывать, что

$$\tau' = t_p + (2t_p t_D^{(1)} \alpha)^{1/2}.$$

где t_p — время разрушения полимера при условии, если бы концентрация кислорода во всех его точках равнялась бы $[O_2]_0$; $t_D^{(1)}$ — время диффузии кислорода в образец, равное l^2/D_0 ; $\alpha = [Z]_0/v[O_2]_0$, где v — стехиометрический коэффициент нецепного ингибиования (количество молекул стабилизатора, вступивших в реакцию с одной молекулой кислорода).

Если стабилизатор Z является ингибитором не только окислительной, но и термической деструкции, и взаимодействует с первичными радикалами с образованием устойчивых соединений типа RZ , (цепное ингибиование), то в простейшем случае справедлива упрощенная кинетическая схема (Б) ингибиованной деструкции:



Приведенные схемы (А) и (Б) не учитывают возможности протекания процессов передачи цепи через стабилизатор ($R_1R_2 + Z^{\cdot} \rightarrow R_1^{\cdot} + ZR_2$) и некоторых других элементарных реакций. Однако удовлетворительное согласие расчетов с экспериментальными результатами указывает на то, что рассмотренный механизм процессов стабилизации может иметь место^{37, 38}.

Рассмотрим некоторые реакции типа $Z + O_2 \rightarrow$ инертные продукты, которые могут иметь значение для стабилизации полимеров. В литературе можно найти упоминания о том что ингибиторами окисления органических соединений являются такие неорганические вещества как сульфины, соединения фосфора, мышьяк, сурьма, висмут, бор, кремний, олово, свинец, сера и др.¹²³.

Однако механизм этих реакций детально не исследовался, а для стабилизации полимерных материалов некоторые из упомянутых веществ вообще не использовались⁵.

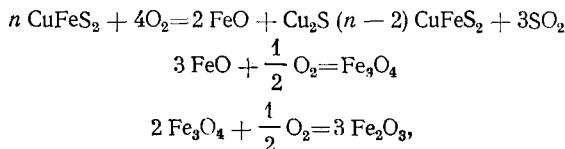
Доказательство возможности ингибиования по нецепному механизму^{4, 37} определяет необходимость изучения скоростей взаимодействия указанных ингибиторов с кислородом с целью нахождения оптимальных условий использования их в качестве стабилизаторов. Ниже наряду с классическими данными рассматриваются опубликованные в последние годы количественные исследования.

Изучена кинетика окисления сульфида кобальта¹²⁴ и показано, что процесс при температурах порядка 500°С удовлетворительно описывается уравнением:

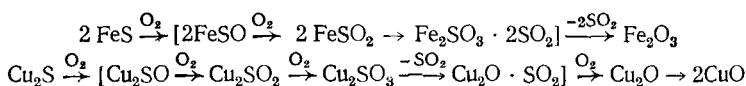
$$\frac{d\alpha}{dt} = K(1-\alpha)^n,$$

где α — степень окисления; K и n — константы, причем $K=f(T, P_{O_2}, S_0)$; P_{O_2} — давление кислорода, S_0 — поверхность образца.

Установлено¹²⁵, что Co_9S_8 интенсивно окисляется при температуре $200^\circ C$ с образованием комплекса $Co_9S_8O_8$. В ряде работ определены температуры максимальной скорости окисления сульфидов Sb_2S_3 , $AlFeS$, FeS , Cu_3FeS_3 , $CuFeS_2$, Fe_7S_8 , MoS_2 , ZnS , PbS , Cu_2S_3 , CdS и др.¹²⁶ и установлен механизм реакций¹²⁷. Так, показано, что окисление халькопирита описывается схемой:



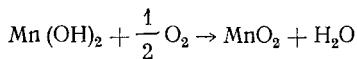
а окисление сульфидов железа и меди протекает по схеме¹²⁸



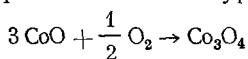
Следует заметить, что многие сульфиды являются также эффективными синергистами, разрушая перекиси по молекулярному механизму^{129, 130}. Так, в работе¹³⁰ показано, что WS_2 , увеличивая скорость разложения гидроперекисей, заметно снижает выход радикалов при распаде.

Сурьма медленно окисляется при температурах ниже 350° ; при 500° процесс протекает быстро с образованием Sb_2O_3 и далее Sb_2O_4 ¹³¹. Интенсивное окисление кремния и свинца наблюдается при температурах, превышающих 400° ¹³²⁻¹³⁴.

Хорошо изучено окисление ряда гидроокисей металлов переменной валентности: $Fe(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Mn(OH)_2$ и др. Гидроокись двухвалентного марганца интенсивно поглощает кислород уже при низких температурах¹³⁵:



Некоторые окислы металлов переменной валентности также являются эффективными акцепторами кислорода^{136, 137, 138}. Например, кинетика процесса окисления CoO , протекающего по уравнению

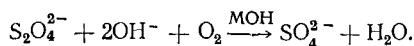


хорошо описывается уравнением:

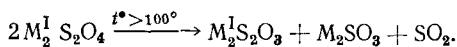
$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$$

где k — константа.

В качестве поглотителей кислорода можно использовать дитиониты (например, гипосульфит натрия $Na_2S_2O_4$), которые в присутствии щелочей легко взаимодействуют с O_2 по реакции¹³²:



Однако дитиониты, как правило, неустойчивы и при нагревании распадаются:



Двойные соли щелочных металлов и дитионит цинка ZnS_2O_4 более устойчивы.

Акцепторами кислорода, используемыми в модельных реакциях, иногда служат сульфиты^{139–141}, пирогаллол в смесях со щелочами^{142–145} и другие соединения^{135, 146, 147}.

Активными акцепторами кислорода являются высокодисперсные металлы, генерируемые в полимерах при высоких температурах. Так, медь с разбитой поверхностью поглощает кислород уже при низких температурах¹⁴⁸. При температурах 400–500°C скорость процесса чрезвычайно велика, однако из-за высокого давления паров диссоциированной CuO полностью удалить кислород из системы при этих температурах не удается¹³⁵. Металлическое серебро и серебро на носителях (Al₂O₃ и др.) поглощает O₂ при температурах 200–300°C; палладий при низких температурах служит катализатором реакции H₂ с O₂, которая протекает быстро и полностью^{149–151}. Мелкодисперсное железо активно реагирует с кислородом уже при низких температурах с образованием окислов^{117, 149–152}. Термодинамика окисления металлов и различных веществ в твердой фазе хорошо известна^{149–151}; имеются также исследования, посвященные термодинамическим аспектам защиты высокотермостойких материалов от окисления путем введения металлов¹⁵³.

Кинетика окисления твердых веществ часто сложна и в зависимости от их природы, характера поверхности, толщины окисной пленки описывается уравнениями различных типов^{117, 118, 135, 149–151, 154, 155}. При постоянном перепаде концентрации дифундирующего при окислении компонента обычно выполняется параболический закон:

$$(\Delta l')^2 = 2k't \text{ или } \left(\frac{\Delta m}{s}\right)^2 = k''t, \quad (13)$$

где l' — толщина окисного слоя, см; k' — константа, см²·сек⁻¹; $\Delta m/s$ — увеличение массы окисла на единицу площади, г·см⁻²; k'' — константа, г²·см⁻⁴·сек⁻¹.

Если скорость окисления определяется на границах раздела фаз, выполняется линейный закон:

$$\frac{\Delta m}{s} = k'''t, \quad (14)$$

где k''' — константа, г·см⁻²·сек⁻¹.

В более сложном случае, когда следует учитывать оба закона, часто справедливо уравнение:

$$\frac{\Delta m}{s} \cdot \frac{1}{k'''} + \left(\frac{\Delta m}{s}\right)^2 \frac{1}{k''} = t. \quad (15)$$

При окислении очень тонких пленок или супермелкодисперсных металлов наблюдается кубическая зависимость $\Delta m/s$ от времени:

$$\left(\frac{\Delta m}{s}\right)^3 = k''_c t \quad (16)$$

где k''_c — константа, г³·см⁻⁶·сек⁻¹; а иногда — логарифмическая или обратная логарифмическая зависимости:

$$\begin{aligned} \Delta l' &= k_1 \text{ — const} \cdot \ln t, \\ \frac{1}{\Delta l'} &= k_1 \text{ — const} \cdot \ln t. \end{aligned} \quad (17)$$

Использование уравнений (13)–(17) позволяет рассчитывать скорость процессов Z+O₂→инертный продукт в зависимости от дисперс-

ности вещества (металла, сульфида и т. п.) и находить оптимальные условия эксплуатации полимера, стабилизированного тем или другим активным стабилизатором.

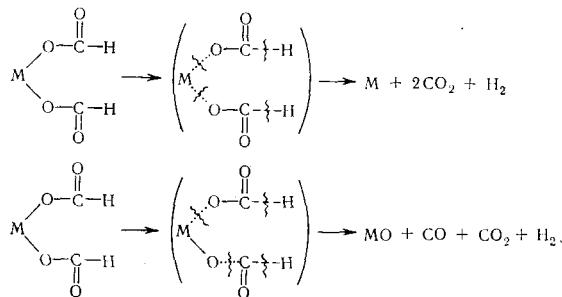
Если высокоактивный стабилизатор Z находится в полимере в атомно-, молекулярнодисперсном или мелкодисперсном состоянии, скорость его окисления, как уже указывалось, определяется диффузией кислорода в образец, и движение фронта реакции (при отсутствии встречной диффузии Z) строго подчиняется параболическому закону.

IV. ГЕНЕРИРОВАНИЕ ВЫСОКОАКТИВНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

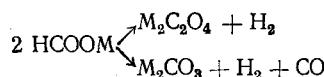
Известно большое число химических процессов получения высокоактивных соединений, являющихся эффективными акцепторами (поглотителями) кислорода или свободных радикалов. Многие из этих реакций могут использоваться для высокотемпературной стабилизации полимеров или служить модельными для детального изучения механизма ингибиционного старения термостойких полимерных материалов. Разумеется, ввиду разнообразия химизма таких процессов, условий их протекания и реакций продуктов превращения, выбор стабилизирующих систем должен быть основан на учете особенностей конкретной полимерной системы.

Рассмотрим ряд процессов генерирования высокоактивных стабилизаторов, которые могут являться модельными. Наибольший интерес представляет генерирование мелкодисперсных металлов и окислов металлов низшей валентности из органических солей металлов^{75, 132, 137}.

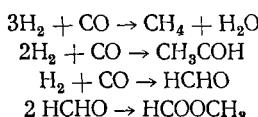
Хорошо изучен распад различных формиатов, в результате разложения которых образуются пирофорные металлы или их окислы. Разложение формиатов Co, Ni, Cu, Pb протекает по схемам¹⁵⁶:



тогда как формиаты щелочных металлов распадаются с образованием оксалатов и карбонатов:



При распаде этих веществ в результате побочных реакций типа:



образуются другие продукты. Однако роль побочных реакций при распаде формиатов Co, Ni, Cu, Pb мала, и основными продуктами являются M, MO, CO, CO₂, H₂.

ТАБЛИЦА 2
Температурные интервалы разложения формиатов¹⁵⁶

Формиат	Температурный ин- тервал разложения, °C	Газообразные продукты разложения
Na (HCOO)	320—420	H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ и др.
K (HCOO)	360—480	то же
Ca (HCOO) ₂	400—495	»
Sr (HCOO) ₂	340—500	»
Ba (HCOO) ₂	400—460	»
Mg (HCOO) ₂	330—460	»
Mn (HCOO) ₂	260—410	»
Zn (HCOO) ₂	210—360	»
Cd (HCOO) ₂	230—305	»
Cu (HCOO) ₂	170—225	только H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄
Co (HCOO) ₂	245—300	то же
Ni (HCOO) ₂	260—290	»
Pb (HCOO) ₂	260—340	»

ТАБЛИЦА 3
Соотношения между количеством продуктов реакции при распаде некоторых формиатов¹⁵⁶

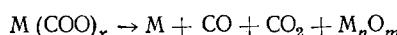
Формиат	[M ²⁺]/[M ²⁺ +M], %	[CO]/[CO+CO ₂], %	Формиат	[M ²⁺]/[M ²⁺ +M], %	[CO]/[CO+CO ₂], %
Co (HCOO) ₂	49,1	24,5	Cu (HCOO) ₂	9,6	4,0
Ni (HCOO) ₂	19,7	40,3	Pb (HCOO) ₂	16,3	7,5

ТАБЛИЦА 4
Температурные интервалы разложения оксалатов^{159, 160, 162, 163}

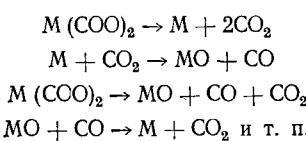
Оксалат	Температурный ин- тервал разложения, °C	Оксалат	Температурный ин- тервал разложения, °C
Mg (COO) ₂	390—430	Ni (COO) ₂	200—290
Mn (COO) ₂	340—370	Cu (COO) ₂	270—330
Fe (COO) ₂	320—340	Ag (COO) ₂	100—160
Co (COO) ₂	310—330	Zn (COO) ₂	310—350
Ni (COO) ₂	260—320	Pb (COO) ₂	310—370

В табл. 2 и 3 приведены данные о реакциях разложения различных формиатов¹⁵⁶.

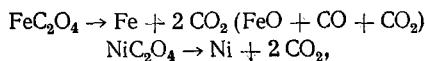
Металлы и их окислы легко генерировать при разложении оксалатов (см. табл. 4). Процесс можно описать общей схемой:



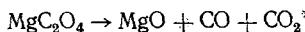
Эта схема предполагает протекание различных процессов типа^{157—160}:



Оксалаты переходных металлов, например железа и никеля, распадаются с образованием пирофорных продуктов:



тогда как оксалаты щелочных и щелочноземельных металлов, разлагаясь, превращаются в стабильные окислы, например:

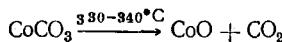


Кинетика распада окислов часто хорошо описывается уравнением Ерофеева^{157, 159–161}

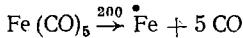
$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n).$$

Металлы и их окислы можно также генерировать при распаде других соединений металлов⁷⁵. При этом наряду с металлами выделяются различные газообразные продукты, например, при распаде формиатов — H₂ и CO, которые при высоких температурах могут участвовать в реакциях обрыва цепи при термической деструкции. Кроме того, водород способен регенерировать металл, а также гидрировать «слабые места» примесного характера. Все это обуславливает улучшение исходных свойств полимера и повышает его термостойкость^{186, 187}.

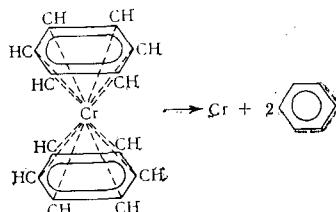
Распад карбонатов сопровождается образованием окислов, которые могут служить активными наполнителями. Если получается окись металла низшей валентности, она может являться акцептором кислорода. Классическим примером является распад карбоната Co²⁺ с образованием закиси кобальта^{187, 184}:



Термохимическое разложение карбонильных, циклопентадиенильных, ареновых соединений приводит к образованию чистых мелкодисперсных металлов либо хорошо окисляющихся продуктов. Например, при распаде пентакарбонила железа получается так называемое карбонильное железо^{165, 166}:

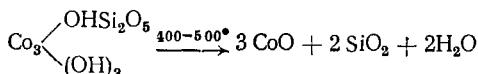


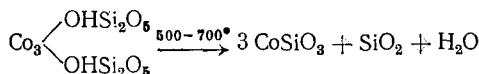
Представитель ареновых соединений — дибензольхром при температурах выше 300° распадается с образованием пиролитического хрома и бензола^{167, 168}.



В табл. 5 приведены значения энергии диссоциации связей \bar{D} некоторых карбонильных, циклопентадиенильных, ареновых соединений переходных металлов, которые являются мерой их термостабильности^{169, 170}.

Разложение некоторых других химических соединений также приводит к образованию акцепторов кислорода. Так, основные силикаты кобальта распадаются с образованием закиси кобальта или силикатов двухвалентного кобальта, способных быстро окисляться на воздухе¹⁷¹





Акцепторы кислорода (свободных радикалов) легко получить в полимерах путем восстановления различных соединений металлов до чистых металлов или до их окислов низшей валентности. Описаны методы восстановления соединений Ag, Cu, Fe, Ni, Co и др. такими восстановителями, как H₂, CO, CH₄, и т. п.¹⁷²⁻¹⁷⁸. Последние получаются в полимерах

ТАБЛИЦА 5

Энергии диссоциации (\bar{D}) связи M—CO, M—C₆H₅, M—лиганд

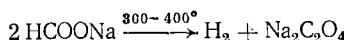
Соединение	Связь	\bar{D} , ккал/моль
Ni (CO) ₄	M—CO	35,2
Fe (CO) ₅	»	28,1
Mn (CO) ₁₀	»	23
Cr (CO) ₆	»	29,5
Mo (CO) ₆	»	36,2
W (CO) ₆	»	42,4
Ni (C ₆ H ₅) ₂	M—C ₆ H ₅	60,8
Fe (C ₆ H ₅) ₂	»	74,1
V (C ₆ H ₅) ₂	»	88,
Ti (C ₆ H ₅) ₂	»	108
Cr (C ₆ H ₅) ₂	M—лиганд	40
Mo (C ₆ H ₅) ₂	»	51
V (C ₆ H ₅) ₂	»	68

ТАБЛИЦА 6

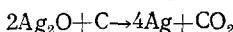
Энергии разрыва (ΔH°) связи M—R

Реакция	ΔH_{298}° , ккал/моль
ZnCH ₃ =CH ₂ +Zn	39
Bi (CH ₃) ₃ =CH ₃ +Bi (CH ₃) ₂	44
Cd (CH ₃) ₂ =CH ₃ +CdCH ₃	44,2
Zn (CH ₃) ₂ =CH ₃ +ZnCH ₃	47,1
Zn (CH ₃) ₃ =CH ₃ +Zn (CH ₃) ₂	47,2
As (CH ₃) ₃ =CH ₃ +As (CH ₃) ₂	54,6
Sb (CH ₃) ₃ =CH ₃ +Sb (CH ₃) ₂	57
Hg (CH ₃) ₂ =CH ₃ +HgCH ₃	57,2
Ga (CH ₃) ₃ =CH ₃ +Ga (CH ₃) ₂	60
Si (CH ₃) ₄ =CH ₃ +Si (CH ₃) ₃	71,8
Sn (CH ₃) ₄ =CH ₃ +Sn (CH ₃) ₃	82

при распаде карбонилов, формиатов, оксалатов и многих других соединений. Примером таких процессов может служить уже упомянутая выше реакция разложения формиата натрия:

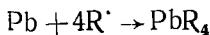


Эффективными оказываются твердофазные методы восстановления окислов металлов графитом¹⁷⁵. Например, реакция



при хорошем контакте реагентов протекает уже при температурах 100—200° С¹⁷⁴.

Генерируемые в полимерах акцепторы кислорода часто могут оказаться активными акцепторами радикалов, инициирующими термическую деструкцию. Достаточно указать на хорошо известные реакции Pb, Zn, Sb, As, Bi с алкильными радикалами, приводящие к образованию металлогорганических соединений¹⁷⁹, например:



Подбор акцепторов радикалов, как уже указывалось, может быть проведен на основании данных о прочности соответствующих связей (например, C—M, Si—O—M и т. д.) и температурного интервала использования полимера. В табл. 6 и 7 приведены¹⁸⁰ энергии разрыва некоторых связей M—CH₃ и энергии диссоциации связей Me₃ Э—X.

При использовании металлов в качестве акцепторов радикалов необходимо также учитывать их эффективность как передатчиков цепи и их способность отрывать некоторые атомы от молекул¹⁸¹. Эти реакции могут привести не к ингибированию, а к инициированию распада полимера.

При относительно высоких температурах цепные процессы разложения полимеров могут замедляться такими акцепторами радикалов, как

ТАБЛИЦА 7
Энергии диссоциации (\bar{D}) связей $\text{Me}_3\text{Э}-\text{X}$, ккал/моль *

X	Элемент (Э)				
	C	Si	Ge	Sn	Pb
H	104	81	73	70	(49)
Me	88	76	68	61	40
MMe_3	80	67	62	53	(23)
OH	91	119	(85)	72	(58)
F	118	(143)	(113)	—	—
C	82	104	(81)	94	—
Br	69	87	(66)	83	—
I	56	78	(51)	69	—

* Цифры, приведенные в скобках, как правило, получены из данных для молекул EX_4 ; значения \bar{D} $\text{Me}_3\text{Э}-\text{X}$ обычно больше, чем величина, полученная этим способом.

CO , SO_2 и др.; эти соединения вступают в реакцию типа сополимеризации, что приводит к образованию менее реакционноспособных по сравнению с исходными $R^{\cdot 179}$ радикалов $R-\text{CO}^{\cdot}\text{R}-\text{SO}_2^{\cdot}$ и других.

Особое место среди методов генерирования стабилизаторов занимает использование соединений включения ^{4, 182}. Этот прием получил название «структурно-химической стабилизации наполнителя или стабилизаторов». Высокоактивное стабилизирующее вещество в таких соединениях оказывается структурно-изолированным и не может взаимодействовать с кислородом и другими химическими агентами при его введении в полимер. В процессе же термообработки или эксплуатации соединение включения распадается с выделением стабилизатора.

Хорошей моделью, позволившей изучить процесс генерирования стабилизатора такого типа, является реакция виниловой полимеризации в присутствии комплекса амилозы — I_2 ¹⁸². Процессы, протекающие в такой системе, можно представить следующим образом:

1. Распад инициатора: инициатор $\rightarrow 2R^{\cdot}_{\text{пер}}$ $w_{\text{расп}}$
2. Распад соединения включения (генерирование ингибитора): соединение включения $\rightarrow \text{I}_2$ $w'_{\text{расп}}$
3. Инициирование: $R^{\cdot}_{\text{пер}} + \text{Mo} \xrightarrow{k_p} R^{\cdot}_1$
4. Рост цепи: $R^{\cdot}_n + \text{Mo} \xrightarrow{k_p} R^{\cdot}_{n+1}$
5. Бирадикальный обрыв цепи: $R^{\cdot}_n + R^{\cdot}_m \xrightarrow{k_0} \text{продукты}$
6. Обрыв цепи на ингибиторе:



Здесь $R^{\cdot}_{\text{пер}}$ — первичный радикал, Mo — мономер, R^{\cdot} — растущие радикалы, $w_{\text{расп}}$, $w'_{\text{расп}}$ — скорости распада инициатора и соединения включения.

Из схемы (B) следует, что скорость ингибированной полимеризации $w_{\text{инг}}$ равна:

$$w_{\text{инг}} = k_p [R^{\cdot}] [\text{Mo}] = \frac{k_p}{k_0^{1/2}} [\text{Mo}] (w_{\text{ин}} - w_{\text{генер}})^{1/2}$$

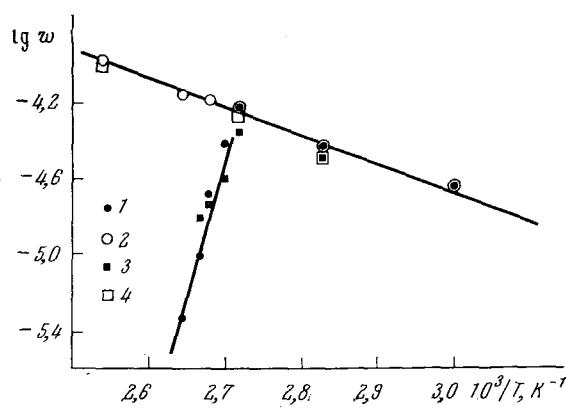
где $w_{\text{ин}}$ и $w_{\text{генер}}$ — скорости инициирования и генерирования ингибитора.

Далее легко показать, что справедливо следующее соотношение:

$$\lg (w_n^2 - w_{\text{ини}}^2) = \text{const} - \frac{2E_p - E_0 + E_{\text{генер}}}{2,3R} \cdot \frac{1}{T},$$

где w_n — скорость неингибиированной реакции, E с индексами — энергии активации соответствующих процессов.

Рис. 1. Зависимость логарифма скорости полимеризации стирола при постоянной скорости инициирования от обратной температуры. $w_{\text{ини}} = 3 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек. Инициаторы: динитрил азобисизомасляной кислоты ($T < 95^\circ\text{C}$) и перекись кумиля ($T \geq 95^\circ\text{C}$). 1 — 18 г/л соединения включения ($[I_2] = 7 \cdot 10^{-4}$ моль/л), соотношение диметилформамид (ДМФА): стирол (СТ) = 2 : 1; 2 — соединения включения отсутствуют, ДМФА : СТ = 2 : 1; 3 — 18 г/л соединения включения ($[I_2] = 7 \cdot 10^{-4}$ моль/л), ДМФА : СТ = 5 : 1; 4 — соединения включения отсутствуют, ДМФА : СТ = 5 : 1



На рис. 1 представлена зависимость $\lg w$ от $1/T$ для рассматриваемого случая; видно, что при определенной температуре процесс начинает резко замедляться за счет генерирования сильного ингибитора при распаде соединения включения.

V. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ НЕКОТОРЫХ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из приведенных выше данных, имеется ряд обоснований как механизмов цепного, так и нецепного ингибиования процессов старения термостойких полимеров.

Механизмы цепного ингибиования изучаются уже давно, однако многие из них основаны на всевозможных предположениях и аналогиях; данные о константах элементарных процессов практически отсутствуют. Последнее, по-видимому, связано с отсутствием единой общей схемы ингибиированной деструкции. В то же время, хотя механизмы нецепного ингибиования для ряда важных случаев открыты недавно⁴, они легко могут быть доказаны вследствие их большей общности.

Принимая во внимание возможность нецепного ингибиования в присутствии металлов, окислов, сульфидов и других соединений, можно объяснить некоторые ранее непонятные факты. Так, стабилизирующее действие ацетилацетонатов кобальта и других металлов¹⁸³ может быть связано не только с обрывом цепей окисления, но и с поглощением O_2 по реакции нецепного ингибиования. Подобно этому другие системы, содержащие Co^{2+} ^{146, 147, 171} могут превращать кислород в ионную форму и тем самым переводить его в неактивное, с точки зрения радикального механизма, состояние:



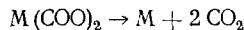
Следует также заметить, что реакция (18), в общем виде представленная уравнением (3), часто является одной из элементарных стадий цепного механизма и также может быть отнесена к процессам нецеп-

ного ингибиования. Однако отсутствие количественных данных не позволяет оценить ее значение при стабилизации.

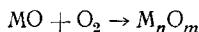
Стабилизирующее действие некоторых сульфидов⁵, коллоидных металлов, сформированных электролитически в среде полимера^{75, 184}, и других соединений^{53, 67, 72, 185}, как уже указывалось, также может быть связано не только с цепным механизмом, но и с реакцией нецепного ингибиования $Z + O_2$.

Нами получен ряд результатов, позволяющих доказать возможность ингибиования окислительной деструкции полимеров нецепным путем и объяснить некоторые ранее известные факты. Так, предложенный механизм стабилизации^{4, 37, 113} имеет место при изучении высокотемпературного окислительного старения (300—500° С) полиоргансилоксанов, стабилизованных активными акцепторами кислорода Fe, Cu, Co, NiO, FeO и др., генерированными при распаде оксалатов в полимерных материалах. Доказательствами нецепного механизма стабилизации полиграносилоксанов в присутствии Fe, FeO и Cu являются следующие данные:

1. Количество генерированного в полимере акцептора кислорода, полученного при распаде оксалатов, соответствует рассчитанному по реакциям:



2. По мере диффузии кислорода в образец весь металл (окисел) превращается в соответствующий стабильный окисел:



3. Полимер, который практически сразу разрушается в отсутствие стабилизатора, в присутствии металлов (акцепторов) начинает интенсивно разрушаться только после того, как весь металл израсходован.

4. Теоретически полученное выражение (12) хорошо выполняется.

5. Вычисленное значение τ удовлетворительно согласуется с полученными экспериментально.

6. Скорости процессов взаимодействия O_2 с RH и R' , вычисленные на основании значений констант скоростей и концентрации компонентов, в условиях эксперимента значительно меньше скорости процесса (19).

7. Эффект стабилизации определяется способностью металла или его окисла низшей валентности образовывать стабильный окисел и скорость поглощения кислорода в условиях эксперимента.

Ниже приведены данные по стабилизации термостойких полимеров в присутствии металлов или их смеси с окислами низшей валентности, генерированных при распаде оксалатов и других соединений в полимерах. В дальнейшем принимается, что кислород акцептируется смесью Металл — Окисел, которая для краткости называется Металл.

На рис. 2 показано изменение относительного удлинения и прочности на разрыв резины на основе силоксанового каучука. Видно, что образцы, стабилизированные мелкодисперсными металлами, сохраняют свои свойства в 3—4 раза дольше, нежели образец, стабилизированный одним из лучших ранее известных стабилизаторов этой системы — редоксайдом.

Из табл. 8 видно, что образцы полимера на основе метилфенилсилоксана, стабилизированные мелкодисперсными Fe и CoO, сохраняют свои свойства в допустимых пределах дольше, чем образец, стабилизированный одним из лучших стабилизаторов на основе соли Ce³⁺.

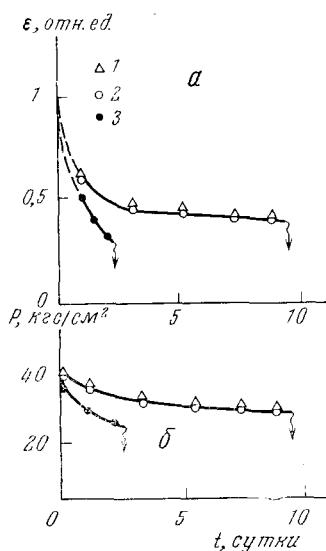


Рис. 2

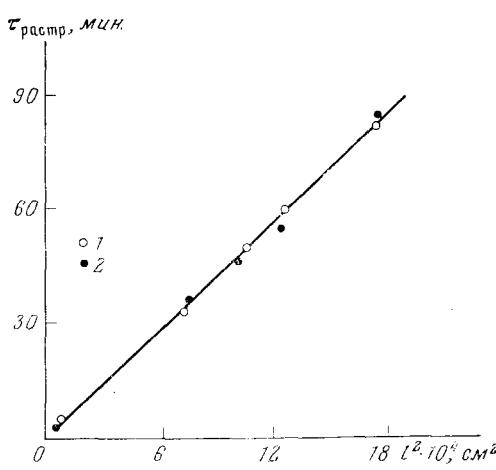


Рис. 3

Рис. 2. Изменение относительного удлинения ϵ (а) и предела прочности при растяжении P (б) образцов резины на основе метилфенилсиликсанового каучука в процессе термостарения при температуре 350°С: 1 — стабилизация мелкодисперсным Fe, 2 — стабилизация мелкодисперсной Си, 3 — стабилизация Fe_2O_3 (редоксайд); стрелками показан момент разрушения образцов. Исходные значения ϵ составляют 200—300%

Рис. 3. Зависимость времени жизни $\tau_{\text{растр}}$ отверженных пленок триметилциклоналилоксана, стабилизированного мелкодисперсным Fe ($[Fe]=0,3$ моль/кг), от квадрата толщины образца l^2 при температуре 400°С. Время жизни образцов определяли по растворению пленок (1) и по поглощению кислорода (2)

В табл. 9 приведены данные о поглощении кислорода образцами¹¹², содержащими мелкодисперсные металлы, генерируемыми в полимере. Видно, что количество поглощенного кислорода близко к рассчитанному по реакции $Z + \text{O}_2 \rightarrow$ окисел; некоторые отклонения от расчетных величин связаны с дополнительным поглощением кислорода поверхностными слоями полимера после израсходования в них стабилизатора и другими неуточненными факторами.

На рис. 3 приведена зависимость времени жизни пленок триметилциклоналилоксана различной толщины на воздухе при 400°С в присутствии мелкодисперсного железа³⁷, на рис. 4 — кинетическая кривая поглощения кислорода. Область снижения скорости поглощения O_2 на кривой рис. 4 согласуется с значением времени жизни образцов $\tau_{\text{растр}}$ и соответствует моменту полного израсходования стабилизатора O_2 по реакции $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$. Из рис. 4 также следует, что начальная скорость поглощения кислорода образцом $w'_{\text{инт}}$ примерно в 4 раза боль-

ТАБЛИЦА 8

Старение полимера на основе метилфенилсиликсана при 400°С на воздухе.
Наполнитель TiO_2 (30%). Толщина образца полимера 1 мм по (Шустовой)

Стабилизатор (1%)	Время сохранения прочности на уровне исходной, час ($P_0 = 15$ кгс/см ²)	Время, к моменту которого относительное удлинение ϵ при разрыве равно 60%, час
Без стабилизатора	5,0	5,0*
Соль церия Ce^{3+}	7,0	10,0*
CoO	12,0	19,5*
Fe	24,5	19,5**

* $\epsilon_{\text{исходное}} = 100\%$;

** $\epsilon_{\text{исходное}} = 160\%$.

ТАБЛИЦА 9

Поглощение кислорода в полимере стабилизатором, генерированным в образце trimetilциклополисилоксана (400°C).

Стабилизатор	Реакция	Количество O_2 , поглощенное образцом, см ³	
		расчет	эксперимент
Fe	$\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{Fe}_3\text{O}_4)$	1,00	1,02
		1,28	1,33
Cu	$\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}$	1,00	1,05
		1,30	1,32

шее скорости окисления полимера w после израсходования стабилизатора. Если даже считать, что процесс окисления стабилизатора протекает в кинетической области, то и в этом случае $4w = w'_{\text{инт}}$. Последнее означает, что основной критерий нецепного ингибиования в первый момент времени удовлетворительно выполняется и стабилизация при данных условиях в основном связана с реакцией мелкодисперсного железа с кислородом. Из рис. 3 и 4 видно, что уравнение (12) для изучаемой системы хорошо выполняется.

На рис. 5 и 6 приведены результаты^{186, 187} определения времени израсходования стабилизатора и времени жизни полимерных композиций

ТАБЛИЦА 10

Скорости w реакции $Z + \text{O}_2$ при окислительной деструкции, вычисленные по экспериментальным данным работ^{117, 149–151, 188} (350°C)

Стабилизатор, генерируемый в полимере (%)	Удельная поверхность, м ² /г	w , моль/л·сек
Fe	10	10^{-2}
	100	10^{-1}
Cu	10	10^{-1}
	100	1

ческого закона (12), что связано со значительным поглощением кислорода полимером после израсходования стабилизатора^{39, 110}.

Табл. 10 содержит значения скоростей реакций нецепного ингибиования $Z + \text{O}_2 \rightarrow$ окисел (в пересчете на скорость гомогенного процесса), вычисленные с точностью до множителя 3 с использованием экспериментальных данных и параболического уравнения (13). Из табл. 10 видно, что общий феноменологический критерий (см. стр. 1704) $w_{Z+\text{O}_2} \gg w_{R+\text{O}_2}$, $w_{RH+\text{O}_2}$, $w_{2RH+\text{O}_2}$ хорошо выполняется.

Приведенные результаты дают основание полагать, что наравне с методами цепного ингибиования, приемы нецепного ингибиования окислительной деструкции могут с успехом использоваться для стабилизации ряда термостойких полимеров.

Недавно созданные тесты позволяют оценивать реакционную способность стабилизаторов нецепного ингибиования¹⁶³. Кроме того, создана группа тестов, позволяющих оценивать реакционную способность любых ингибиторов в радикальных цепных реакциях^{40, 189–191}.

на основе trimetilциклополисилоксана, стабилизированных мелкодисперсным железом при 500°C . По мере превращения железа в окись Fe^{3+} наблюдается увеличение интенсивности сигнала с $g=2,0$, которое заканчивается к моменту $\tau_{\text{ЭПР}}$.

Таким образом, τ , определенные методом «растрескивания» $\tau_{\text{растр.}}$, методом измерения кинетики поглощения кислорода τ_{O_2} и методом ЭПР — $\tau_{\text{ЭПР}}$, хорошо согласуются между собой^{186, 187}.

Следует заметить, что при изучении деструкции толстых пленок наблюдаются отклонения от параболи-

Рис. 4. Кинетика поглощения кислорода образцом пленки триметилциклогексилоксана ($l=140-150 \text{ мкм}$, $\text{Fe}=0,3 \text{ моль/кг}$), стабилизированного пирофорным железом (а), и зависимость времени жизни образца τ_{O_2} от концентрации пирофорного железа (б)

Рис. 5. Определение времени израсходования стабилизатора $\tau_{\text{ЭПР}}$ в пленках триметилциклогексилоксана ($l=160 \text{ мкм}$, $[\text{Fe}]=0,3 \text{ моль/кг}$) методом ЭПР по изменению интенсивности I (отн. ед.) сигнала (500°C)

Рис. 6. Зависимость времени жизни пленок полимера на основе триметилциклогексилоксана, стабилизированного мелкодисперсным железом в присутствии компонентов, разлагающихся с выделением H_2 , от квадрата толщины образца (а) и концентрации стабилизатора (б). Время жизни образцов определяли по растескиванию образцов пленок (1), по поглощению кислорода (2) и путем изучения расхода стабилизатора методом ЭПР (3)

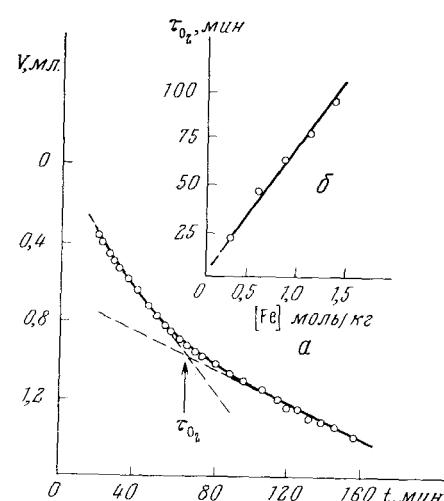


Рис. 4

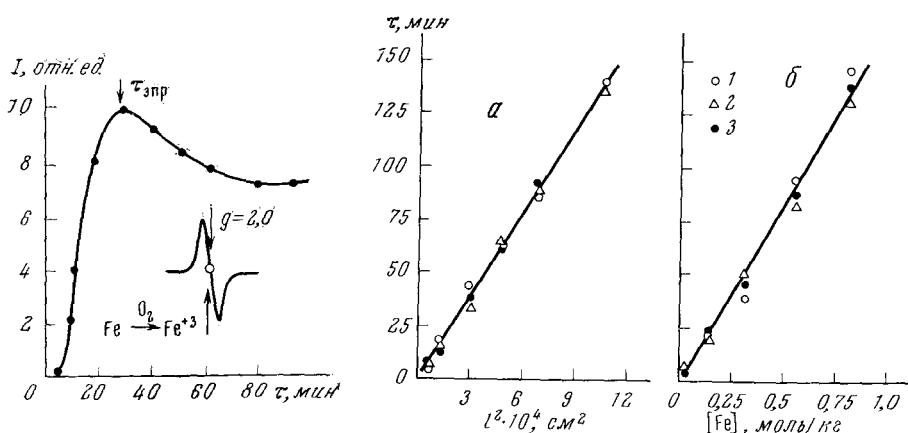


Рис. 5

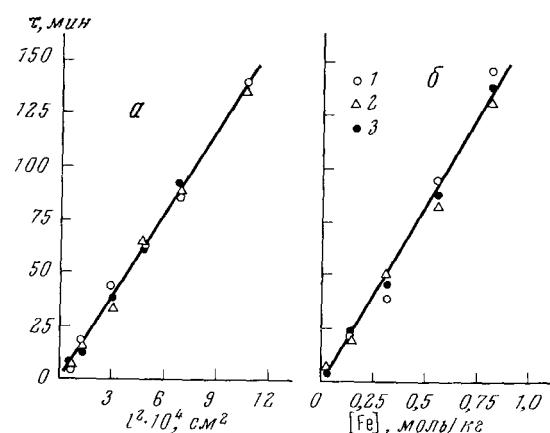


Рис. 6

Помимо практической значимости эти работы представляют теоретический интерес. Так, удалось показать, что константы скорости многих бимолекулярных радикальных реакций имеют постоянный предэкспонент, равный $10^{7,2 \pm 0,2} \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ в жидкой фазе и $10^{8,8 \pm 0,1} \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ в газовой фазе^{190, 191}. В дальнейшем Цепалов установил, что различие в предэкспонентах констант скорости этих реакций имеет место только для реакций радикального замещения. Для многих реакций рекомбинации радикалов как в жидкой, так и в газовой фазе предэкспоненты констант скорости имеют значение $10^{8,8}$. Установлено также, что абсолютные значения констант скорости этих реакций в газовой и жидкой фазе совпадают. Это дает основание считать, что только для реакций с постоянным предэкспонентом, равным $10^{8,8} \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ константы скорости действительно элементарные. В реакциях с постоянным предэкспонентом $10^{7,2} \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ константы скорости, по-видимому, эффективные и яв-

ляются комбинацией двух или нескольких элементарных констант скорости.

В последнее время появились работы по механизму образования и деструкции металлополимеров¹⁹²⁻¹⁹⁵. Показано, что эти материалы, как и некоторые полимерные и другие гетерогенные композиции, в которых генерировались металлы^{196, 197}, обладают ценными свойствами. Однако повышение термоокислительной стабильности таких систем авторы работ¹⁹²⁻¹⁹⁵, как и ранее^{75, 197}, не связывают с взаимодействием активных металлов с кислородом, т. е. с процессом нецепного ингибиования^{20, 37, 38}. Как правило, эти исследования^{192-195, 197} выполнены в условиях, когда процессы терморазрушения металлополимеров могут лимитироваться диффузией кислорода и продуктов деструкции. По-видимому, во многих случаях высокую термоокислительную стабильность металлополимеров, как и полимеров, стабилизованных металлами^{4, 5, 35, 69, 198}, можно связать не только с природой этих материалов, но и с их стабилизацией, протекающей по механизму нецепного ингибиования.

Интересные результаты получены по окислению расплавов полиэтилена на металлических поверхностях и в присутствии мелкодисперсных металлов^{199, 200}; особенности этих процессов могут быть объяснены с привлечением известных цепных и нецепных механизмов ингибиования.

Нецепное ингибиование окислительной деструкции при высоких температурах оказывается эффективным в случае использования пирофорных окислов металлов низшей валентности, таких как FeO и CoO³⁷, сульфидов, мелкодисперсного кремния²⁰¹ и других акцепторов кислорода^{202, 203}. В последнее время авторами обзора показано, что стабилизация кремнийорганических покрытий FeO и кремнием позволяет в десятки раз увеличить продолжительность их эксплуатации при температурах 500—1000° С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Задачи фундаментальных исследований в области старения и стабилизации полимеров, 4-ая полимерная школа, Таллин, 1970.
2. Н. М. Эмануэль, Полимеры 71, Симпозиум, Варна, 1971.
3. N. M. Emanuel, Proc. of I Conference on Degradation and Stabilization of Polymers, Moscow, 1975, p. 9.
4. Г. П. Гладышев, Пути стабилизации термостойких полимеров, Препринт ИХФ АН СССР, М., 1972.
5. И. Фойгт, Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла, «Химия», Л., 1972.
6. А. Г. Фрейзер, Высокотермостойкие полимеры, «Химия», М., 1971.
7. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», М., 1967.
8. G. Scott, Europ. Polymer J., 5, 189 (1969).
9. G. Scott, Atmospheric oxidation and antioxidants, Amsterdam, 1965.
10. K. Thinius, Stabilisierung und Alterung von Plastwerk-Stoffe, Bl, Academic-Verlag, Berlin, 1969.
11. Thermal Stability of Polymers, v. 1, 2, Ed. R. T. Conley, Darcet Dekker, N. Y., 1970.
12. Stabilization of Polymers and Stabilizer Processes, Advances in Chemistry series, Am. Chem. Soc., Washington, D. C., 1968.
13. Ц. Каролл-Починский, Материалы будущего, «Химия», М., 1966.
14. Г. Я. Гордон, Стабилизация синтетических полимеров, Госхимиздат, М., 1963.
15. Прогресс полимерной химии, под ред. В. В. Коршака. «Наука», М., 1969, стр. 396.
16. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями, Изд-во АН СССР, М., 1972.
17. Старение и стабилизация полимеров, Сб. под ред. А. С. Кузьминского, «Химия», М., 1966.
18. Старение и стабилизация полимеров, Сб. под ред. М. Б. Неймана, «Наука», М., 1964.
19. Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. «Наука», М., 1974, стр. 222.
20. Г. П. Гладышев, ДАН СССР, 216, 285 (1974).
21. А. А. Берлин, Высокомол. соед. A13, 276 (1971).
22. Progr. Plast., 11, 69 (1969).

23. Е. Т. Денисов, В сб. Синтез и исследования эффективных химикатов для полимерных материалов. Черкассы, 1974, стр. 24.
24. Икэбэ Сигэаки, Japan Past., 22, № 3, 71 (1971).
25. Kato Masao, High Polymer Japan, 21, № 5, 254 (1972).
26. П. И. Левин, В. В. Михайлов, Успехи химии, 39, 1687 (1970).
27. Ингибирование процессов окисления полимеров смесями стабилизаторов, Научно-исследовательский ин-т технико-экономических исследований, М., 1970.
28. И. И. Скороходов, В сб. Химия и технология элементоорганических соединений, Вып. 1, М., 1972, стр. 220.
29. Л. М. Левитский, И. П. Маслова, А. С. Баранова, В сб. Синтез и исследования эффективности химикатов для полимерных материалов, Вып. 3, Тамбов, 1969, стр. 205.
30. Н. М. Эмануэль, В. Б. Миллер, Вестник АН СССР, 1971, 107.
31. Б. М. Коварская, В сб. Пластмассы, «Химия», М., 1970, стр. 258.
32. А. Я. Борзенкова, З. Н. Тарасова, О. Г. Скворцова, В сб. Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов, Тамбов, 1970, вып. 4, стр. 228.
33. Результаты научно-исследовательских работ по синтезу наиболее эффективных стабилизаторов, ускорителей, агентов вулканизации и порофоров, применяемых в производстве полимерных материалов, Краткие тезисы Всесоюзной научно-технической конференции, Тамбов, 1972, стр. 3.
34. VII Коллоквиум придунайских стран по проблемам естественного и искусственного старения пластмасс, Москва, 1974 (тезисы докладов), Черноголовка, 1974.
35. Т. Н. Балыкова, В. В. Родз, Успехи химии, 38, 622 (1969).
36. Н. М. Эмануэль, Успехи химии, 43, 811 (1974).
37. О. А. Шустова, Г. П. Гладышев, ДАН СССР, 221, 399 (1975).
38. Г. П. Гладышев, Высокомол. соед. A17, 1257 (1975).
39. Е. Б. Брун, О. А. Шустова, С. И. Кучанов, Г. П. Гладышев, J. Polymer Sci. (в печати).
40. Н. М. Эмануэль, Г. П. Гладышев, Е. Т. Денисов, В. Ф. Цепалов, В. В. Харитонов, К. Б. Пиотровский, Тестирование химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов, Препринт, Черноголовка, 1973.
41. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Деструкция и стабилизация поливинилхлорида, «Химия», М., 1972.
42. С. Р. Рафиков, В. В. Родз, И. В. Журавлева, Е. М. Бондаренко, Л. Н. Грибкова, Высокомол. соед. A11, 2043 (1969).
43. М. А. Аскаров, А. С. Банк, Химическая стабилизация полимеров, «ФАН», Ташкент, 1974.
44. С. С. Дащевская, М. С. Акутин, Ю. А. Шляпников, Тр. Моск. химико-технологического ин-та им. Д. И. Менделеева, 1973, вып. 74, 157.
45. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», М., 1969, стр. 53.
46. А. Н. Праведников, 4-ая полимерная школа, Лекция № 9, Государственный Комитет Совета Министров СССР по науке и технике, 1970.
47. Л. Н. Смирнов, В. М. Харитонов, В. В. Коршак, В сб. Синтетические волокна, «Химия», М., 1969, стр. 77.
48. Е. Г. Автомян, Е. С. Арутюнян, А. Ф. Луковников, Высокомол. соед., Краткие сообщения, B12, 675 (1970).
49. Е. И. Каракозова, Д. М. Ратнер, Я. М. Паушкин, Р. А. Стukan, Л. В. Кармилова, Т. П. Вишнякова, Н. С. Ениколопян, ДАН СССР, 205, 97 (1972).
50. Ю. А. Шляпников, 4-ая полимерная школа, Лекция № 2, Государственный Комитет Совета Министров СССР по науке и технике, 1970.
51. М. Т. Брык, В. А. Компаниец, В. К. Карданов, Синтез и физическая химия полимеров, Республиканский межведомственный сборник, вып. 13, Киев, 1974, стр. 135.
52. В. В. Коршак, С. В. Биноградова, В. Г. Данилов, С. Н. Салазкин, ДАН СССР, 202, 1076 (1972).
53. М. В. Соболевский, И. И. Скороходов, В. Е. Дицент, Л. В. Соболевская, В. М. Ефимов, В сб. синтез и исследование эффективных химикатов для полимерных материалов, вып. 3, Тамбов, Управление по печати Тамбовского облисполкома, 1969, стр. 198.
54. H. F. Mark, Nuovo chim., 46, 47 (1970).
55. J. M. Nielsen, Stabilization of Polymers and Stabilizer Processes, Advances in Chemistry Series, Amer. Chem. Soc., Washington, 1968, p. 95.
56. J. M. Nielsen, J. Polym. Sci., C, № 40, 189 (1973).
57. H. Ravner, W. Monir, C. Blachey, ASLE Trans., 15, 45 (1972).
58. J. Shelton, 100th Meet. Div. Rubber Chem. Amer. Chem. Soc., Cleveland, Ohio, 1971.
59. В. С. Пудов, А. Л. Буяченко, Успехи химии, 39, 130 (1970).
60. В. В. Воеводский, Физика и химия элементарных химических процессов, «Наука», М., 1969.
61. Э. Г. Розанцев, Свободные иминоксильные радикалы, «Химия», М., 1970.

62. S. Woinowa, W. Mintschewa, D. Dimitrow, A. Angelowa, S. Stanew, *Faserforsch. und Textiltechn.*, 23, 205 (1972).
63. Л. Н. Жинкина, В. В. Северный, *Пласт. массы*, 1971, № 3, 22.
64. Е. И. Каракозова, В сб. Нефть и газ и их продукты, Изд. «Недра», М., 1971, стр. 136.
65. Б. М. Коварская, И. И. Левантовская, А. Б. Блюменфельд, Н. Г. Анненкова, В. В. Гурьянова, Г. В. Драмюк, М. П. Радецкая, *Пласт. массы*, 1973, № 4, 64.
66. И. Б. Немировская, В. Г. Березкин, Б. М. Коварская, Там же, 1973, № 7, 73.
67. Е. И. Каракозова, в сб. Нефть и газ и их продукты, «Недра», М., 1971, 137.
68. Е. И. Каракозова, Я. М. Паушкин, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 325.
69. R. Preston, Пат. США № 2864774 (1958).
70. К. З. Гумаралиева, Е. В. Камзалкина, Д. Х. Китаева, Г. П. Гладышев, Высокомол. соед., B16, 310 (1974).
71. Э. М. Натансон, А. Ф. Шеффова, В. Н. Высоцкая, В. М. Чегорян, Н. А. Ивкина, в сб. Физическая химия, механика и лиофильность дисперсных систем, вып. 2, «Наукова думка», Киев, 1971, стр. 256.
72. Ю. И. Химченко, Л. С. Радкевич, Э. М. Натансон, Там же, стр. 226.
73. А. И. Сиднев, Б. К. Кабанов, В. А. Зайцев, Н. А. Кондратова, Т. А. Агапова, Л. М. Константиненко, Высокомол. соед., A13, 2526 (1971).
74. В. Ф. Антилова, Е. М. Точина, Л. М. Постников, В. И. Меламед, Синтез и физико-химия полимеров. Полиуретаны, Респ. межвед. сборник, вып. 7, Киев, 1970, стр. 150.
75. Э. М. Натансон, М. Т. Брык, Успехи химии, 41, 1465 (1972), Укр. хим. журнал, 36, 1017 (1970).
76. Г. С. Гончаров, Е. Д. Кутина, Ученые зап. Ленингр. госуд. педагогического ин-та им. Герцена, 1970, стр. 162.
77. А. А. Берлин, в сб. Химия и химическая технология, Изд-во АН СССР, М., 1972, стр. 206.
78. K. Thinius, W. Reicherdt, H. Krause, *Plast. und Kautsch.*, 17, 739 (1970).
79. H. Schneider, W. Reicherdt, K. Thinius, Там же, 17, 310 (1970).
80. G. Knight, W. Wright, Brit. Polym. J., 5, 395 (1973).
81. И. А. Меткин, К. Б. Пиотровский, Каучук и резина, 1974, 15.
82. C. Janin, M. Bert, A. Guyot, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 69, 810 (1972).
83. H. Ravner, E. Russ, C. Mimmois, J. Chem. Eng. Data, 8, 591 (1963).
84. J. Stemniski, G. Wilson, J. Smith, Mc. K. Hugh, ASLE Trans., 7, 43 (1964).
85. H. Baker, C. Singleterry, J. Chem. Eng. Data, 6, 146 (1961).
86. Т. Н. Плиев, Н. Д. Зубкова, Ю. И. Турский, А. И. Данцес, Высокомол. соед., A11, 1544 (1969).
87. W. Archer, K. Bozer, I. nd. EC Product Res. and Dev., 1966, 145.
88. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, ИЛ., М., 1959.
89. Н. С. Ениколопян, С. А. Вольфсон, Химия и технология полиформальдегида, «Химия», М., 1968.
90. Химические реакции полимеров, под ред. Е. Футтеса, «Мир», М., 1967.
91. Н. А. Платэ, в сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», М., 1968, стр. 250.
92. В. П. Шibaев, 4-ая полимерная школа, Лекция № 5, Государственный Комитет Совета Министров СССР по науке и технике, 1970.
93. М. М. Котон, Успехи химии, 31, 153 (1962).
94. О. Марек, М. Томка, Акриловые полимеры, М.—Л., «Химия», 1966.
95. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, ДАН СССР, 114, 1005 (1957).
96. Ю. А. Шляпников, 4-ая полимерная школа, Лекция № 8, Государственный Комитет Совета Министров СССР по науке и технике, 1970.
97. Г. П. Гладышев, Б. С. Когарко, Т. Ф. Шацкая, ДАН СССР, 207, 367 (1972).
98. Т. И. Соголова, 4-ая полимерная школа, Лекция № 4, Государственный Комитет Совета Министров СССР по науке и технике, 1970.
99. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, Е. Б. Миловская, Г. П. Белоновская, ДАН СССР, 120, 783 (1958).
100. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Хим. пром., 1961, 52.
101. В. В. Коршак, Химическое старение и температурные характеристики полимеров, «Наука», М., 1970.
102. Г. Е. Заиков, Успехи химии, 44, 1805 (1975).
103. С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Озон и его реакции с органическими соединениями, «Наука», М., 1974.
104. R. Lagow, J. Margrave, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 12, 177 (1974).
105. H. Shinohara, M. Iwasaki, S. Tsujimura, K. Watanabe, S. Okazaki, J. Polym. Sci., A-1, 10, 2129 (1972).
106. В. Я. Шляпинтох, П. Ю. Бутягин, 4-ая полимерная школа, Лекция № 3, Государственный Комитет Совета Министров СССР по науке и технике, 1970.
107. В. Я. Шляпинтох, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1974, 433.

108. Е. М. Точина, Л. М. Постников, В. Я. Шляпинтох, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1489.
109. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965.
110. Е. Б. Брун, С. И. Кучанов, Г. П. Гладышев, ДАН СССР, 225, 1339 (1975).
111. О. А. Шустова, Э. К. Кондрашов, II Всесоюзн. совещ. по фотохимии, Сухуми, 1974 г., М., 1974, стр. 199.
112. Е. Н. Овчаренко, О. А. Шустова, Высокомол. соед., Б17, 864 (1975).
113. G. P. Gladyshev, Polymers, Sci., (в печати).
114. Г. П. Гладышев, К. З. Гумаргалиева, В. И. Севастьянов, О. А. Шустова, Высокомол. соед., Б17, 862 (1975).
115. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», М., 1971.
116. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», М., 1964.
117. A. Galwey, R. Gray, J. Chem. Soc., Faraday Trans., Part 1, 68, 1935 (1972).
118. Н. Хенней, Химия твердого тела, «Мир», М., 1971.
119. С. А. Райтлингер, Успехи химии, 20, 213 (1951).
120. С. А. Райтлингер, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», М., 1974.
121. Конструкционные свойства пластмасс, под ред. Э. Бэра, «Химия», М., 1967, стр. 193.
122. Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, ИЛ, М., 1948.
123. Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, М., 1955, стр. 594.
124. А. В. Пенский, С. А. Амирова, А. Р. Бабенко, Изв. высш. учебн. зав., Цвет. металлургия, 1970, № 5, 32.
125. А. В. Пенский, А. Р. Бабенко, Р. Г. Кефер, Там же, 1973, № 1, 37.
126. R. Dimitrov, A. Heitkotova, Natura Ecole norm. supér., Plovdiv, 5, N 1, 67 (1972).
127. А. Р. Бабенко, А. И. Тихонов, В. И. Смирнов, в сб. Научн. трудов Пермского политехнического ин-та, 1971, № 93, 64.
128. Е. В. Маргулис, В сб. трудов ВНИИЦветмет, 1967, № 7, стр. 118.
129. L. Ahuja, A. Brar, Indian J. Chem., 11, 1027 (1973).
130. Д. Х. Китаева, В. Ф. Цепалов, К. З. Гумаргалиева, Г. П. Гладышев, Высокомол. соед., Б16, 501 (1974).
131. Y. Hara, H. Osada, J. Ind. Exp. Soc. Japan, 33, 339 (1972).
132. Г. Реми, Курс неорганической химии, ИЛ, М., 1963.
133. S. Laverty, W. Ryan, Internat. Z. Electron., 26, 519 (1969).
134. K. Miyazaki, J. Appl. Chem. Biotechnol., 23, 93 (1973).
135. Г. Мюллер, Г. Гнаук, Газы высокой чистоты, «Мир», М., 1968.
136. G. Simkovich, S. Kerioatmojo, Scr. met., 7, 573 (1973).
137. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, «Химия», М., 1955.
138. Y. Hiroshi, K. Wazo, J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem., 1972, 1568.
139. А. П. Крецков, Основы аналитической химии, т. 1, «Химия», М., 1970.
140. K. Onda, H. Takenchi, Y. Maeda, Chem. Eng. Sci., 27, 449 (1972).
141. T. Reith, W. Beek, Там же, 28, 1331 (1973).
142. Губен-Вейль, Методы органической химии, т. II, Государственное научно-техн. изд-во химической литературы, М., 1963.
143. W. Taenicke, H. Hoffmann, Z. Elektrochem., 66, 814 (1962).
144. F. Zulpheld, Chem. Ber., 93, 737 (1960).
145. Р. Ken, Пат. США 3620694, 1971.
146. P. Bijl, G. Vries, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 303.
147. Misono Akira, Koda Seiichiro, Uchida Yasuro, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 580 (1969).
148. В. Е. Островский, Е. Н. Калистратова, Ж. физ. химии, 46, 713 (1972).
149. К. Хауффе, Реакция в твердых телах и на их поверхности, ИЛ, М., 1963.
150. О. Кубашевский, Б. Гопкинс, Окисление металлов и сплавов. «Металлургия», М., 1965.
151. Окисление металлов, под ред. Ж. Бемара, «Металлургия», М., 1968.
152. Chang Seihum, Wade William, J. Phys. Chem., 74, 2484 (1970).
153. R. Huggins, J. Compos. Mater., 4, 434 (1970).
154. M. Graham, M. Cohen, J. Electrochem. Soc., 119, 879 (1972).
155. Б. Дельмон, Кинетика гетерогенных реакций, «Мир», М., 1972.
156. Shishido Shunsuke, Masuda Yoshio, J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem., 1973, 185.
157. O. Kadlec, V. Danes, Coll. Czech. Chem. Commun., 32, 1871 (1967).
158. В. Г. Гуслаев, В. В. Болдырев, И. С. Невьянцев, Ю. Я. Карпенко, Кинетика и катализ, 15, 53 (1974).
159. N. Katamizu, J. Japan Chem., 28, 74 (1974).
160. Д. Янг, Кинетика разложения твердых веществ, «Мир», М., 1969.
161. Б. В. Ерофеев, Т. И. Смирнова, Ж. общ. химии, 26, 1233, (1952).

162. Г. Г. Савельев, Ю. В. Митренин, Деп. в ВИНИТИ 24 апр. 1974, № 1084—74.
163. В. И. Севастьянов, Е. Н. Овчаренко, О. А. Шустова, Г. П. Гладышев, Высокомол. соед., (в печати).
164. A. Pagel, E. Frank, J. Am. Chem. Soc., 63, 1468 (1941).
165. Н. А. Белозерский, Карбонилы металлов, Металлургиздат, М., 1958.
166. Химия координационных соединений, ред. Дж. Бейлар, Д. Буш, ИЛ, М., 1960.
167. Л. М. Дягилева, Л. М. Пудеев, К. А. Александров, Ж. общ. химии, 43, 686 (1973).
168. E. Fischer, H. P. Fritz, Angew. Chem., 73, 353 (1961).
169. В. И. Тельной, И. Б. Рабинович, в сб. Труды по химии и химической технологии, вып. 2 (31), Горький, 1972, стр. 12.
170. Органические синтезы через карбонили металлов. «Мир», М., 1970.
171. J. A. Dalton, G. A. Martin, B. Imelik, J. Chem. Phys. et phys.-chem. biol., 70, 214 (1973).
172. А. Я. Розовский, В. Д. Стыценко, В. Ф. Третьяков, Кинетика и катализ, 14, 1082 (1973).
173. Л. А. Рудницкий, Л. И. Шаховская, Н. В. Кулькова, М. И. Темкин, в сб. Новые методы исследования процессов восстановления цветных металлов, «Наука», М., 1973, стр. 56.
174. А. Н. Коневева, Е. С. Воронцов, в сб. Материалы научно-технической конференции Воронежского политехнического института, Воронеж, 1972, стр. 94.
175. А. К. Ашин, С. Т. Ростовцев, О. Л. Костелов, в сб. Термодинамика и кинетика процессов восстановления металлов, «Наука», М., 1972, стр. 138.
176. М. Курчатов, Изв. отд. хим. наук Бълг. АН, 7, № 1, 83 (1974).
177. В. В. Лебедев, Водород, его получение и использование, М., Госхимиздат, 1958.
178. Ю. И. Мельник, Д. М. Чижиков, Ю. В. Цветков, Е. К. Казенас, ДАН СССР, 209, 150 (1973).
179. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворах, ИЛ, М., 1960.
180. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону, Справочник, «Наука», М., 1974.
181. R. Jackson, Essays free-radical chemistry, London, 1970, p. 295.
182. Д. Х. Китаева, Г. П. Гладышев, Высокомол. соед., 18, 751 (1976).
183. G. Vasvari, I. Hajdu, D. Gál, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, N 5, 465.
184. В. К. Караданов, в сб. Поверхностные явления в дисперсных системах, вып. 3, «Наукова Думка», Киев, 1974, стр. 207.
185. И. А. Архипова, С. Р. Рафиков, Труды ин-та химических наук АН КазССР, 31, 108 (1971).
186. О. А. Шустова, IV Международный симпозиум по химии кремнийорганических соединений, Москва, 1975; Тезисы докладов, том II, часть 2, НИИТЭХИМ, М., 1975, стр. 55.
187. О. А. Шустова, Г. П. Гладышев, XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Алма-Ата, 1975, Рефераты докладов и сообщений, № 2, «Наука», М., 1975, стр. 247.
188. Справочник химика, т. V, «Химия», Л., 1968.
189. G. P. Gladyshev, V. Ph. Tsepakov, Proc. of I Conf. on Degradation and Stabilization of Polymers, Moscow, 1975, p. 84.
190. В. Ф. Цепалов, А. А. Харитонова, Г. П. Гладышев, ДАН СССР, 225, 152 (1975).
191. Г. П. Гладышев, В. Ф. Цепалов, Успехи химии, 44, 1830 (1975).
192. М. М. Хворов, Ю. И. Химченко, В. А. Компаниец, Л. С. Радкевич, Сб. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем, «Наукова думка», Киев, 1975, вып. 7, стр. 72.
193. М. Т. Брык, И. А. Павлова, см.¹⁹², стр. 86.
194. Н. Е. Харитинич, Л. В. Барбина, Г. А. Бобровников, Сб. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем, «Наукова думка», Киев, 1974, вып. 6, стр. 78.
195. Н. Н. Баглей, М. Т. Брык, Укр. хим. т., 42, 41 (1976).
196. E. Hatscher, Thorgt, Roy Soc., 103, A, 721 (1923).
197. Э. М. Натансон, З. Р. Ульберг, Коллоидные металлы и металлокомплексы, «Наукова думка», Киев, 1971, стр. 348.
198. N. M. Emanuel, First conference on degradation and stabilization of polymer, Moscow, 27—29 May, 1975, p. 9. Institute of chemical physics of the academy of sciences USSR, Moscow and Akzo research laboratories, Arnhem, the Netherlands.
199. Н. И. Егоренков, Д. Г. Лин, В. А. Белый, ДАН СССР, 214, 1376 (1974).
200. N. I. Egorenkov, D. G. Lin, V. A. Bely, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 1493 (1975).
201. Кодайра Исао, Одзава Дзэндзиро, Госэй дзюси, 21, 9, 18 (1975); РЖХим, 9C247 (1976).
202. Г. И. Ксандропулос, С. П. Пивоваров, К. М. Гибов, Сб. Прикладная и теоретическая химия, Алма-Ата, 1974, вып. 5, стр. 145.
203. К. М. Гибов, С. П. Чувашева, см.²⁰² стр. 139.