

УДК 547.912.22

## НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ СТАРЕНИЯ И СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

*Н. М. Эмануэль*

Старение и стабилизация полимеров—это химия и физика сопряженных радикально-цепных, ионных и молекулярных превращений в сложных многокомпонентных системах, которые представляет собой полимерный материал. В настоящем обзоре ставится вопрос о старении и стабилизации полимеров как о многофакторной проблеме, где изучение изменения свойств материала в различных условиях может быть рассмотрено с единой точки зрения, а механизм представляется как совокупность взаимосвязанных элементарных процессов. Рассматриваются некоторые новые результаты и точки зрения.

Библиография — 112 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2113
II. Старение полимеров как многофакторная проблема	2114
III. Особенности химического превращения в полимерной матрице	2128
IV. Количественные характеристики элементарных стадий процесса старения	2136
V. Некоторые новые методы изучения свободных радикалов	2140
VI. Связь между изменениями практически важных свойств полимеров и кинетикой старения	2143
VII. Принципы стабилизации полимерных материалов с точки зрения механизма старения	2145
VIII. Новый эффективный способ стабилизации полимеров — «депо» стабилизаторов	2147
IX. Старение полимеров в особых условиях эксплуатации	2152
X. Химическая деструкция — метод модификации поверхности полимеров	2158

### I. ВВЕДЕНИЕ

Десять лет назад область старения и стабилизации полимеров получила определение как «химия и физика сопряженных радикально-цепных, ионных и молекулярных превращений в сложных многокомпонентных системах»<sup>1</sup>. С тех пор было выполнено большое число исследований, направленных на изучение детального механизма процессов старения полимеров, их кинетики, на разработку рациональных принципов стабилизации<sup>2-6</sup>.

Химическая физика нашла в этой области широкие возможности для применения свойственных этой науке теоретических и экспериментальных методов к изучению новых явлений и закономерностей, имеющих огромную практическую важность. Появилась возможность обоснованно поставить вопрос о старении и стабилизации полимеров как о многофакторной проблеме, где изучение изменений свойств полимерного материала в различных условиях может быть рассмотрено с единой точки зрения. Рассматриваемая область приобрела особое значение как важный раздел химии твердого состояния с учетом специфики химических превращений макромолекул.

В развитие первых попыток идентифицировать активные частицы, ответственные за старение, было выполнено много работ, посвященных изучению элементарных актов химических превращений с участием этих частиц, установлению количественных кинетических характеристик этих процессов. Новая экспериментальная техника сделала возможной тонкую детализацию структуры активных центров, подняв тем самым уровень и значение изучения элементарных реакций в полимерах.

Приближается время, когда процесс старения будет количественно рассматриваться как совокупность взаимосвязанных элементарных реакций уже не только на примере отдельных модельных систем, но в любом случае на основе кинетических параметров элементарных процессов, собранных в форме таблиц и справочников.

Основная задача химии — установление связей между строением веществ и их реакционной способностью — в области старения и стабилизации полимеров приобретает новый смысл как задача установления связей между изменением свойств полимеров в процессе старения и кинетикой химических превращений в полимере.

Появились новые принципы стабилизации полимеров, основанные на знании детального механизма процесса старения. Новые задачи перед областью старения и стабилизации полимеров возникают в связи с использованием полимеров в космических аппаратах и исследованиях, в медицине, в строительстве, во многих областях современной техники.

В настоящем обзоре рассматриваются некоторые новые результаты и точки зрения, относящиеся к химико-физическому изучению старения и стабилизации полимерных материалов.

## II. СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ КАК МНОГОФАКТОРНАЯ ПРОБЛЕМА

Полимерный материал в исходном состоянии обладает определенным комплексом свойств  $y_i$ . Эти свойства меняются во времени в процессе старения, т. е. являются функциями времени.

Старение полимера — это совокупность его химических и физических превращений при переработке, хранении и эксплуатации. При этом полимер подвергается действию разнообразных химических и физических факторов  $x_i$ : тепла, света, проникающей радиации, кислорода, влаги, агрессивных химических соединений, механических нагрузок. Воздействие этих факторов создает условия для инициирования и развития химических превращений, обуславливающих старение полимера. В течение некоторого времени изменения свойств полимера могут быть несущественны с точки зрения эксплуатационной пригодности материала (материал стабилен). Количественно стабильность материала можно характеризовать сроком его службы, т. е. временем, за которое изделие или материал при заданных воздействиях теряют эксплуатационную пригодность.

Примем, что свойства материала характеризует точка  $Y$  в пространстве свойств (рис. 1) в данный момент времени. Координатами этого пространства  $y_i$  являются количественные характеристики свойств, например плотность, состав, физико-механические характеристики, диэлектрическая проницаемость, спектр поглощения и т. п. Условия эксплуатации также можно характеризовать точкой в пространстве условий; координатами этого пространства  $x_i$  являются количественные характеристики условий: температура, интенсивность и спектральный состав действующего на полимер излучения, нагрузка, влажность, давление кислорода и т. п. Материал пригоден для эксплуатации до тех пор, пока он обладает нужным комплексом свойств, т. е. пока точка  $Y$  в процессе старения не выйдет из некоторой области эксплуатационной пригодности  $\epsilon_0$ , размеры и форма которой могут быть различными в зависимости от требований, предъявленных к материалу.

С точки зрения химической физики старение полимерного материала следует рассматривать как процесс, описываемый единой системой уравнений, пригодных для любых условий:

$$Y = f(X, t). \quad (1)$$

Введение в такую систему уравнений характеристик условий позволяет определить, как изменяются свойства полимера в этих условиях. В результате можно определить момент времени, когда точка  $Y$  покинет пределы любой области  $\epsilon_0$ , т. е. когда материал перестанет удовлетворять предъявляемым к нему требованиям.

Таким образом, срок службы полимерного материала определяется не только физико-химическими свойствами материала, но и условиями, в которых он эксплуатируется ( $X$ ), и требованиями, которые к нему предъявляются при эксплуатации ( $\epsilon_0$ ).

## 1. Критерии постоянства свойств полимеров

Количественное рассмотрение практической неизменности свойств полимеров имеет исключительно важное значение. Действительно, если бы удалось создать строгие критерии постоянства свойств полимеров, легко было бы ответить на вопрос о том, как далеко может идти деструкция, чтобы полимер практически не потерял своих первоначальных свойств.

Изучение процессов старения и стабилизации полимеров — это исследование неглубоких химических превращений в материале, которые могут приводить к значительным изменениям физических свойств образца.

Часто считают, что свойства вещества практически не изменяются, если число элементарных повреждений  $S$  (разрыв цепи, появление новых функциональных групп в результате химических превращений) будет

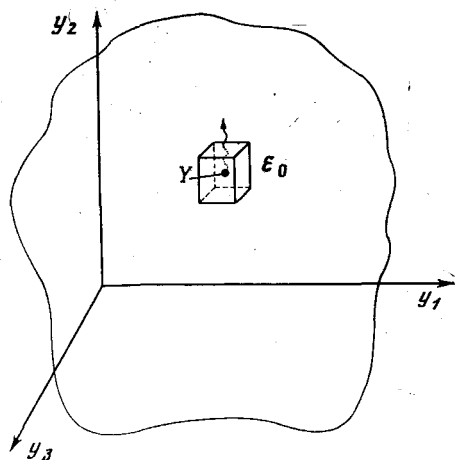


Рис. 1. Качественная картина изменения во времени совокупности свойств полимера  $Y$  (частный случай — точка в трехмерном пространстве).  $\epsilon_0$  — область эксплуатационной пригодности полимера

мало по сравнению с общим числом молекул  $n$ , имеющих в образце, т. е. если выполняется условие

$$S/n \ll 1. \quad (2)$$

Если принять за степень повреждения (деструкции)  $\delta$  — число разрывов на одну химическую связь в главной цепи линейной молекулы полимера, то

$$\delta = \frac{S}{npz}, \quad (3)$$

где  $p = M/m$  — степень полимеризации (отношение молекулярного веса полимера к молекулярному весу мономерного звена, равное числу мономерных единиц в макромолекуле),  $z$  — число связей в главной цепи, приходящихся на одно мономерное звено. Отсюда

$$\frac{S}{n} = \delta pz = \delta \frac{M}{m} z, \quad (4)$$

и условие неизменности свойств полимера будет иметь вид

$$\delta \frac{M}{m} z \ll 1, \text{ или } \delta M \ll \frac{m}{z}. \quad (5)$$

Видно, что для данного типа линейной цепи допустимая степень деструкции тем меньше, чем больше молекулярный вес.

Использование этого критерия приводит к выводу, что полимерные материалы должны иметь значительно менее постоянные свойства, чем низкомолекулярные соединения. Для примера сравним деструкцию полиметиленовых цепей в полиэтилене низкого давления ( $M = 420\,000$ ) и в смазочном масле ( $M = 420$ ). В обоих случаях  $z = 2$  и  $m/z = 14$ . Примем, что в обоих образцах разорваны 0,01% всех углеродных связей, т. е.  $\delta = 10^{-4}$ . Тогда для смазочного масла находим  $\delta M = 10^{-4} \cdot 4,2 \cdot 10^2 = 4,2 \cdot 10^{-2} \ll 14$ , т. е. свойства масла останутся практически неизменными. Для полиэтилена же имеем:

$$\delta M = 10^{-4} \cdot 4,2 \cdot 10^5 = 42 > 14. \quad (6)$$

Отсюда следует, что условие неизменности свойств в последнем случае не выполняется.

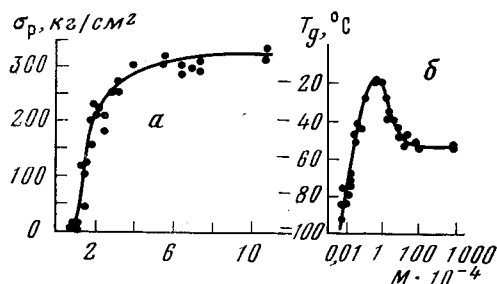
Смысл полученных результатов заключается в том, что в смазочном масле была повреждена лишь небольшая часть молекул, тогда как в полимере имело место несколько разрывов каждой макромолекулярной цепи. Действительно, для смазочного масла  $S/n = \delta Mz/m = 10^{-4} \cdot 420 \cdot 2/28 \approx 3 \cdot 10^{-3}$ ; для полимера же  $S/n \approx 3$ .

Рассмотренный простейший критерий постоянства свойств полимера далеко не универсален, он применим при характеристике тех свойств полимера, которые определяются не только его химической структурой, но и размерами макромолекул. Такими свойствами являются, например, характеристическая вязкость полимера, параметры светорассеяния разбавленных растворов. Эти свойства обычно используются в аналитических целях для определения изменения молекулярного веса полимера в ходе его деструкции.

Практически важные свойства полимера обычно сложным образом зависят от молекулярного веса. Например, прочность большинства по-

лимеров при больших степенях полимеризации обычно перестает зависеть от молекулярного веса, а температура стеклования, температура хрупкости, модуль упругости могут принимать экстремальные значения (рис. 2). При столь сложной зависимости свойств полимерного материала от его молекулярного веса простейший критерий постоянства свойств становится неприменимым. Наличие области независимости свойств полимера от молекулярного веса приводит к тому, что эти свойства могут сохраняться неизменными при довольно больших глубинах деструкции.

Рис. 2. Зависимость от молекулярного веса  $M$ :  $a$  — прочности на растяжение  $\sigma_p$  вулканизатов натурального каучука;  $b$  — температуры стеклования  $T_g$  полиэтиленоксида<sup>7</sup>



Поэтому свойства полимерного материала с большим молекулярным весом могут быть более стабильными.

Было установлено, что обратные значения многих свойств полимерных материалов линейно связаны с величиной, обратной молекулярному весу или степени полимеризации<sup>7</sup>:

$$\frac{1}{y} = A \left( 1 + \frac{\mu}{M} \right), \quad (7)$$

где  $y$  — характеристика свойства материала, например напряжение при разрыве,  $A$  и  $\mu$  — параметры. В качестве критерия постоянства свойств в данном случае можно принять степень изменения величины  $y$ :

$$\frac{y_0 - y}{y} \ll 1. \quad (8)$$

Степень повреждения полимера  $\delta$  связана с молекулярным весом полимера соотношением

$$M = \frac{M_0}{1 + \delta M_0}, \quad (9)$$

где  $M_0$  — молекулярный вес исходного полимера. Из уравнений (7) — (9) находим:

$$\delta \mu M_0 / (M_0 + \mu) \ll 1. \quad (10)$$

Отсюда критерий постоянства свойств материала имеет вид

$$\delta \ll (M_0 + \mu) / M_0 \mu. \quad (11)$$

Из (11) следует, что для низкомолекулярных соединений ( $M_0 \ll \mu$ ):

$$\delta \ll 1 / M_0, \quad (12)$$

т. е. свойства вещества тем менее стабильны, чем выше молекулярный вес. При больших молекулярных весах ( $M_0 \gg \mu$ ) стабильность материала

перестает зависеть от молекулярного веса:

$$\delta \ll 1/\mu. \quad (13)$$

К сожалению, подобные критерии, связывающие степень деструкции полимера с изменением его свойств, также не являются общими. Например, они не характеризуют изменение молекулярно-массового распределения или состава полимерного материала, не учитывают изменения его молекулярной структуры. Поэтому для установления степени изменения свойств полимерных образцов обычно приходится применять несколько методов. Можно указать, например, на методы определения термической стабильности по изменению давления в системе (манометрический метод), по потере веса (термогравиметрический метод), методы, основанные на изучении изменения физико-механических свойств, а также на способы оценки стабильности, использующие данные исследования продуктов деструкции полимеров, и др.

## 2. Элементарный акт химического превращения

В квантовомеханической трактовке элементарный акт химических превращений в полимерном материале, как и в любой другой химической системе, сводится к движению исходных частиц по поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакции.

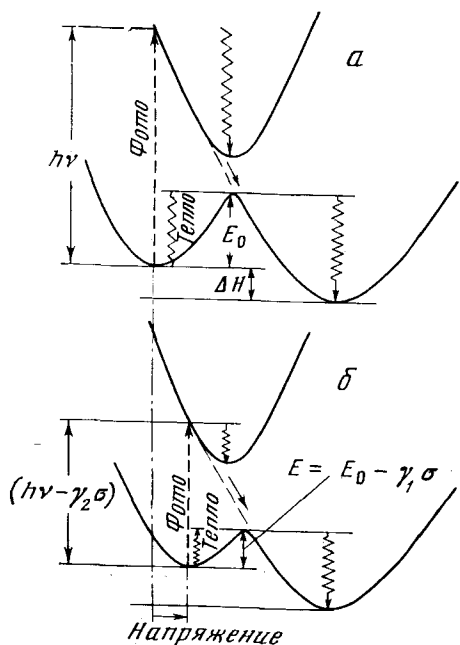


Рис. 3. Качественная картина сечения потенциальных поверхностей вдоль координаты элементарного химического превращения (а) и ее изменение под действием механических напряжений (б)

На рис. 3 представлена качественная картина сечения потенциальных поверхностей для случаев термической, фотохимической и механодеструкции полимера. Тепловой переход осуществляется адиабатически. Фотопереход может включать неадиабатическую стадию процесса, связанную с поглощением кванта с энергией  $h\nu$ . При действии механических напряжений  $\sigma$  на макромолекулы происходит сближение минимумов потенциальных кривых, что приводит к уменьшению значений  $E$  и  $h\nu$ , при которых может происходить реакция (в нулевом приближении — линейному). При этом константа скорости элементарного акта имеет вид

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E - \gamma\sigma}{RT}\right), \quad (14)$$

где  $\gamma$  — коэффициент пропорциональности, зависящий от формы потенциальных кривых. Поскольку

ку долговечность материала, т. е. время до разрушения, равна

$$\tau_p \sim 1/k,$$

то из (14) получаем:

$$\tau_p = \tau_0 \exp\left(\frac{E - \gamma\sigma}{RT}\right), \quad (15)$$

т. е. известное уравнение Журкова.

Такая картина характерна для влияния поля механических сил на любой элементарный акт химического превращения, независимо от его природы. При оценке влияния механических напряжений на стабильность полимерного материала в целом или на его долговечность следует учитывать это влияние не на один, а на все элементарные акты химического превращения в процессе старения. Поэтому линейная связь между логарифмом долговечности и напряжением

$$\ln \tau_p = \ln \tau_0 + (E - \gamma\sigma)/RT \quad (16)$$

является эффективной характеристикой процесса и выполняется обычно в относительно узком интервале напряжений, где кинетику процесса лимитирует практически один элементарный акт. В широком диапазоне изменения напряжений эта зависимость имеет более сложный характер, так как с изменением напряжения может меняться лимитирующая стадия процесса старения.

### 3. Природа активных центров

Молекулярные реакции, как правило, не имеют большого значения в механизме старения полимеров. На практике обычно следует учитывать реакции с участием трех типов активных частиц: свободных радикалов, возбужденных частиц и в меньшей степени — ионов.

Главную роль в процессе старения полимерных материалов играют свободные радикалы. Это связано с тем, что для большинства полимеров наиболее характерны реакции либо гомолитического разрыва основной цепи молекулы, либо гомолитического отрыва атомов или радикалов боковых групп.

Ионы в полимерах образуются обычно лишь на стадии инициирования радиационных процессов и в процессах, связанных с деструкцией полимеров в агрессивных средах. Данные об образовании ионов при механодеструкции полимеров, при трении и при разрушении полимерного материала приводят к выводу, что в этих процессах ионы играют незначительную роль, их концентрации малы, образуются они во вторичных процессах, связанных с электризацией полимерного материала при передвижении макрочастиц друг относительно друга. Химические же изменения материала, например сам процесс его механического разрушения, определяются радикальными, а не ионными процессами<sup>8</sup>.

При фотохимическом старении полимеров наибольшую роль могут играть электронно-возбужденные молекулы, находящиеся в нижнем синглетно-возбужденном ( $S_1$ ) или нижнем триплетном ( $T_0$ ) состояниях. Существенное значение имеют двухквантовые фотохимические процессы, протекающие при участии верхних триплетных состояний<sup>9</sup>. Зависимость квантового выхода ряда фотохимических процессов от длины волны действующего излучения указывает на важную роль верхних синглетно-возбужденных состояний<sup>10</sup>.

Наряду с электронно-возбужденными молекулами в процессе фотохимического старения могут принимать участие некоторые лабильные частицы в возбужденном состоянии. Так, при термо- и фотораспаде некоторых молекул могут образовываться возбужденные («горячие») сво-

ТАБЛИЦА 1

## Активные центры радикальной природы и их роль в процессе старения

Тип активного центра радикальной природы	Пример	Пути образования	Роль в процессе старения	Влияние на направление и скорость процесса старения
Срединный макрорадикал	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \sim \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 \sim \text{--- алкильный} \\   \\ \text{R} \\   \\ \sim \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 \sim \text{--- перекисный} \\   \\ \text{OO}^\bullet \end{array}$	<p>продолжение цепи</p> <p>окисление алкильных радикалов</p>	продолжение цепи, сшивание, полимераналогичные реакции	изменение структуры боковой цепи, сшивание, изменение ММР
Концевой макрорадикал	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \sim \text{CH}_2 - \text{C}^\bullet \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	разрывы макромолекул, деполимеризация	сшивание, деполимеризация	изменение молекулярного веса и ММР
Низкомолекулярный радикал	$\sim \dot{\text{C}}\text{H}_3$	распад макрорадикалов	миграция свободной валентности	образование летучих продуктов
Ион-радикал	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \sim \text{H}_2\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 \sim \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}^\bullet \end{array} \right]^-$	действие проникающего излучения, двухквантовые фотопроцессы	инициирование цепей	увеличение скорости старения
Радикалы ингибитора	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O}^\bullet \\   \\ \text{R} \\ \text{R} = \textit{tert}\text{-Bu} \end{array}$	реакции с участием стабилизаторов	обрыв и продолжение цепей	уменьшение скорости старения



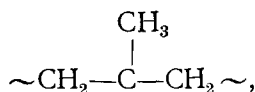
изменение скорости старения	изменение скорости старения
иницирование и обрыв цепей	гибель в клетке и образование свободных радикалов
остатки катализаторов, загрязнение, металлоорганические стабилизаторы	распад молекул
Fe <sup>2+</sup>	$\left[ \begin{array}{c} \sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\sim \\ \sim \dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\sim \end{array} \right]$
Ионы металлов переменной валентности	Радикальные пары

бодные радикалы<sup>11</sup>, которые более эффективно взаимодействуют со средой, нежели обычные («холодные») свободные радикалы. При больших интенсивностях света в ходе фотостарения свободные радикалы могут поглощать кванты света, переходя в электронно-возбужденное состояние<sup>12</sup>. В литературе обсуждается вопрос о том, что поглощение кванта света свободным радикалом может приводить к увеличению скорости реакции продолжения цепи<sup>13</sup>.

Структура и свойства активных центров радикальной природы, принимающих участие в процессе старения полимерного материала, разнообразны. В табл. 1 приведены типичные представители этого класса активных центров и показана их роль в процессе старения.

Особо важную роль в изучении активных центров радикальной природы сыграл метод ЭПР. Он необычайно расширил возможности изучения структуры этих центров и выявление их роли в процессе старения.

К настоящему времени известны многочисленные спектры ЭПР «срединных» и «концевых» макрорадикалов различной природы (рис. 4, 5). Сложная структура спектра позволяет идентифицировать строение макрорадикала. Например, спектр срединного макрорадикала полипропилена (рис. 4) состоит из восьми компонент с расщеплением  $21 \pm 1$  э. Отсюда следует, что, по всей видимости, этот спектр относится к радикалам



поскольку здесь в β-положении относительно неспаренного электрона имеется семь эквивалентных протонов. Другой пример — концевой макрорадикал полиформальдегида, спектр которого представляет собой триплет с расщеплением  $20 \pm 1$  э (рис. 5). Поскольку такой характер спектра соответствует взаимодействию неспаренного электрона с двумя протонами, можно думать, что рассматриваемый радикал имеет одну из двух возможных структур:



Ряд авторов уделял особое внимание реакции взаимодействия макрорадикалов с ингибиторами и другими добавками или примесями, присутствующими в реальных полимерных системах. Изучено строение огромного числа радикалов ингибиторов (феноксильных, азотных, азото-

кисных) и их поведение при окислении соответствующих полимеров. Схема, приведенная на рис. 6, иллюстрирует превращение радикалов  $RO_2$  в радикалы ингибиторов фенольного типа, которое протекает в рас-

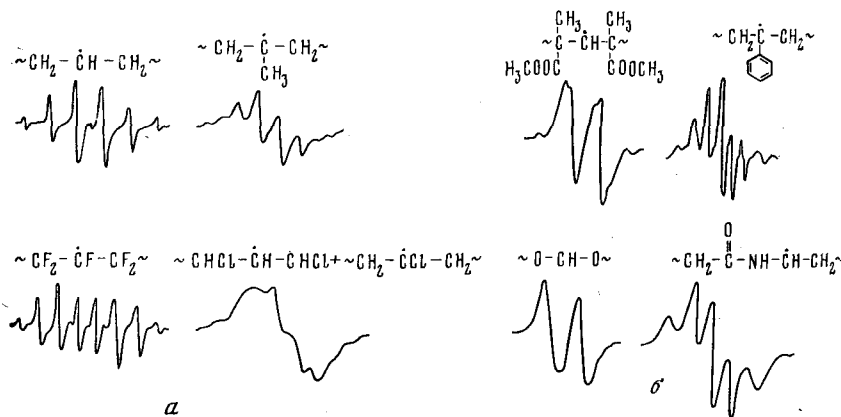


Рис. 4. Спектры ЭПР срединных макрорадикалов: *a* — образующихся при действии  $\gamma$ -излучения на полиэтилен, полипропилен, тефлон и поливинилхлорид; *б* — образующихся из полиметилметакрилата, полистирола, полиформальдегида и капрона при механических, радиационных воздействиях и при действии света

плаве полипропилена при  $200^\circ\text{C}$ . На рис. 7 приведен спектр ЭПР радикала ингибитора в твердом полипропилене<sup>14</sup>.

На рис. 8 представлена кинетика изменения концентрации радикалов  $\alpha$ -нафтола при окислении расплава полипропилена. Видно, что в те-

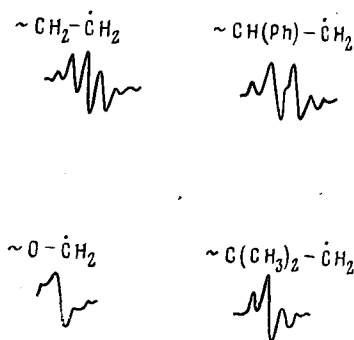


Рис. 5. Спектры ЭПР концевых макрорадикалов, образующихся при механодеструкции и радиационном воздействии из полиэтилена, полистирола, полиформальдегида и полиизобутилена

чение периода индукции (кривая 2 описывает изменение  $\Delta p_{O_2}$  во времени) изменение концентрации радикалов ингибитора имеет автокаталитический характер. Далее наблюдается резкое уменьшение количества  $Ip$  в системе. Приведенная кинетическая кривая хорошо согласуется с тем фактом, что ингибитор расходуется в результате реакции, а концентрация  $RO_2$  возрастает.

Метод ЭПР позволяет регистрировать особый вид активных центров радикальной природы — радикальные пары. В случае низкомолекулярных веществ метод ЭПР позволил определить для таких стабилизирован-

ных пар расстояние между неспаренными электронами, которое обычно составляет 4—7 Å.

Поскольку радикальные пары по существу являются триплетным состоянием, возникающим при взаимодействии двух неспаренных элект-

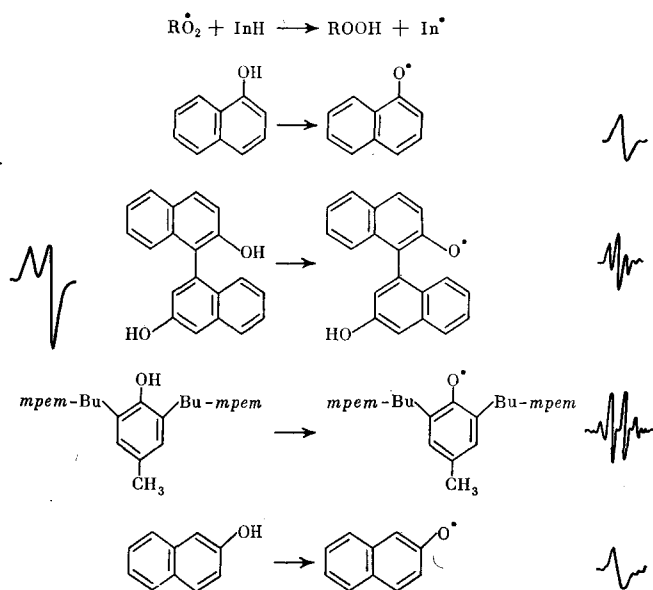
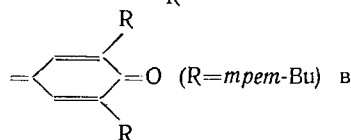
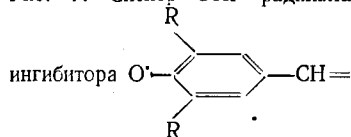


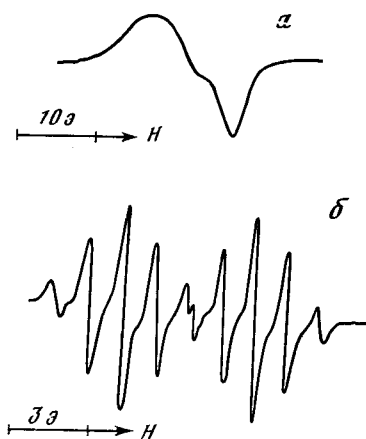
Рис. 6. Схема, иллюстрирующая замену радикалов  $\text{RO}_2$  на радикал ингибитора (полипропилен, расплав);  $200^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 400 \text{ мм рт. ст.}$

ронов, в спектре ЭПР обнаруживают два типа переходов между энергетическими уровнями: с  $\Delta M_s = 1$  (переходы в обычных магнитных полях,  $g \approx 2$ ) и запрещенные переходы с  $\Delta M_s = 2$  (в «половинных» полях,  $g \approx 4$ ) (рис. 9).

Рис. 7. Спектр ЭПР радикала



В твердом полимере спектр сильно уширяется и СТС исчезает из-за уменьшения частот вращения радикала<sup>14</sup>



В табл. 2 приведены некоторые результаты исследования радикальных пар в твердых полимерах при 77 К.

Изучение радикальных пар в полимерах методом ЭПР позволяет судить как о природе радикальных компонентов, так и о механизме элементарного акта деструкции и структурирования в процессе старения.

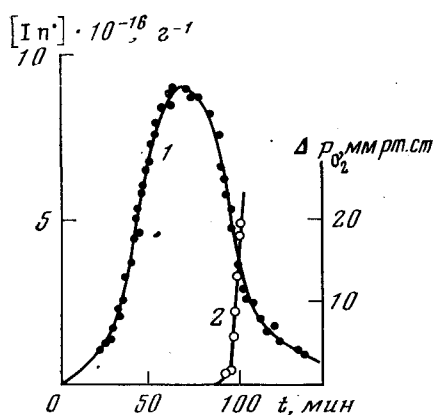


Рис. 8

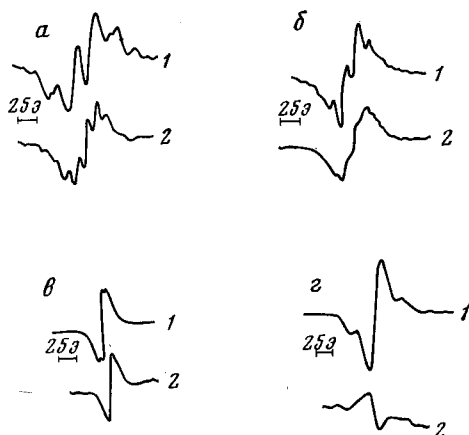


Рис. 9

Рис. 8. Кинетика изменения концентрации радикалов  $\alpha$ -нафтола при окислении расплавленного полипропилена; 1 — изменение  $[\eta]$ , 2 — кинетика поглощения кислорода <sup>15</sup>

Рис. 9. Спектры ЭПР переходов с  $\Delta M_s=1$  (1) и  $\Delta M_s=2$  (2) облученных ускоренными электронами при 77 К полиэтилена (а), полипропилена (б), полиоксиметилена (в) и полистирола (г) <sup>16</sup>

Например, анализ спектра ЭПР для  $\Delta M_s=2$  в  $\gamma$ -облученном полиэтилене привел к выводу об образовании пары строения



а не  $\sim \text{CH}_2 \dot{\text{C}}\text{H}_2 \sim$ . Очевидно, что такие пары являются кинетическими предшественниками образующихся сшивок.

ТАБЛИЦА 2

Данные спектров ЭПР радикальных пар в твердых полимерах при 77 К <sup>16</sup>

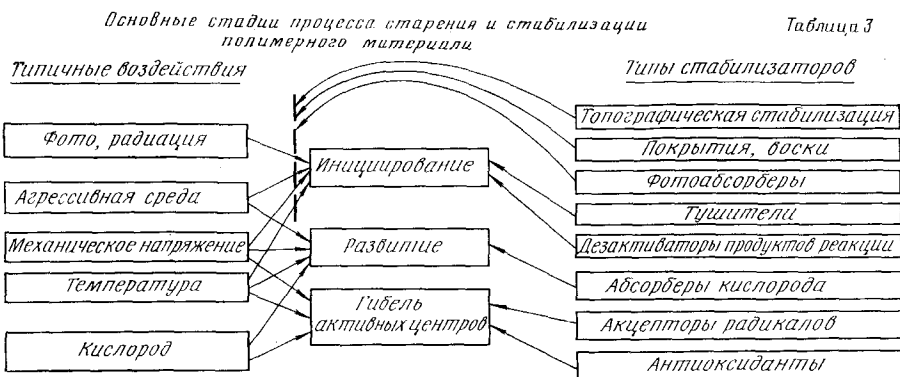
Полимер	Отношение интегральных интенсивностей $\Delta M_s=2$ и $\Delta M_s=1$ спектров ЭПР ( $\Delta M_s=2/\Delta M_s=1$ ) · 10 <sup>5</sup>	СТС спектров с $\Delta M_s=2$
Полиэтилен	6,1	16 э
Полипропилен	12,7	15 э
Полиоксиметилен	6,1	неразрешенная
Полиэтиленоксид	1,8	»
Поливиниловый спирт	2,9	»
Целлюлоза	1,3	»

Все изложенное относилось к идентификации активных центров радикальной природы, возникающих при деструкции полимеров. К сожалению, из-за отсутствия специальных методов, подобных методу ЭПР, идентифицировать активные центры при деструкции, протекающей по ионному механизму, значительно сложнее. В этой области практически нет систематических исследований, за исключением данных о деструкции некоторых природных полимеров в растворах.

#### 4. Общая характеристика процесса старения

Система уравнений (1) пригодна для описания процесса старения в любых условиях. В принципе такая задача доступна решению в общем виде средствами современной вычислительной техники. Рассматриваемые обычно процессы: термо-, фото-, механодеструкция, окисление, гидролитическая деструкция и т. п. — это предельные случаи единого процесса старения, при которых изменение свойств материала определяется лишь одним фактором.

В общем случае процесс старения включает три основные стадии (см. табл. 3):



- 1) инициирование — стадия образования активных центров;
- 2) развитие старения — главная стадия, определяющая изменение свойств полимерного материала;
- 3) стадия гибели активных центров старения.

Физико-химическая природа стадии инициирования может быть различной: при фотостарении — это элементарный процесс с участием квантов света и молекул в возбужденном состоянии, при радиационном воздействии — реакции с участием ионов. При механодеструкции стадия инициирования заключается в разрыве молекул под действием механических сил с образованием свободных радикалов.

Развитие процесса старения происходит практически независимо от того, какой была природа инициирования. Например, фото- и радиационное старение протекают через те же самые элементарные реакции, что и термическое старение.

Внешние условия в первую очередь определяют стадию инициирования (образование свободных радикалов, ионов, возбужденных частиц). Некоторые воздействия влияют также на дальнейшее развитие старения. Например, присутствие кислорода переводит любой процесс в окислительный (термическую деструкцию в термоокисление, фотолиз — в фотоокисление, механодеструкцию — в окисление в поле механических сил). Температура оказывает влияние на все элементарные стадии за исключением процессов, энергия активации которых практически равна нулю.

Сложный механизм старения полимеров приводит к тому, что относительно простые закономерности химического процесса, лимитируемого одним элементарным актом, не пригодны для описания процесса старения в широком интервале изменения условий. Например, из рис. 10 видно, что полулогарифмическая анаморфоза зависимости долговечности полипропилена от напряжения не является прямой линией, как это тре-

бует уравнение Журкова. В работе <sup>17</sup> этот результат объяснен на основе радикально-цепного механизма механотермодеструкции, включающего стадии инициирования цепи путем разрыва напряженных связей макромолекул, деполимеризации, передачи цепи с образованием срединного

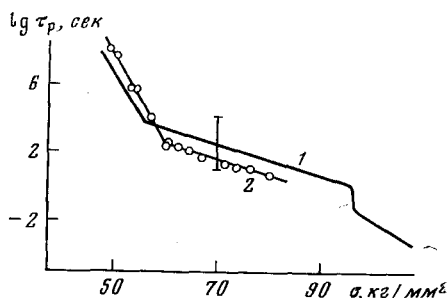
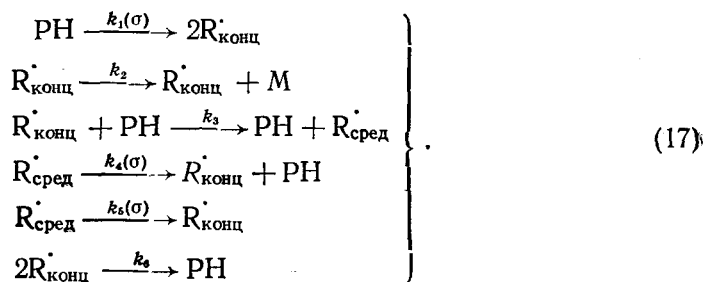


Рис. 10. Сопоставление теоретической зависимости от температуры долговечности полипропилена (расчет на основе радикально-цепной схемы разрушения) (1) с экспериментальными данными (2). Вертикальная черта указывает величину ошибки расчета

радикала, распада срединного радикала под действием напряжений, миграции свободной валентности вдоль срединного радикала и обрыва цепи:



Здесь М — мономер, PH — полимер.

При этом учитывалось влияние напряжения в соответствии с уравнением Журкова на элементарные акты распада полимера ( $k_1$ ) и макрорадикала ( $k_4$  и  $k_5$ ).

При малых напряжениях должно хорошо выполняться уравнение (15); при этом величины  $\tau_0$  и  $E$  относятся не к какой-либо одной элементарной стадии процесса, а представляют собой эффективные величины:

$$\tau_p = a \sqrt{\frac{k_6}{k_1 k_3^2}} \exp\left(\frac{-\gamma\sigma}{RT}\right), \quad (18)$$

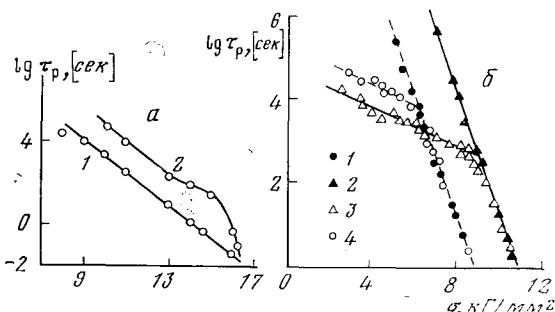
где  $a$  — коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры. Соответственно в этом процессе предэкспоненциальный множитель не является средним периодом тепловых колебаний атомов, как это было в уравнении (15), а определяется соотношением предэкспоненциальных множителей констант скоростей элементарных реакций термодеструкции.

В более широком диапазоне напряжений уравнение (18) перестает выполняться, поскольку при больших напряжениях процесс деструкции протекает столь быстро, что квазистационарная концентрация радикалов не успевает устанавливаться. Расчет показывает, что в этих условиях анаморфоза зависимости логарифма долговечности от величины напряжения должна стать вогнутой. Такая форма зависимости наблюдалась экспериментально при изучении механотермодеструкции полипропилена <sup>17</sup>.

На рис. 10 экспериментальные данные сопоставляются с результатами расчета, проведенного на ЭВМ с использованием известных значений констант скоростей элементарных реакций, входящих в кинетическую схему (17). Видно не только качественное, но и количественное соответствие результатов расчета эксперименту; излом на обеих зависимостях происходит примерно при одних и тех же величинах действующих напряжений.

Представление о радикально-цепном механизме механотермодеструкции позволяет предположить, что ингибиторы свободно-радикальных реакций, увеличивающие стабильность полимера при термической дест-

Рис. 11. Изменение долговечности полимера за счет введения ингибиторов (а) и инициаторов (б) радикальных реакций; а — нитроцеллюлоза: 1 — чистая, 2 — с добавкой 0,3% 2,2,6,6-тетраметил-4-этил-4-оксипиперидин-1-оксида; б — поликарбонат: 1, 2 — чистый; 3 — с добавкой 0,34%  $\text{FeCl}_3$  под действием света ртутной лампы; 4 — с добавкой 0,5% перекиси бензола; 2, 3 — 20° С; 1, 4 — 70° С



рукции, будут повышать также и его долговечность при механическом нагружении. Действительно, при введении стабильного нитроксильного радикала, акцептора алкильных радикалов, существенно возрастает долговечность нитроцеллюлозы (рис. 11а)<sup>18</sup>. С другой стороны, увеличение скорости иницирования процесса старения должно уменьшать долговечность полимеров. В работе<sup>19</sup> наблюдалось значительное уменьшение долговечности нагруженного поликарбоната, в котором создавалось дополнительное количество свободных радикалов за счет термического разложения введенной в полимер перекиси бензоила или путем фотолиза добавок хлорного железа (рис. 11б).

При малых напряжениях основным источником радикалов является распад инициаторов; долговечность полимера в их присутствии значительно уменьшается и слабо зависит от величины напряжения. При больших напряжениях зарождение свободных радикалов происходит в основном за счет механодеструкции макромолекул, поэтому долговечность полимера практически не меняется при введении добавок.

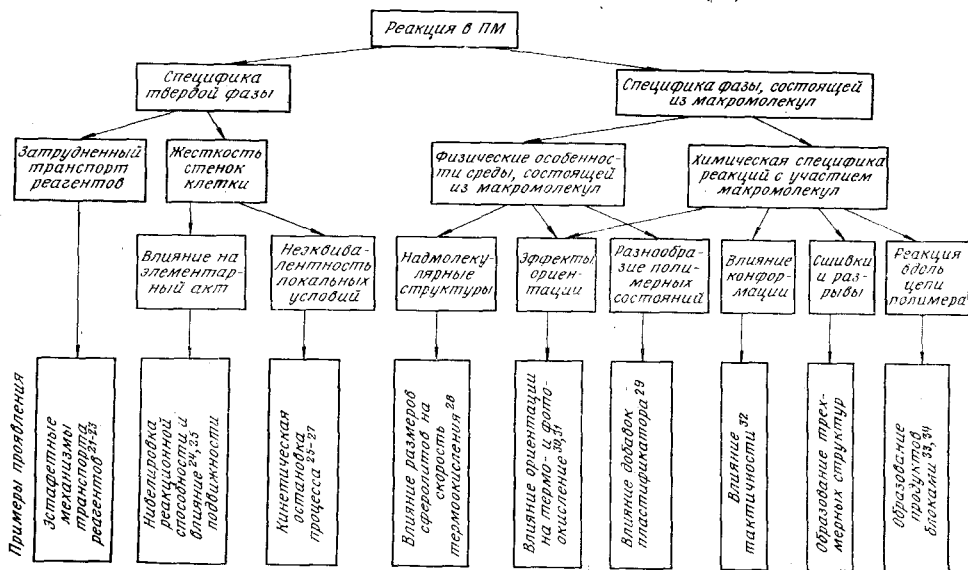
Внутренние напряжения, возникающие в образце, например в процессе его отверждения, также могут изменить скорость старения полимера. Так, например, сшитые полиэфируретаны, полученные при 30° С, разлагаются с энергией активации  $E=21-23$  ккал/моль, в то время как образцы, синтезированные при 60° С, разлагаются значительно медленнее, с  $E=46-50$  ккал/моль. Показано, что такое различие связано с конкуренцией реакции уретанообразования и релаксации внутренних напряжений в образце, происходящей за счет конформационных переходов<sup>20</sup>. При низких температурах конформационные переходы не успевают происходить в процессе синтеза, поэтому образуется полимер с напряженными связями, облегчающими его термодеструкцию. При повышенных температурах в ходе синтеза сшитых полиуретанов успевают пройти процессы релаксации, напряженных связей образуется очень мало, и полученный полимер более термостоек.

### III. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

В качестве главы химии твердого состояния область старения и стабилизации полимеров имеет дело с изучением сложных сопряженных радикально-цепных, ионных и молекулярных превращений в условиях твердых полимерных матриц и с вовлечением в химический процесс самих полимерных молекул, образующих матрицу. В табл. 4 рассматриваются основные особенности химических превращений в полимерной матрице (ПМ). Они обладают отличительными чертами как твердофазных реакций, так и реакций высокомолекулярных соединений.

Особенности химического превращения в полимерной матрице

Таблица 4



Как в случае любого твердофазного процесса, на кинетику реакций в полимерной матрице оказывает существенное влияние транспорт реагентов и стабильность стенок клетки, окружающей реакционноспособные центры. Первое обстоятельство особенно существенно для случаев, когда реакционноспособный центр локализован на макромолекуле. Диффузия таких центров затруднена, и для объяснения процессов с их участием рассматривают сложные модели, включающие многие макромолекулы или промежуточные лабильные центры, так называемые модели эстафетной миграции активного центра <sup>21-23</sup>.

Стабильность клеточного окружения активного центра приводит к двум качественно различным эффектам. С одной стороны, время контакта реагентов, попавших в одну клетку, значительно больше, чем в жидкой фазе, что может уменьшать многие стерические запреты и привести к значительной нивелировке реакционной способности частиц в твердой фазе по сравнению с жидкой <sup>24, 25</sup>. С другой стороны, полимерный материал обычно представляет собой дефектную структуру, многие образования которой могут существовать достаточно долго. Благодаря многообразию этих дефектов для полимерной матрицы характерно протекание элементарных химических реакций в кинетически неэквивалентных условиях. Это проявляется в кинетической остановке некоторых хи-



мических реакций в условиях, когда реагенты еще не исчерпаны<sup>25, 26</sup>, а также в обязательном протекании некоторых фотохимических процессов, которые не удается затормозить, несмотря на практически полное тушение люминесценции возбужденной частицы, ведущей процесс<sup>27</sup>.

Полимерную матрицу нельзя рассматривать как обычную твердую матрицу. Полимерный материал имеет, как правило, сложную структуру, поскольку в нем можно выделить ряд областей, отличающихся по степени упорядоченности расположения полимерных цепей и, как следствие, — по своей химической реакционной способности. Наиболее упорядоченные области со структурой, близкой к идеальному кристаллу, характеризуются минимальной свободной энергией, плотной упаковкой полимерных цепей и имеют сравнительно низкую реакционную способность. Кристаллические области с различными дефектами структуры, например дислокациями, могут иметь большую проницаемость для небольших молекул и несколько более высокую реакционную способность. Наконец, наименее упорядоченные аморфные области характеризуются низкой плотностью упаковки цепей, повышенной концентрацией примесей и максимальной реакционной способностью.

Благодаря этому на процесс старения полимерного материала оказывает влияние его надмолекулярная структура<sup>28</sup>. Небольшие примеси пластификатора, изменяя структуру полимерной матрицы, резко изменяют константы скорости протекающих в ней процессов<sup>29</sup>. Для полимерной матрицы характерны эффекты ориентации, в результате которых изменяются физико-механические свойства полимерного материала и скорость и направление химического превращения<sup>30, 31</sup>. В ходе старения полимерного материала в нем протекают характерные только для высокомолекулярных соединений процессы деструкции и сшивания макромолекул, приводящие к изменению молекулярно-массового распределения, а иногда к образованию сшитых трехмерных структур.

На кинетику реакций с участием высокомолекулярных соединений оказывает влияние их конформация<sup>32</sup>. Кроме того, имеются данные о развитии реакции вдоль полимерной цепи, что ведет к образованию продуктов реакции блоками, в виде длинных последовательностей вдоль цепи макромолекулы<sup>33, 34</sup>.

### **1. Влияние молекулярной подвижности полимерной матрицы на константы скорости протекающих в ней элементарных реакций**

Динамика молекулярных движений полимера оказывает существенное влияние на кинетику химических реакций. Причиной этого является изменение коэффициентов поступательной диффузии низкомолекулярных реагентов или частот и амплитуд сегментальных движений макромолекул и макрорадикалов, приводящее к изменению частоты встреч реагирующих частиц. Кроме того, молекулярная подвижность среды оказывает влияние непосредственно на элементарный акт химического превращения.

Константы скорости ряда бимолекулярных реакций в твердых полимерах существенно ниже, чем в жидкой фазе. Некоторые примеры такого рода приведены в табл. 5. Уменьшение констант скорости при переходе к твердым полимерам связано не только с диффузионными затруднениями. Константы скорости встреч реагентов, оцененные по значениям коэффициентов диффузии низкомолекулярных веществ, на несколько порядков превышают полученные экспериментально величины констант ско-

ТАБЛИЦА 5

Константы скорости химических реакций в твердых полимерах и в жидкой фазе

Реакция	Полимер или растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$k, \text{л/моль}\cdot\text{сек}$	Ссылки
$\text{H} + \text{C}_6\text{H}_5\text{—CH—} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—}$	полистирол	25	$1 \cdot 10^4$	35
$\text{H} + \text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_3\text{H}_7$	<i>n</i> -гептан	23	$3,3 \cdot 10^8$	36
$\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{RH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{R}^{\cdot}$	полипропилен	100	0,2	37
$\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{—CH(CH}_3\text{)—} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—}$	<i>n</i> -гептан	100	$3,8 \cdot 10^3$	36
$\text{R}'\text{—C}_6\text{H}_3\text{(O}^{\cdot}\text{)—R}' + \text{POOH} \rightarrow \text{R}'\text{—C}_6\text{H}_3\text{(OH)—R}' + \text{PO}_2^{\cdot}$	полипропилен	25	$4,5 \cdot 10^{-3}$	38
$\text{R}'\text{—C}_6\text{H}_3\text{(O}^{\cdot}\text{)—R}' + \text{ROOH} \rightarrow \text{R}'\text{—C}_6\text{H}_3\text{(OH)—R}' + \text{RO}_2^{\cdot}$ $(\text{R}' = \text{трет-Бу})$	бензол	25	0,11	39
$\text{O}=\text{C}_6\text{H}_3\text{(R}')=\text{CH—C}_6\text{H}_3\text{(R')—O}^{\cdot} + \text{ROOH} \rightarrow$	полипропилен	25	$3,0 \cdot 10^{-5}$	14
$\rightarrow \text{O}=\text{C}_6\text{H}_3\text{(R')—CH—C}_6\text{H}_3\text{(R')—OH} + \text{ROO}^{\cdot}$ $(\text{R}' = \text{трет-Бу})$	бензол	25	$5,6 \cdot 10^{-4}$	
$\text{C}_{10}\text{H}_8 + {}^1\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$	полистирол	20	$2,0 \cdot 10^5$	40
	метиленхлорид	20	$1,8 \cdot 10^7$	

ТАБЛИЦА 5 (окончание)

Реакция	Полимер или растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$k$ л/моль·сек	Ссыл- ки
$\text{H}_3\text{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}_3 + {}^1\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}_3 + \text{O}_2$	полистирол	20	$1,0 \cdot 10^6$	41
	метилхлорид	20	$5,4 \cdot 10^7$	

рости реакций, т. е. эти реакции не являются диффузионно-контролируемыми.

Известны факты влияния молекулярной подвижности среды на кинетику гибели макрорадикалов в твердых полимерах — снижение скорости гибели при переходе от аморфной фазы к кристаллической<sup>41–43</sup>, уменьшение константы скорости гибели в ориентированных образцах по срав-

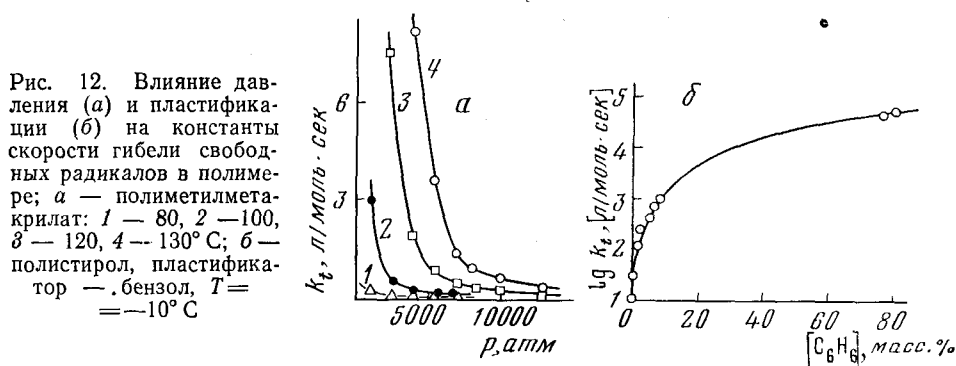


Рис. 12. Влияние давления (а) и пластификации (б) на константы скорости гибели свободных радикалов в полимере; а — полиметилметакрилат: 1 — 80, 2 — 100, 3 — 120, 4 — 130° С; б — полистирол, пластификатор — бензол,  $T = -10^\circ\text{C}$

нению с неориентированными<sup>44, 45</sup>, увеличение стабильности макрорадикалов при сшивании полимера<sup>46, 47</sup>, повышение скорости гибели макрорадикалов в трехмерных полимерах при увеличении длины олигомерного блока<sup>48</sup> и т. д.

Молекулярную подвижность можно контролируемо варьировать путем изменения внешнего давления и введения в полимер химически инертных растворителей (пластификация).

В аморфных полимерах при температурах выше  $T_g$  величины константы скорости рекомбинации радикалов  $k_t$  уменьшаются с ростом давления  $p$  (рис. 12а)<sup>49–52</sup>. При температурах ниже  $T_g$  влияние давления на  $k_t$  сравнительно мало. Наиболее сильный эффект наблюдается при небольших значениях  $p$ ; при давлении выше некоторого критического значения  $p_{\text{крит}}$  величина  $k_t$  уже слабо зависит от  $p$ . При  $p < p_{\text{крит}}$  зависимость  $k_t$  от  $p$  описывается соотношением<sup>53</sup>:

$$k_t = k_t^0 \exp \left( - \frac{E + pV^*}{RT} \right), \quad (19)$$

где  $V^*$  — объем активации; при этом величина  $E$  иногда изменяется при изменении  $p$ . По-видимому, давление влияет на кинетику гибели макрорадикалов, изменяя молекулярную подвижность среды. При повышении давления увеличивается плотность полимера, снижается интенсивность молекулярных движений, что проявляется, например, в повышении  $T_g$ , уменьшении свободного объема, температуры плавления полимера и т. д.

Из формулы (19) видно, что увеличение  $p$  действует на  $k_i$  так же, как понижение температуры. По-видимому, при  $p = p_{\text{крит}}$  достигается температура стеклования.

Существенное влияние на кинетику гибели макрорадикалов оказывает пластификация полимеров. Гибель перекисных радикалов в полистироле<sup>23</sup> (рис. 12б) и полипропилене<sup>54, 55</sup> ускоряется небольшими добавками химически инертных растворителей. Ускоряющий эффект можно объяснить лишь увеличением молекулярной подвижности в полимере.

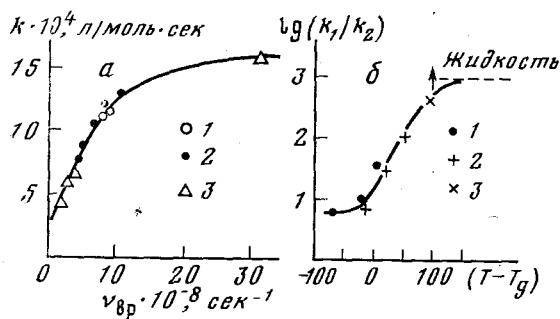


Рис. 13

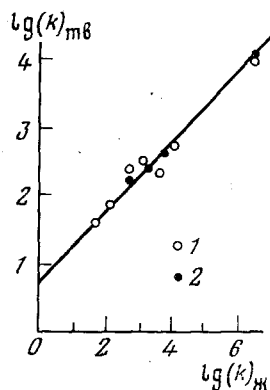


Рис. 14

Рис. 13. Связь между константами скорости химических реакций и молекулярной подвижностью среды; а — константа скорости реакции 4-бензокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксила с 4,6-ди-*трет*-бутилфенолом в различных полимерных матрицах, пластифицированных бензолом (60°С): 1 — полиэтилен, 2 — полипропилен, 3 — полистирол; б — отношение констант скорости тушения синглетного кислорода дибутилдитиокарбаматом Ni и *орто*-этоксис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзил)фосфонатом Ni при разных температурах в разных полимерных матрицах: 1 — полистирол, 2 — сополимер БМК-5, 3 — полибутадиен

Рис. 14. Логарифмическая анаморфоза зависимости эффективности тушения синглетного кислорода рядом тушителей различных классов в полистироле (1) и сополимере бутилметакрилата с метакриловой кислотой (2) от эффективности тушения теми же тушителями в жидком растворе

По данным<sup>55</sup>, изменение  $k_a$  в твердом полипропилене в присутствии *о*-дихлорбензола коррелирует с частотой вращения парамагнитного зонда, характеризующей подвижность. Пластификация полимера приводит также к увеличению выхода радикалов из клетки при распаде инициатора<sup>14, 55, 56</sup> и к росту скорости цепного окисления полипропилена<sup>55</sup>.

Рассматривалось также влияние молекулярной подвижности на реакции феноксильных радикалов с гидроперекисями полиолефинов<sup>14, 38</sup> и нитроксильных радикалов с фенолами в твердых полиолефинах. Скорости этих реакций не зависят от природы полимера и возрастают при добавках ароматических растворителей, роль которых сводится к увеличению молекулярной подвижности. При этом увеличение констант скорости коррелирует с ростом частоты вращения парамагнитного зонда<sup>38, 57</sup> (рис. 13а). С уменьшением молекулярной подвижности среды в полимерной матрице связано и другое характерное для твердой полимерной матрицы явление — нивелировка реакционной способности по сравнению с жидкой фазой в ряду соединений, вступающих в одну и ту же реакцию.

Впервые явление нивелировки было обнаружено для реакции взаимодействия ряда антиоксидантов со свободными радикалами в твердых полимерах<sup>24</sup>. Аналогичный эффект наблюдается в процессах с участием

синглетного кислорода  $^1\text{O}_2$ <sup>40</sup>. На рис. 14 показана логарифмическая анаморфоза зависимости эффективности тушения  $^1\text{O}_2$  рядом тушителей разной химической природы в твердом полимере от эффективности действия тех же соединений в жидком растворе для двух различных полимерных матриц (полистирол и сополимер бутилметакрилата с метакриловой кислотой). Видно, что диапазон различий в эффективности для изученного ряда тушителей составляет в жидкой фазе пять порядков, а в твердой — менее трех.

Связь наблюдаемого явления с молекулярной подвижностью среды демонстрирует рис. 13б<sup>58</sup>. Степень нивелировки, показанная на рисунке, определяется как отношение констант тушения для двух тушителей разной эффективности. Разность между температурой эксперимента и температурой стеклования матрицы служит мерой молекулярной подвижности среды. Видно, что данные, полученные для разных полимерных матриц, укладываются на одну зависимость, несмотря на то, что абсолютное значение их температур стеклования различается на сотни градусов. По-видимому, нивелировка реакционной способности определяется только подвижностью среды и не зависит от химической природы полимера.

Явление нивелировки на количественном уровне объясняется изменением характера движения пары реагирующих частиц в твердой матрице по сравнению с жидкой фазой<sup>59</sup>. Найдено, что для однотипных реакций, скорость которых лимитируется стерическими затруднениями, относительная реакционная способность частиц в твердом полимере ( $k_{\text{ТВ}}$ ) и в жидкой фазе ( $k_{\text{Ж}}$ ) связана соотношением

$$\frac{(k_1)_{\text{ТВ}}}{(k_2)_{\text{ТВ}}} = \sqrt{\frac{(k_1)_{\text{Ж}}}{(k_2)_{\text{Ж}}}}. \quad (20)$$

Соотношение (20) имеет важное практическое значение, так как с его помощью можно подбирать различные стабилизаторы для полимерных материалов (антиоксиданты, тушители) на основе значительно менее трудоемких экспериментов, проведенных в модельных жидкофазных системах.

## 2. Влияние молекулярной подвижности среды на кинетические закономерности реакций в полимерах

Для полимеров как структурно неоднородных систем характерна неэквивалентность локальных свойств окружения реакционно-способных центров и, вследствие этого, пространственно-различная активность этих центров. Химические реакции протекают в первую очередь в тех областях, где условия наиболее благоприятны. В результате концентрация активных центров в этих областях уменьшается и соответственно уменьшается эффективная константа скорости реакции в среднем по всему образцу. В противоположном направлении действуют разного рода релаксационные процессы, изменяющие локальные условия вокруг реакционно-способных центров, что приводит к миграции этих центров в области, благоприятствующие химическому превращению.

Введем понятия характеристических времен процессов, протекающих в полимерной матрице. Время химического превращения  $\tau_{\text{ХИМ}}$  можно характеризовать величиной, обратной скорости изменения относительной концентрации реагентов ( $c/c_0$ ):

$$\tau_{\text{ХИМ}} = \left( \frac{d(c/c_0)}{dt} \right)^{-1}. \quad (21)$$

Время протекания релаксационных процессов  $\tau_c$ , восстанавливающих равновесное распределение локальных свойств вокруг реакционных центров, нарушенное химическим процессом, можно охарактеризовать временем корреляции реагирующих частиц по всем возможным локальным свойствам среды, определяющим реакционную способность этих частиц. В случае, если

$$\tau_{\text{хим}} \gg \tau_c, \quad (22)$$

релаксационные процессы протекают так быстро, что химический процесс практически не изменяет равновесного распределения реагентов, и на протяжении всего процесса любая реагирующая частица обладает усредненными свойствами. Следовательно, процесс в целом будет описываться так же, как в классической жидко- или газофазной кинетике, одной усредненной константой скорости. Если условие (22) не будет выполняться, в ходе химического процесса реагирующие частицы будут находиться в неэквивалентных условиях, и эффективная константа скорости химического превращения будет постепенно уменьшаться.

Кинетика изменения макроскопической концентрации реагирующих веществ описывается интегродифференциальным уравнением, которое в случае простейшей мономолекулярной реакции имеет вид

$$\frac{d[A]}{dt} = - \int k(u) A(u) du, \quad (23)$$

где  $k(u)$  — константа скорости химического превращения в локальных условиях, характеризуемых параметром  $u$ ; вид функции  $k(u)$  не зависит от времени, так как она определяет связь вероятности химического превращения с локальными свойствами среды;  $A(u)$  — плотность распределения концентрации вещества  $A$  по параметру  $u$ , изменяется во времени как за счет химического превращения вещества  $A$ , описываемого уравнением (23), так и за счет релаксационных и диффузионных процессов, изменяющих локальные свойства среды вокруг реакционного центра.

Уравнение (23) переходит в классическое при условии, если локальные свойства среды не влияют на вероятность химического превращения

$$k(u) = K^0 = \text{const} \quad (24)$$

либо если функцию  $A(u)$  можно представить в виде произведения концентрации вещества  $A$  на неизменяющуюся во времени характеристику формы распределения локальных свойств среды  $\rho(u)$ , т. е. если

$$A(u) = [A] \rho(u). \quad (25)$$

В этих случаях кинетика уменьшения макроскопической концентрации вещества  $A$  будет описываться так же, как в жидкой или газовой фазе, экспоненциальной зависимостью

$$[A] = [A]_0 e^{-k_0 t} \quad (26)$$

или

$$[A] = [A]_0 e^{-\int k(u)\rho(u)du \cdot t}.$$

Во всех остальных случаях торможение процесса будет более сильным.

Такое торможение довольно распространено в химических процессах, протекающих в полимерных матрицах при температурах более низких.

чем температура стеклования, в условиях, когда молекулярная подвижность среды мала. На сравнительно небольшой глубине превращения реакция затормаживается, но не останавливается полностью. Обратная полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой изменения концентрации реагентов в координатах  $A/A_0 - \lg t$  обычно представляет собой прямую линию вплоть до глубоких степеней превращения вещества (рис. 15) <sup>66</sup>.

Явление такой кинетической остановки реакции обнаружено в настоящее время при протекании большого числа процессов в твердых поли-



Рис. 15. а — Спектр ЭПР макрорадикалов полиметакриловой кислоты (ПМАК) со свободной валентностью, локализованной на третичном атоме углерода основной цепи (I) и концевых макрорадикалов (II), образующихся в результате термического распада радикалов (I); б — кинетические кривые (I, I') реакции термического распада радикалов (I) в ПМАК в области температур 175—212 К; 2 — анаморфоза кинетической кривой I' при 195 К в координатах  $[R_I]/[R_I]_0 - \lg t$

мерах: гибель радикалов радикальных пар <sup>60</sup>, окисление радикалов <sup>61</sup>, постполимеризация <sup>62</sup>, ингибированное окисление <sup>63</sup>, окисление синглетным кислородом <sup>64</sup>, фото- и термоизомеризация <sup>65</sup>, распад макрорадикалов с разрывом цепи <sup>66</sup>, темновая циклизация спиропиранов <sup>67</sup>.

Обычно эти результаты могут быть описаны на основании представлений о том, что на протяжении всего процесса реагирующие частицы как бы заморожены в различных, но неизменных на протяжении всего процесса локальных условиях, т. е.  $\tau_{\text{хим}} \ll \tau_c$ . Тогда уравнения классической кинетики применимы только для частиц, находящихся в одинаковых условиях, т. е. для плотности распределения  $A(u)$ .

Обратная полулогарифмическая анаморфоза представляет собой прямую, если принять, что исходное распределение  $A(u)$  по величинам свободной энергии активации процесса  $\Delta G = E_a + IS$  прямоугольно:

$$\begin{aligned} (A(u))_{t=0} &= 1/S_0 \quad \text{при } 0 < u < S_0; \\ (A(u))_{t=0} &= 0 \quad \text{при } 0 > u > S_0. \end{aligned} \quad (27)$$

Тогда решение уравнения (23) может быть записано следующим образом:

$$[A] = -\frac{[A]_0}{S} \left[ \ln(1,76k_0) - S_0 + \ln t - \frac{E_a}{RT} \right]. \quad (28)$$

Показано, что анаморфоза должна оставаться прямой линией при прямоугольном распределении и любом законе расходования  $A$  от нулевого порядка до третьего <sup>68</sup>. Изменение порядка реакции расходования  $A$  изменяет лишь коэффициент при предэкспоненте  $k_0$  в уравнении (28).

Характерную особенность кинетики реакций в твердом полимере — «ступенчатую» кинетику, явление кинетической остановки, можно использовать для регулирования протекания соответствующих процессов. Изменение условий, температуры, вязкости дает возможность значительно

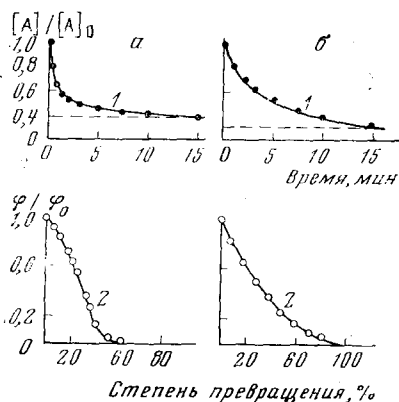


Рис. 16. Фотопревращение ( $\lambda=365$  нм) антрацена в полиметилметакрилате; а — вакуум, б — воздух; 1 — кинетика процесса; 2 — зависимость квантового выхода от степени конверсии антрацена

ускорить затормозившийся процесс. Наоборот, не допуская изменения условий, можно избежать нежелательных реакций старения.

Уменьшение эффективной константы скорости химического превращения в полимерной матрице дает возможность «кинетической стабилизации» веществ, выполняющих различные функции в полимерном материале. Для этого в полимер вводится большая, чем это необходимо, концентрация вещества и разрушается часть этого вещества, находящаяся в благоприятных для химического превращения условиях. Оставшееся количество добавки сохраняется в силу явления кинетической остановки реакций в полимерах.

В работе <sup>69</sup> антрацен вводили в полиметилметакрилат (ПММА) и освещали образец светом  $\lambda=365$  нм. Часть антрацена расходовалась в результате фотохимической реакции; оставшееся вещество как бы стабилизировалось в полимере (рис. 16).

Углеводороды с конденсированными ядрами, представителем которых является антрацен, широко применяются как люминесцентные метки для записи информации, как фотохромные материалы. Поэтому кинетическая стабилизация этих соединений в полимерной матрице имеет практическое значение.

#### IV. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТАДИЙ ПРОЦЕССА СТАРЕНИЯ

За последние годы наряду с исследованием кинетики брутто-процессов старения выполнено большое число работ по измерению констант скорости отдельных элементарных стадий сложного процесса. Методы их измерения в твердых полимерах в принципе не отличаются от методов, используемых в жидкой фазе. Полученные данные относятся в основном к процессам термоокисления полимеров.

Скорость инициирования  $\omega_i$  измерялась с помощью различных вариантов метода ингибиторов <sup>63, 70, 71</sup>, основанного на определении скорости расходования акцептора радикалов (X), взятого в концентрации, доста-



точной для того, чтобы на нем обрывались все цепи окисления. Экспериментальным критерием выполнения этого условия является независимость скорости расходования акцептора от его концентрации:

$$w_i = n \frac{d[X]}{dt},$$

где  $n$  — число цепей, обрываемых одной молекулой акцептора. В качестве акцепторов использовались ингибиторы из классов фенолов и аминов, а также стабильные радикалы, в основном нитрокислые.

Используется также методика, основанная на определении периода индукции ингибированного окисления<sup>72</sup>. Некоторые значения констант скорости иницирования реакций в твердых полимерных средах приведены в табл. 6.

ТАБЛИЦА 6

Константы скорости иницирования ( $k_i$ ) при распаде радикальных инициаторов в твердых полимерах

Инициатор*	Полимер	$k_i, \text{сек}^{-1}$	Ссылки
АИБН	полипропилен	$5,1 \cdot 10^{17} \exp(-37\,000/RT)$	70
АИБН	полистирол	$8,4 \cdot 10^{13} \exp(-30\,800/RT)$	63
ЦПК	полистирол	$4,6 \cdot 10^{14} \exp(-29\,600/RT)$	63
Перекись бензоила	полибутен-1	$1,5 \cdot 10^{-6} (80^\circ \text{C})$	73
Перекись кумила	полиэтилен	$1,4 \cdot 10^{-6} (115^\circ \text{C})$	74
Перекись масляной кислоты	полистирол	$1,3 \cdot 10^{-7} (80^\circ \text{C})$	75
Полимерная гидроперекись	полипропилен	$1,0 \cdot 10^{13} \exp(-30\,500/RT)$	70
Полимерная гидроперекись	полиэтилен	$1,6 \cdot 10^{14} \exp(-35\,000/RT)$	76
2-трет-Бутилперокси-2,4,6-три-трет-бутилциклогекса-3,5-диенон	полипропилен	$4,5 \cdot 10^{16} \exp(-35\,500/RT)$	77

\* Обозначения: АИБН — азо-бис-из-бутир нитрил, ЦПК-циклогексилпероксидикарбонат.

Параметр  $k_p/\sqrt{k_t}$ , представляющий собой отношение констант скоростей реакций продолжения ( $k_p$ ) и обрыва ( $k_t$ ) цепи и характеризующий окисляемость полимера, определяется из значений скорости цепного иницированного окисления ( $w_i = \text{const}$ ), причем в качестве инициатора могут использоваться не только специально вводимые низкомолекулярные инициаторы, но и «естественный инициатор» — полимерная гидроперекись<sup>10</sup>.

Скорость поглощения кислорода  $W$  следующим образом связана с  $w_i$  и  $k_p/\sqrt{k_t}$ :

$$W = (k_p/\sqrt{k_t}) [RH] \sqrt{w_i} + mw_i,$$

где  $m$  — число молекул кислорода, поглощаемого в актах иницирования и обрыва цепи окисления.

Абсолютное значение константы скорости обрыва цепи определяется либо по величине абсолютной концентрации перекисных радикалов в иницированном процессе<sup>78, 79</sup>

$$k_t = \frac{w_i}{[RO_2]^2},$$

либо путем описания кинетики гибели радикалов после кратковременного действия света <sup>54</sup>:

$$\frac{[\dot{\text{R}}\text{O}_2]_0}{[\dot{\text{R}}\text{O}_2]} = 1 + k_t [\dot{\text{R}}\text{O}_2]_0 t.$$

Последний метод не требует предварительного определения  $w_i$ , а кинетический закон гибели радикалов устанавливается непосредственно в

ТАБЛИЦА 7

Константы скорости продолжения ( $k_p$ ) и обрыва цепи ( $k_t$ )  
при окислении твердых полимеров

Полимер	$t, ^\circ\text{C}$	$k_p / \sqrt{k_t},$ $\text{кг}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{сек}^{-1/2}$	$k_t,$ $\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$k_p,$ $\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
Полипропилен (атактический)	80	$1,8 \cdot 10^{-3} \text{ }^{79}$	$1,2 \cdot 10^3 \text{ }^{79}$	$0,055 \text{ }^{79}$
Полипропилен (изотактический)	80	$8,1 \cdot 10^{-4} \text{ }^{70}$	$3,5 \cdot 10^3 \text{ }^{55}$	$0,1 \text{ }^{70}$
Полиэтилен	80	$4 \cdot 10^{-5} \text{ }^{80}$	$4,8 \cdot 10^4 \text{ }^{81}$	$7,7 \cdot 10^{-3} *$
Полибутен-1	80	$6,5 \cdot 10^{-4} \text{ }^{73}$	—	—
Поли-4-метилпентен-1	80	$4 \cdot 10^{-4} \text{ }^{73}$	—	—
Полистирол	20	—	$7,7 \text{ }^{61}$	$0,7 \div 3 \cdot 10^{-4} ** \text{ }^{61}$
Полиметилметакрилат	20	—	$0,5 \text{ }^{22}$	$8 \cdot 10^{-4} \div 8 \cdot 10^{-6} ** \text{ }^{61}$

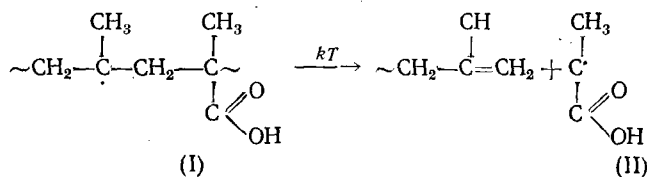
\* Рассчитано на основании данных <sup>80</sup> и <sup>81</sup>.

\*\* Величины получены из данных о «ступенчатой» кинетике перехода  $\dot{\text{R}}\text{O}_2 \rightarrow \dot{\text{R}}$  в инертной атмосфере.

эксперименте. В табл. 7 приведены определенные этими методами значения констант скоростей и кинетического параметра  $k_p/\sqrt{k_t}$ .

Наряду с определением констант скорости основных стадий цепного процесса термоокисления к настоящему времени изучен детальный механизм превращения многих макрорадикалов, ведущих процесс старения. Методом ЭПР показано, что генерируемые при 77 К макрорадикалы полиметакриловой кислоты со свободной валентностью, локализованной на третичном атоме углерода основной цепи (I) (рис. 15а) при повышении температуры превращаются в стабильные при комнатной температуре концевые радикалы, образующиеся при термическом распаде (I).

В работе <sup>66</sup> впервые измерены константы скорости распада макрорадикалов полиметакриловой кислоты с разрывом основной цепи макромолекул:



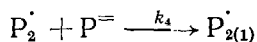
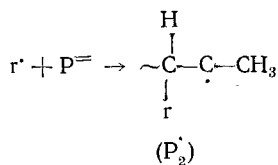
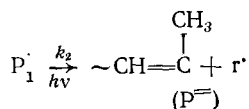
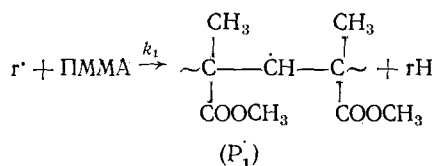
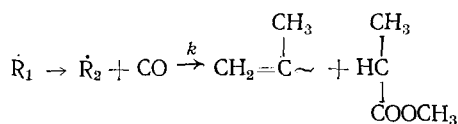
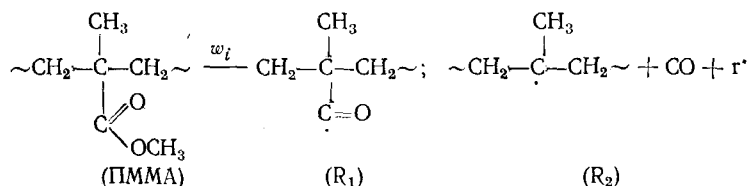
При температурах выше 212 К этот процесс описывается уравнением первого порядка с константами скорости вида

$$k = 10^{13 \pm 1} e^{-14500/RT} \text{ (сек}^{-1}\text{)}.$$

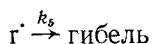
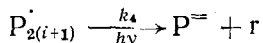
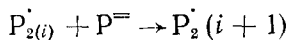
В области же более низких температур молекулярная подвижность в полиметакриловой кислоте уменьшается, и при превращении радикалов (I)

в радикалы (II) наблюдается явление кинетической остановки реакции (рис. 15), которая качественно описывается в предположении о прямоугольном распределении констант скоростей распада радикалов (I) по энергиям активации, имеющем параметры  $E_{\min}=13$  ккал/моль,  $E_{\max}=16,1$  ккал/моль,  $\lg k_0, [\text{сек}^{-1}]=13,7$ .

Подробно изучался свободно-радикальный механизм фотолиза, а также термо- и фотоинициированного превращения ПММА при температурах ниже  $50^\circ\text{C}$  <sup>82-85</sup>, когда практически отсутствует процесс деполимеризации. При этом было идентифицировано шесть макрорадикалов, изучена схема их фото- и термопревращения.



.....



Здесь  $\text{P}^=$  — молекула полимера, содержащая двойную связь,  $\text{P}_{2(i)}$  — полимерный радикал, содержащий  $i$  двойных связей,  $\text{r}^{\cdot}$  — низкомолекулярный радикал.

Проведенный по этой схеме расчет кинетики накопления  $C=C$ -связей согласуется с эмпирически найденным уравнением

$$[P^{\bullet}] = [P^{\bullet}]_{\infty} (1 - e^{-\omega_0 t / [P^{\bullet}]_{\infty}}),$$

где  $[P^{\bullet}]_{\infty} = 1,6 \text{ М}$ ,  $\omega_0$  — начальная скорость образования  $C=C$ -связей и расщедования эфирных групп. Все свободные радикалы были зарегистрированы методом ЭПР, и изучены области их термической и фотохимической устойчивости.

## V. НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Широкое применение метода ЭПР в химической физике полимеров в большинстве случаев лимитировано затруднениями, связанными с расшифровкой сложных спектров ЭПР реальных полимерных образцов. Хотя современная квантовая химия и применение ЭВМ позволяют полу-

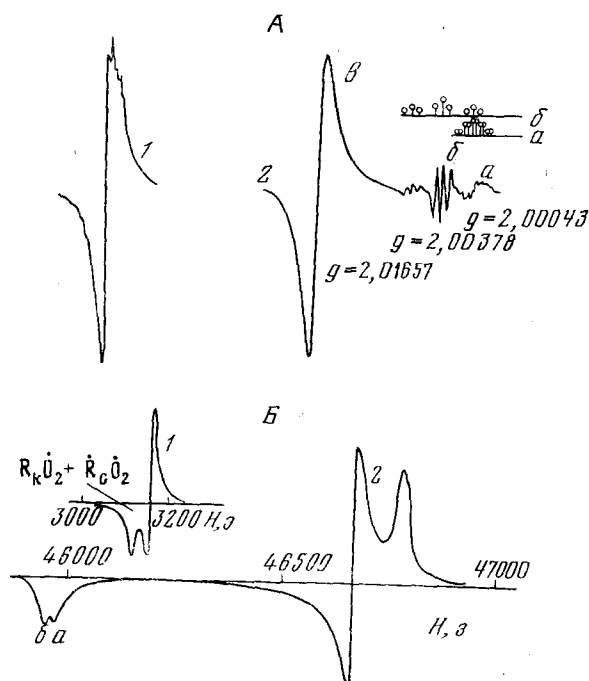


Рис. 17. Сравнение спектров ЭПР радикалов политетрафторэтилена, полученных с помощью радиоспектрометров 3 см- (1) и 2 мм- (2) диапазона; А — аллильный (а), алкильный (б), перекисный (в) радикалы; Б — срединный  $R_c O_2$  (а) и концевой  $R_k O_2$  (б) радикалы

чать информацию из анализа сложных сигналов ЭПР, однако в случае особо сложных сигналов или спектров, представляющих собой наложение сигналов от разных химических центров, методы теоретического анализа малоэффективны<sup>86</sup>.

Сигналы ЭПР подавляющего большинства органических свободных радикалов имеют практически одинаковые значения  $g$ -фактора в области  $g_0 \approx 2$ , отличающиеся на величину  $\Delta g \sim 10^{-4} - 10^{-5}$ . Расстояние между центрами таких сигналов в единицах магнитного поля  $\delta H \approx \Delta g H_0 / g_0$  в обычных спектрометрах ЭПР ( $H_0 \sim 3 \cdot 10^3$  э; 3 см-диапазон) составляет  $\sim 1$  э. Собственная же ширина линии органических радикалов в полимерах составляет не менее 3—10 э, поэтому обычно сигналы накладываются друг на друга.

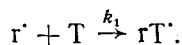
Недавно для изучения свободных радикалов впервые была использована субмиллиметровая спектроскопия ЭПР<sup>87</sup>. Напряженность маг-

нитного поля в таком спектрометре достигает 50 000 э (2 мм-диапазон). Расстояние между сигналами органических радикалов при этом оказывается равным 10—20 э (в среднем в 15 раз больше, чем в обычном радиоспектрометре), и появляется возможность регистрации и анализа спектров индивидуальных радикалов.

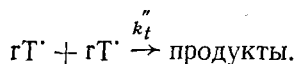
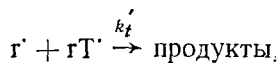
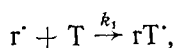
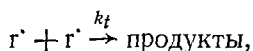
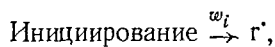
На рис. 17 приведены спектры ЭПР макрорадикалов в политетрафторэтилене,  $\gamma$ -облученном в присутствии кислорода и затем выдержанном на свету<sup>88</sup>. Видно, что в отличие от малоинформативного спектра ЭПР обычного 3 см-диапазона, спектр в диапазоне 2 мм позволяет различать концевые алкильные, аллильные и концевые перекисные радикалы. Из рис. 17б видно, что новый метод позволяет различать даже перекисные концевые и перекисные срединные радикалы. Таким образом появляется уникальная возможность изучения кинетики сложных свободно-радикальных процессов, протекающих с участием нескольких сортов свободных радикалов.

В реальных условиях старения полимеров концентрации образующихся в них свободных радикалов слишком малы для регистрации их методом ЭПР. Поэтому, по-видимому, перспективно применение метода спиновых ловушек. Этот метод успешно используется в последнее время для изучения радикальных процессов в жидкой фазе<sup>89-91</sup>.

Принципиальная идея метода спиновых ловушек состоит в переводе активного короткоживущего радикала  $\dot{r}$  в результате его присоединения к специально подобранному акцептору Т (спиновая ловушка) в значительно более стабильный радикал  $rT\cdot$  (спиновый аддукт):



Последний может быть накоплен в концентрации, достаточной для его регистрации методом ЭПР. Для оценки отношения стационарных концентраций активного радикала (в отсутствие Т) и спинового аддукта рассмотрим простейшую кинетическую схему превращений радикалов в присутствии Т:



В отсутствие спиновой ловушки стационарная концентрация активных радикалов

$$[\dot{r}]_{\text{стац}} = \sqrt{\omega_i/k_t}. \quad (29)$$

При наличии достаточно большой концентрации ловушки ( $k_1[T] \gg k_t[\dot{r}]$ ) в случае, когда спиновый аддукт достаточно стабилен ( $k_t''[rT\cdot] \ll k_t'[\dot{r}]$ ):

$$[rT\cdot]_{\text{стац}} = \frac{k_1}{k_t'} [T]. \quad (30)$$

При малых скоростях инициирования обычно  $[rT\cdot]_{\text{стац}} \gg [\dot{r}]_{\text{стац}}$ .

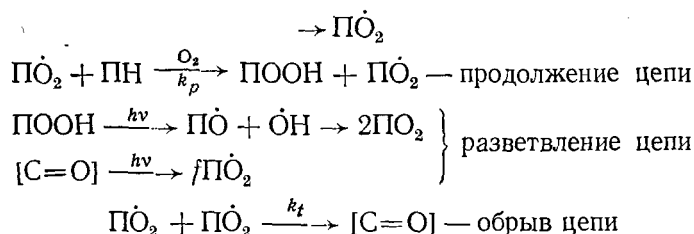


Анализ спектра ЭПР спинового аддукта  $\text{g}_2\text{T}^*$  указывает на направление реакции присоединения радикала инициатора к мономеру.

## VI. СВЯЗЬ МЕЖДУ ИЗМЕНЕНИЯМИ ПРАКТИЧЕСКИ ВАЖНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ И КИНЕТИКОЙ СТАРЕНИЯ

В настоящее время на основе исследований отдельных элементарных реакций полимерных материалов удастся установить полный механизм процесса и описать кинетику изменения практически важных свойств полимеров в любых условиях эксплуатации.

Наиболее детально изучен механизм фотоокисления полиолефинов (ПН)<sup>92</sup>. Этот процесс представляет собой цепную реакцию с вырожденным фоторазветвлением на гидроперекиси и квадратичным обрывом цепи. Схема фотоокисления в общем виде записывается следующим образом:



Здесь  $[\text{C}=\text{O}]$  — карбонильные соединения,  $f$  — вероятность образования свободного радикала в акте фотораспада  $[\text{C}=\text{O}]$ .

Схеме соответствует система дифференциальных кинетических уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d[\dot{\text{P}}\text{O}_2]}{dt} &= 2\alpha[\text{ПООН}] - k_t[\dot{\text{P}}\text{O}_2]^2 + \alpha'f[\text{C}=\text{O}]; \\ \frac{d[\text{ПООН}]}{dt} &= k_p[\text{ПН}][\dot{\text{P}}\text{O}_2] - \alpha[\text{ПООН}]; \\ \frac{d[\text{C}=\text{O}]}{dt} &= \alpha[\text{ПООН}] - \alpha'[\text{C}=\text{O}] + \frac{k_t}{2}[\dot{\text{P}}\text{O}_2]^2, \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

где  $\alpha$  и  $\alpha'$  — вероятности фотораспада гидроперекисей и карбонильных соединений, определяемые для тонких образцов соотношением

$$\alpha = \int \varphi \varepsilon(\lambda) I(\lambda) d\lambda; \quad (32)$$

здесь  $\varepsilon(\lambda)$  — спектр поглощения распадающегося соединения,  $\varphi$  — квантовый выход распада,  $I(\lambda)$  — спектр падающего на образец излучения.

В безразмерных координатах система уравнений имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\rho}{d\tau} &= (\pi - 4\rho^2 + k_2fK)k_1; \\ \frac{d\pi}{d\tau} &= \rho - \pi/2; \\ \frac{dK}{d\tau} &= 2\rho^2 - k_2K + \frac{\pi}{2}; \\ \rho &= k_t[\dot{\text{P}}\text{O}_2]/4k_p[\text{ПН}]; \quad \pi = [\text{ПООН}]/[\text{ПООН}]_\infty; \quad K = [\text{C}=\text{O}]/[\text{ПООН}]_\infty; \\ k_1 &= k_p[\text{ПН}]/2\alpha; \quad k_2 = \alpha'/2\alpha; \quad \tau = 2\alpha t; \\ [\text{ПООН}]_\infty &= 2k_p^2[\text{ПН}]^2/k_t\alpha. \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Из уравнений (33) следует, что при квазистационарности по  $[\text{PO}_2]$  для разных интенсивностей света одного и того же спектрального состава кинетика процесса должна описываться одной зависимостью в координатах  $[\text{C=O}]/[\text{POOH}]_\infty - \alpha t$ . На рис. 19 изображена логарифмическая анаморфоза такой зависимости, рассчитанная с использованием констант скорости элементарных реакций, определенных независимо. Экспериментальные данные хорошо ложатся на расчетную кривую<sup>93</sup>.

При практическом использовании полимерных материалов существенное значение имеет не кинетика накопления продуктов окисления

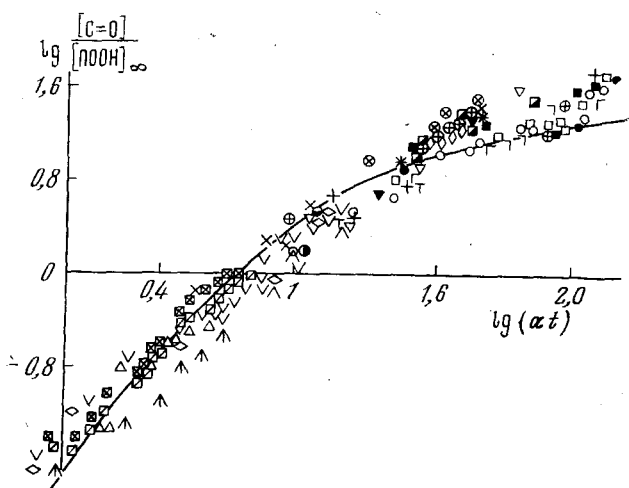


Рис. 19. Логарифмические анаморфозы кинетических кривых накопления карбонильных соединений в ходе фотоокисления разных образцов полипропилена; сплошная линия — расчетная кривая

полимера, а изменение практически важных, например физико-механических, характеристик, относительного удлинения при разрыве, предела прочности при растяжении и т. д. Эти характеристики однозначно не связаны с составом полимера и в значительной мере зависят от его физической структуры. На примере фотоокисления полипропилена показано, что изменение этих характеристик определяется кинетикой химических превращений, происходящих в полимере.

На рис. 20 приведены кинетические кривые изменения относительного удлинения при разрыве  $\epsilon\%$  в ходе фотоокисления различных образцов полипропилена. Несмотря на то что эти кривые различны по форме, все они обладают одной особенностью: изменение относительного удлинения при фотоокислении зависит не только от количества света, падающего на полимер, но и от его интенсивности; при больших интенсивностях света изменение свойств происходит менее эффективно<sup>93</sup>. Это связано с тем, что в случае квадратичного обрыва цепей при малых интенсивностях света эффективная длина цепи окисления выше, чем при больших. Соответственно при малых интенсивностях света с большим выходом образуется разветвляющий продукт — гидроперекись, благодаря чему все процессы деструкции в расчете на квант падающего света протекают более эффективно.

Полученные при разных интенсивностях света зависимости могут быть совмещены в одну, если по оси абсцисс отложить не количество света, падающего на полимер, а количество радикалов  $\Omega$ , образующихся в полимере за время окисления (рис. 20). В соответствии со схемой ко-



личество радикалов определяется как сумма актов фотораспада разветвляющихся продуктов — гидроперекисей и карбонильных соединений:

$$\Omega = \int_0^t (2\alpha [\text{ПООН}] + f\alpha' [\text{C=O}]) dt. \quad (34)$$

Иногда, например в случае термостабилизированного фенолами или ориентированного полипропилена, величину  $\Omega$  удастся рассчитать, даже если полная кинетическая схема процесса фотоокисления неизвестна.

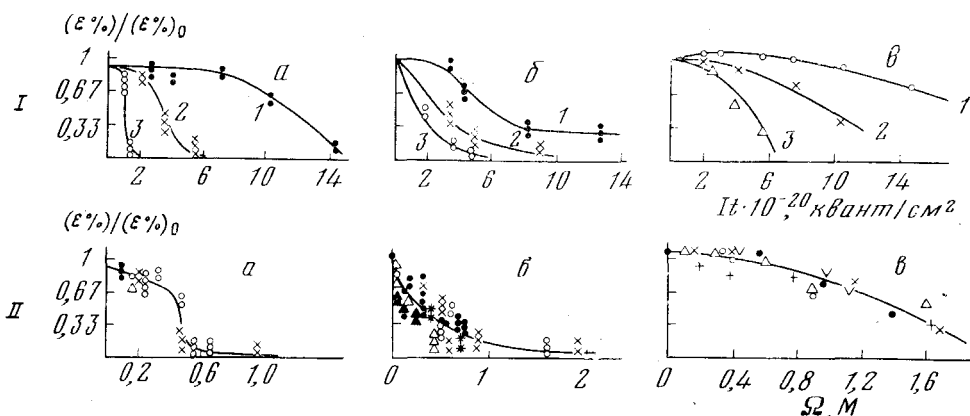


Рис. 20. Изменение относительного удлинения при разрыве  $\epsilon$  % полипропилена в ходе его фотоокисления; I — зависимость от количества падающего на образец света  $It$ ; II — зависимость от дозы радикалов, образовавшихся в образце за данное время,  $\Omega$ ; а — изотропный образец, б — ориентированный отожженный образец, в — ориентированный (950%). Интенсивность света  $\eta = 254$  нм: 1 —  $4 \cdot 10^{15}$ , 2 —  $0,7 \cdot 10^{15}$ , 3 —  $0,24 \cdot 10^{15}$  квант/см<sup>2</sup>·сек

Это позволяет описать кинетику изменения механических свойств полипропилена при неполном знании механизма процесса.

Таким образом, динамика изменения физико-механических свойств полимера оказывается связанной с кинетикой химического процесса старения и может быть рассчитана на основании измерения его кинетических характеристик.

## VII. ПРИНЦИПЫ СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ МЕХАНИЗМА СТАРЕНИЯ

Известные способы стабилизации полимерных материалов можно разделить в соответствии с тем, на какую стадию процесса старения они действуют (см. табл. 3). Наиболее простым является механизм действия стабилизаторов, предотвращающих иницирование старения. Это, например, воски и покрытия, не допускающие проникновения в полимер химических агентов, фотоабсорберы — вещества, поглощающие фотохимически активный свет. Такие стабилизаторы действуют в поверхностном слое полимерного материала.

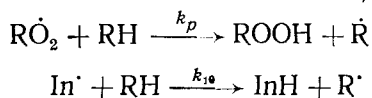
Большую группу стабилизаторов составляют вещества, уменьшающие вероятность образования активного центра в стадии иницирования. К ним относятся тушители возбужденных состояний — «квенчеры» — вещества, реагирующие с различными примесями, катализирующими разрушение полимеров. Особенно важны стабилизаторы — дезактиваторы химически активных продуктов реакции, например раз-

рушители гидроперекисей, разветвляющего продукта цепного процесса термоокисления.

К стабилизаторам, влияющим на стадию развития процесса старения, например, на стадию продолжения цепи окисления, относятся вещества, предотвращающие проникновение кислорода внутрь полимерного материала или снижающие его концентрацию в материале. В отсутствие кислорода изменяется химический состав продуктов, возникающих на стадии продолжения цепи, не образуются неустойчивые разветвляющие продукты, и процесс старения замедляется. В качестве полимера таких стабилизаторов можно привести мелкодисперсные металлы и генерирующие их вещества, которые используются как стабилизаторы термостойких материалов<sup>94</sup>.

Наиболее широко применяется на практике и наиболее подробно исследован класс стабилизаторов, ускоряющих стадию гибели активных центров, например, акцепторы свободных радикалов или ингибиторы свободно-радикальных процессов  $\text{InH}$ . Взаимодействуя с активными радикалами, они приводят к образованию малоактивных радикалов из ингибитора  $\text{In}^\cdot$ .

Антирадикальную активность таких ингибиторов — стабилизаторов — характеризуют обычно константой скорости их взаимодействия с активным радикалом ( $k_7$ )<sup>95</sup>. Эффективность их действия определяется также активностью радикала  $\text{In}^\cdot$ , которая характеризуется отношением констант скоростей  $k_{10}/k_p$  реакций:



Чем меньше это отношение, тем сильнее тормозящее действие ингибитора.

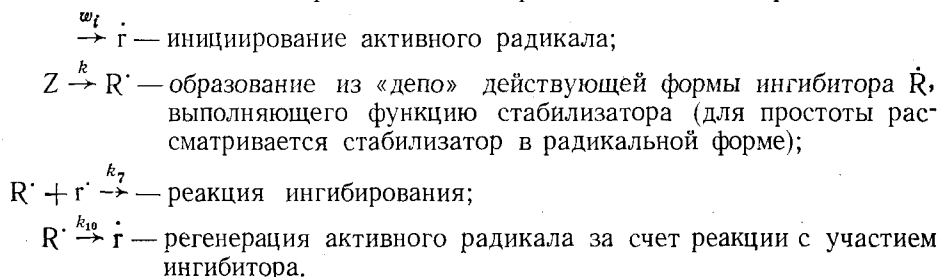
В случае термоокисления полимеров практическая эффективность действия акцепторов активных радикалов определяется не только величиной констант  $k_7$  и  $k_{10}$ , но также зависит от возможности дополнительного инициирования процесса старения вследствие взаимодействия радикала  $\text{In}^\cdot$  с гидроперекисью<sup>96</sup> и распада хинолидных перекисей, образующихся в реакции активного радикала с радикалом стабилизатора<sup>97</sup>.

Совокупность всех этих факторов учитывается в специальной автоматизированной методике тестирования химических соединений на их пригодность в качестве стабилизаторов полимерных материалов, разработанной недавно в секторе кинетики химических и биологических процессов ИХФ АН СССР. Система для измерений включает в себя высокочувствительную дифференциальную манометрическую установку с непрерывной записью кинетики окисления. Одновременно экспериментальные данные по каналу связи автоматически передаются на ЭВМ БЭСМ-6, где происходит их обработка. Математическое обеспечение задачи состоит из двух диалогов, включающих в себя около десяти программ обработки данных. Управление обработкой осуществляется исследователем непосредственно из лаборатории через дисплей «Видеотон-340». Как промежуточные, так и окончательные данные обсчета выдаются на экран видеотона. Результаты представлены в виде таблиц и графиков, выполненных с помощью внешних устройств ЭВМ. Для контроля и хранения исходная информация кодируется с помощью телетайпа на перфоленте. Система рассчитана на одновременную работу четырех экспериментальных установок.

### VIII. НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ — «ДЕПО» СТАБИЛИЗАТОРОВ

Многие стабилизаторы в силу различных причин нельзя использовать в нужных концентрациях. Например, некоторые стабилизаторы придают полимерному материалу нежелательную окраску. Термостабилизаторы могут оказаться эффективными фотосенсибилизаторами. Образующиеся из стабилизаторов свободные радикалы в отдельных случаях вступают в реакции, способствующие разрушению полимера. Кроме того, стабилизатор может расходоваться в бесполезных побочных процессах.

Поэтому целесообразно создавать стабилизирующие композиции таким образом, чтобы эффективный ингибитор действовал по принципу *in statu nascendi*, т. е. чтобы основное его количество находилось в связанном состоянии, в некотором «депо», и действующая форма стабилизатора выделялась бы из него постепенно или по мере необходимости. Количественный критерий эффективности действия ингибитора *in statu nascendi* можно найти, анализируя упрощенную кинетическую схему действия такого ингибитора Z на инициированный цепной процесс:



Если концентрация стабилизатора достаточно велика и активные центры гибнут только при взаимодействии с ним, то эффективность стабилизации, «коэффициент полезного действия» такого стабилизатора, можно охарактеризовать отношением скорости инициирования к скорости расходования действующей формы ингибитора:

$$\psi = \frac{w_i}{d[R\dot{\cdot}]/dt} \simeq \frac{w_i}{k[Z]} \quad (\text{при } k_{10} \gg k). \quad (35)$$

Если в начальный момент времени вводится ингибитор в концентрации  $[Z]_0$ , то эффективность его действия  $\psi$  определяется выражением

$$\psi_0 = \frac{w_i}{w_i + 2k_{10}[Z]_0}. \quad (36)$$

Так как по предположению  $k_{10} \gg k$ , то  $\psi > \psi_0$ . Отношение  $\psi/\psi_0 = Q$  может служить критерием целесообразности применения ингибитора *in statu nascendi*:

$$Q = \frac{\psi}{\psi_0} = \frac{w_i + 2k_{10}[Z]_0}{k[Z]_0} \simeq \frac{2k_{10}}{k}. \quad (37)$$

Недавно было показано, что по механизму «депо» защищают полимеры от действия света пространственно затрудненные пиперидины<sup>98</sup>. Механизм их светостабилизирующего действия долго оставался неясным. В литературе отмечалось только, что эти соединения не должны

действовать ни по одному из известных механизмов. В действительности оказалось, что сами пиперидины не являются стабилизаторами, а в ходе старения полимера превращаются в смесь нитроксильных радикалов и других соединений, которые действуют как ингибиторы. На рис. 21а приведены кинетические кривые фотоокисления сополимера бутадиена

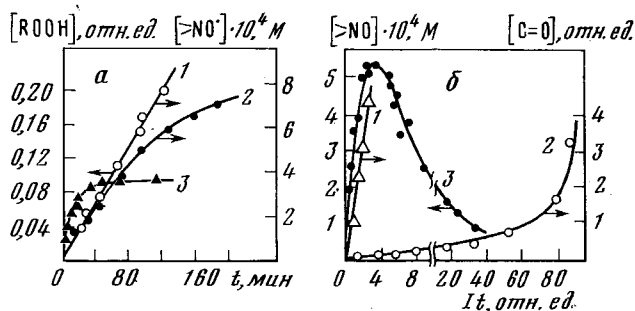
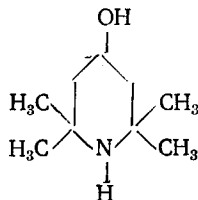


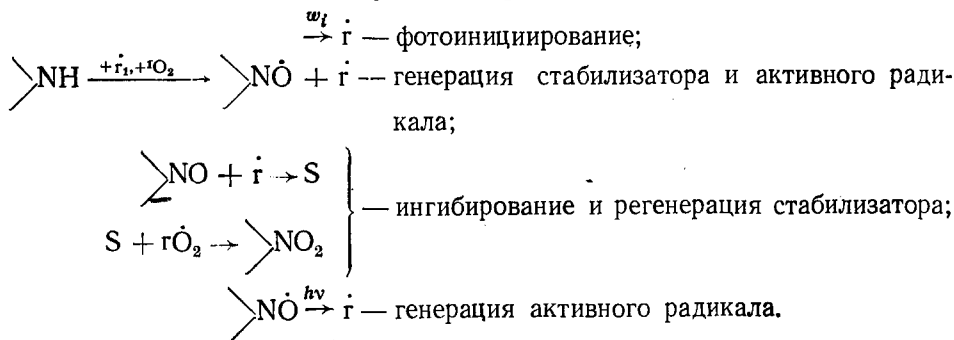
Рис. 21. Кинетические кривые фотоокисления в присутствии 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидина (NH);  $\lambda = 280$  нм; а — сополимер бутадиена и акрилонитрила (СКН-26). Накопление спиртов: 1 — без стабилизатора, 2 —  $2 \cdot 10^{-1}$  М NH, 3 — накопление NO в образце, содержащем  $2 \cdot 10^{-1}$  М NH; б — полипропилен. Образование карбонильных соединений: 1 — без стабилизатора, 2 —  $3,2 \cdot 10^{-2}$  М NH, 3 — изменение концентрации NO

и акрилонитрила. Начальный участок кинетической кривой 2 окисления в присутствии 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидина



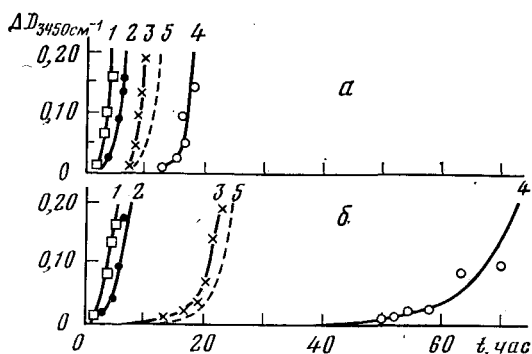
совпадает с кривой для нестабилизированного образца (1), и лишь спустя некоторое время скорость окисления снижается. За это же время в образце накапливаются стабильные нитроксильные радикалы (кривая 3). Введение в полимер смеси пиперидина с радикалами с самого начала снижает скорость процесса фотоокисления. Добавка в полимер только нитроксильного радикала в той же концентрации мало влияет на кинетику окисления из-за быстрого расхода стабильного радикала.

Механизм стабилизирующего действия пространственно затрудненных пиперидинов более сложен, чем рассмотренная выше схема. Качественно он описывается следующим образом:



Здесь S — промежуточный продукт. Существенными являются стадии генерации стабилизатора — образование нитроксильных радикалов  $\text{>NO}$ , которое может протекать с участием синглетного кислорода или перекисных радикалов, и реакции регенерации активной формы — превращение нитроксильного радикала, по-видимому, в гидроксиламин и эфир, из которых, в свою очередь, может получаться нитроксильный радикал. Возможность регенерации ингибитора в системе и приводит к

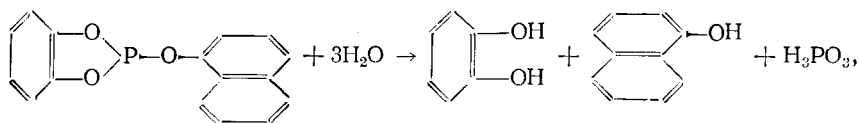
Рис. 22. Кинетические кривые фотоокисления пленок полибутадиена толщиной 20 мкм (а) и 60 мкм (б), не содержащих добавок (1) и стабилизированных добавками 2 — 2-гидрокси-4-гептоксисбензофенона УФА ( $3,6 \cdot 10^{-2}$  моль/л); 3 — 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола А ( $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л); 4 — их смесью при тех же концентрациях УФА и А (длина волны 254 нм); 5 — расчетные кривые для пленок, содержащих смесь УФА и антиоксиданта, соответствующие их аддитивному действию



тому, что пиперидины и нитроксильные радикалы являются чрезвычайно эффективными стабилизаторами полимеров.

На рис. 21б показано, как меняется концентрация нитроксильного радикала, образующегося из пространственно затрудненного пиперидина в ходе фотоокисления полипропилена. Видно, что в течение всего периода индукции концентрация нитроксильного радикала в образце почти на два порядка ниже исходной концентрации пиперидина. Введение в начале процесса большой концентрации нитроксильного радикала в полимер в данном случае нежелательно из-за сильного окрашивания образца.

Функции «депо» выполняют также эфиры фосфористой кислоты, при гидролизе которых образуются соответствующие фенолы или пирокатехины<sup>99</sup>:



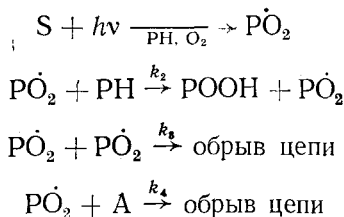
а также соединения включения, из которых стабилизатор освобождается при термо- и фотораспаде.

В качестве «депо» стабилизаторов в полимере можно использовать не только соединения, из которых стабилизатор синтезируется в ходе старения, но и диффузию стабилизатора в зону деструкции из другой, неразрушаемой части полимера. Такое явление было недавно обнаружено при изучении фотоокисления пленок полибутадиена.

В присутствии УФ-абсорбера свет не проникает в объем полимерного образца. Фотоокисление протекает только в поверхностном слое, в результате этого расходуется антиоксидант (А). Возникает градиент концентрации А, и он диффундирует из объема полимера в поверхностный слой. Так как глубоко расположенные слои служат источником ингибитора, образцы большой толщины окисляются медленнее, чем тонкие (рис. 22). Такое явление, как недавно было показано, является

основной причиной синергизма, наблюдаемого при стабилизации полимеров смесями УФ-абсорберов (УФА) и антиоксидантов, взаимодействующих со свободными радикалами<sup>100, 101</sup>.

Задача о влиянии диффузии А на продолжительность периода индукции окисления ( $T_{\text{инд}}$ ) была решена<sup>101</sup> для цепной неразветвленной реакции фотоокисления, протекающей по схеме:



Здесь S — фотосенсибилизатор. Система диффузионно-кинетических уравнений, описывающих кинетику расходования А и образования  $\dot{\text{Р}}\text{О}_2$  в различных сечениях полимера ( $x$ ) в течение индукционного периода, имеет вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial [\text{Р}\text{О}_2(x, t)]}{\partial t} &= -k_4 [\text{А}(x, t)] [\text{Р}\text{О}_2(x, t)] + \omega_0 e^{-\alpha x} + D_{\text{Р}\text{О}_2} \frac{\partial^2 [\text{Р}\text{О}_2(x, t)]}{\partial x^2}; \\ \frac{\partial [\text{А}(x, t)]}{\partial t} &= -k_4 [\text{А}(x, t)] [\text{Р}\text{О}_2(x, t)] + D_{\text{А}} \frac{\partial^2 [\text{А}(x, t)]}{\partial x^2}; \\ 0 < x < l; \quad 0 < t < T_{\text{инд}}; \\ [\text{Р}\text{О}_2(x, t)]_{t=0} &= 0; \quad [\text{А}(x, t)]_{t=0} = [\text{А}]_0; \\ \frac{\partial [\text{А}(x, t)]}{\partial x} \Big|_{x=0} &= \frac{\partial [\text{Р}\text{О}_2(x, t)]}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0; \\ \frac{\partial [\text{А}(x, t)]}{\partial x} \Big|_{x=l} &= \frac{\partial [\text{Р}\text{О}_2(x, t)]}{\partial x} \Big|_{x=l}, \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

где  $\alpha = [\text{А}]_0$  — показатель поглощения УФА,  $D_i$  — коэффициент диффузии,  $l$  — толщина пленки,  $\omega_0$  — скорость образования свободных радикалов на поверхности пленки (при  $x=0$ ). Характерные режимы реакции, полученные из решения (38), показаны на рис. 23а, б, в.

В локальном режиме ( $T_{\text{инд}} \ll l^2/\pi^2 D_{\text{А}}$ ,  $T_{\text{инд}} \ll \alpha^2 l^4/\pi^2 D_{\text{А}}$ ) имеем:

$$T_{\text{инд}} = a [\text{А}]_0 / I,$$

где  $I$  — интенсивность света,  $a$  — константа. За время  $T_{\text{инд}}$  диффузия А слишком мала и не влияет на величину  $T_{\text{инд}}$ . Каждый слой реагирует независимо. Поэтому распределение А по толщине пленки в момент времени  $t$  определяется распределением интенсивности света (рис. 23а).

В диффузионно-контролируемом режиме ( $1/\pi^2 D_{\text{А}} \alpha^2 \ll T_{\text{инд}} \ll l^2/\pi^2 D_{\text{А}}$ ,  $\alpha l \gg 1$ ) имеем:

$$T_{\text{инд}} = b D_{\text{А}} \alpha^2 [\text{А}]_0^2 / I^2. \quad (39)$$

В этом режиме, в отличие от локального, происходит обмен антиоксидантом между соседними слоями. В результате этого  $+\frac{d[\text{А}]}{dt}$  по толщине пленки изменяется более плавно, чем  $I$  (рис. 23б).

В режиме быстрой диффузии ( $T_{\text{инд}} \gg l^2/\pi^2 D_A$ ,  $T_{\text{инд}} \gg 1/\pi^2 D_A \alpha^2$ ) имеем:

$$T_{\text{инд}} = a [A]_0 \alpha l / I, \quad (40)$$

т. е.  $[A]$  практически постоянна по всей толщине пленки (рис. 23в). В этом режиме, как и в локальном, кинетика превращения А не зависит от  $D_A$ . Значение  $T_{\text{инд}}$  выше, чем в локальном режиме, в  $\alpha l$  раз. Такова максимальная величина эффекта синергизма в рамках диффузионного механизма.

Анализ, проведенный в работах<sup>100, 101</sup>, показал, что при заданных концентрациях А и УФА эффект синергизма должен зависеть от  $I$ ,  $D_A$  и  $l$ ,

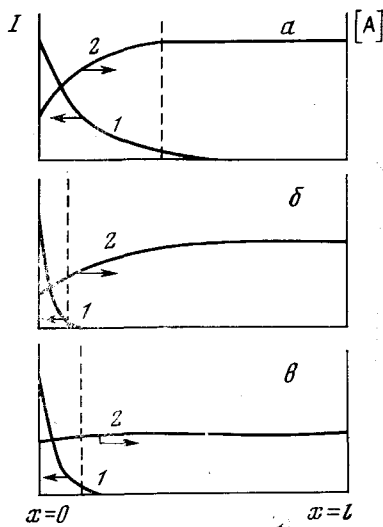


Рис. 23

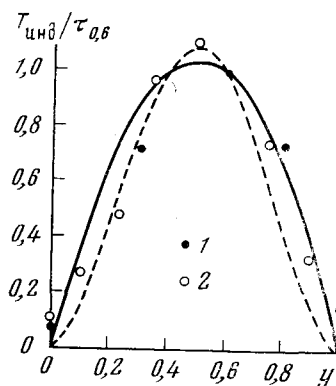


Рис. 24

Рис. 23. Распределение интенсивности света ( $I$ ) и концентрации антиоксиданта ( $2$ ) по толщине полимерной пленки для процессов фотоокисления, протекающих в различных режимах: статическом ( $a$ ), диффузионно-контролируемом ( $b$ ) и быстрой диффузии ( $в$ ). Штриховой линией показано сечение, в котором реакция идет в 20 раз медленнее, чем на поверхности. Между этой линией и поверхностью ( $x=0$ ) расположена зона фото-реакции

Рис. 24. Зависимость относительных значений периода индукции окисления  $T_{\text{инд}}/\tau_{0,6}$  ( $\tau_{0,6}$  — период индукции при  $y=0,6$ ) от доли А:  $1$  — в смеси 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метил-фенола и 2-гидрокси-4-гептоксибензофенона при облучении пленок полибутадиена толщиной 60 мкм светом 254 нм ( $c_{\Sigma}=8,6 \cdot 10^{-2}$  моль/л);  $2$  — в смеси 2,2-метил-*бис*(4-метил-6-*трет*-бутилфенола) и 2-гидрокси-4-октоксибензофенона при облучении пленок полихлоропрена<sup>102</sup>. Кривые — расчет по уравнению (41) — сплошная и по уравнению (42) — штриховая линии, нормированы к экспериментальной точке, соответствующей  $y=0,6$

причем существование таких зависимостей было подтверждено экспериментально. Диффузионный механизм позволил также получить зависимость  $T_{\text{инд}}$  от состава смеси стабилизаторов. В режиме быстрой диффузии

$$T_{\text{инд}} \sim c_{\Sigma} y (1 - y) \quad (41)$$

в диффузионно-контролируемом

$$T_{\text{инд}} \sim [c_{\Sigma} y (1 - y)]^2, \quad (42)$$

где  $c_z$  — общая концентрация стабилизаторов,  $y$  — мольная доля А в смеси. Рис. 24 показывает, что соотношения (41) и (42) качественно правильно отражают вид зависимости  $T_{\text{инд}}$  от состава синергической смеси.

Таким образом, диффузионный механизм объясняет наблюдаемые зависимости эффекта синергизма от состава смеси стабилизаторов,  $I$ ,  $D_A$  и  $\alpha$ . Становятся обоснованными принципы подбора синергических смесей для разных полимеров и разных условий эксплуатации, а также требования к толщинам образцов и к условиям, в которых нужно проводить ускоренные испытания светостойкости полимеров, стабилизированных синергическими смесями. На основе этого механизма можно предполагать, что на светостойкость будет существенно влиять режим облучения. В условиях периодического облучения эффект синергизма должен быть выше, чем в условиях непрерывного; в частности, повышению светостойкости должен способствовать ночной перерыв в облучении. В ночное время диффузия будет повышать  $[A]$  в поверхностной зоне полимера, где в течение дня шло расходование А. Можно также объяснить и синергизм действия УФА и веществ, вызывающих безрадикальный распад гидроперекисей. На основе диффузионного механизма возможен количественный расчет эффекта синергизма.

## IX. СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ В ОСОБЫХ УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ

### 1. Действие вакуумного ультрафиолетового излучения на полимеры

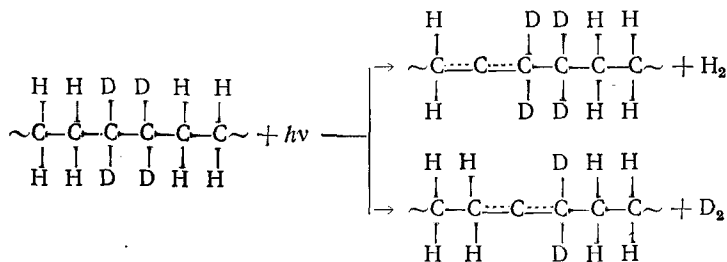
В условиях открытого космоса полимерный материал подвергается воздействию вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) излучения ( $\lambda < 200 \text{ нм}$ ). ВУФ-излучение составляет существенную часть спектра солнечного излучения, но не достигает поверхности Земли, так как поглощается озоновым слоем атмосферы.

Деструкция полимеров под действием ВУФ-излучения отличается от деструкции под действием как более мягкого УФ-излучения с  $\lambda > 200 \text{ нм}$ , так и более жесткого  $\gamma$ -излучения <sup>103–106</sup>. Так, например, полиолефины практически не поглощают свет с длиной волны  $\lambda > 200 \text{ нм}$ , и поэтому процесс их фотодеструкции под действием излучения в этой спектральной области идет за счет поглощения света примесями, играющими роль фотосенсибилизаторов. Действие  $\gamma$ -лучей на полиолефины определяется сравнительно медленными вторичными электронами, создающими в веществе положительно заряженные ионы, свободные электроны и возбужденные молекулы в синглетных и триплетных состояниях. В результате вторичных процессов возникают атомы водорода и свободные макрорадикалы, инициирующие радикальную деструкцию полимера.

Максимум поглощения полиолефинов лежит в ВУФ-области. В результате поглощения кванта ВУФ-света с энергией, недостаточной для фотоионизации, образуется молекула полиолефина (полиэтилена) в синглетном возбужденном состоянии (вероятность образования триплетных молекул, в отличие от  $\gamma$ -радиолиза, крайне мала). Это состояние неустойчиво, и молекула распадается в основном на молекулярный водород и полимерную молекулу, содержащую двойную связь *транс*-виниленового типа. Отрыв молекулы водорода происходит, по-видимому, от одного атома углерода, так как при фотолизе ( $\lambda = 147 \text{ нм}$ ) сополимера



этилена и дейтероэтилена доля HD мала:



## 2. Деструкция полимеров в тканях живого организма

В последнее десятилетие полимеры нашли широкое применение в медицине (сердечно-сосудистая хирургия, хирургия внутренних органов и тканей, травматология, ортопедия, кровезаменители, пролонгаторы лекарств и т. д.). Контактруя с тканями организма, полимерные материалы в той или иной степени изменяют свои свойства и могут влиять на жизнедеятельность организма. Взаимодействие полимера с организмом — это многофакторный процесс, для понимания которого необходимо исследовать процессы разрушения полимерных имплантатов, метаболизм продуктов распада полимера и добавок, генетические последствия действия на организм полимеров и продуктов их распада.

В общем случае имплантированные полимеры участвуют в трех процессах.

1. Сорбция полимером компонентов окружающей среды (вода, соли, белки, липиды). Например, сорбция липидов клапанами сердца, изготовленными из полиорганосилоксанов, приводит к выходу клапанов из строя.

2. Десорбция из полимеров низкомолекулярных соединений (катализаторов, стабилизаторов, наполнителей).

3. Разрушение полимеров вследствие деструкции (тепловая и механическая энергия, вода, соли, ферменты) и растворения. Например, для поликонденсационных полимеров характерно наличие низкомолекулярных олигомеров, находящихся в равновесии с полимером. Растворение этих олигомеров в окружающей среде будет приводить к уменьшению массы имплантата.

Изучены макрокинетические закономерности разрушения полимеров в тканях живого организма<sup>107, 108</sup>. Известны два основных типа деструкции полимеров в организме — на поверхности и по объему имплантата.

Для большинства гидрофобных полимеров скорость распада химически нестойких связей под действием солей и ферментов намного превышает скорость диффузии этих компонентов в полимере<sup>107</sup>. Реакцию деструкции происходит на поверхности имплантата со скоростью:

$$\frac{dn}{dt} = k^s C_m^s C_{\text{кат}}^s \cdot S, \quad (43)$$

где  $n$  — число распавшихся химически нестойких связей,  $C_m^s$ ,  $C_{\text{кат}}^s$  — поверхностные концентрации химически нестойких связей и катализатора.

В случае элементарной нити изменение радиуса  $r$ , массы  $m$  и разрывного напряжения  $\sigma$  в ходе деструкции, не сопровождающейся растрескиванием поверхности, описывается уравнениями:

$$\frac{r}{r_0} = 1 - k_{\text{эф}}^S \frac{t}{r_0 \rho}, \quad (44)$$

$$\left(\frac{m}{m_0}\right)^{1/2} = \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^{1/2} = 1 - k_{\text{эф}}^S \frac{t}{r_0 \rho}, \quad (45)$$

где  $k_{\text{эф}}^S = k C_m^S C_{\text{кат}}^S$ ,  $\rho$  — плотность полимера.

Изучена деструкция нитей полиэтилентерефталата в подкожной клетчатке человека<sup>108</sup>. Рис. 25а показывает, что зависимость (45) хорошо

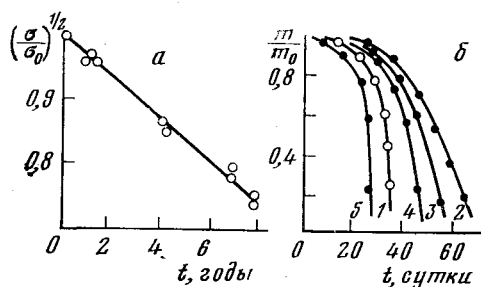


Рис. 25. а — Изменение относительного разрывного напряжения  $\sigma/\sigma_0$  элементарной нити полиэтилентерефталата  $r_{\text{исх}} = 11$  мкм от времени имплантации в подкожной клетчатке человека; б — кинетические кривые изменения массы  $m/m_0$  полигликолидного волокна в подкожной клетчатке кролика (1), в воде (2) и растворах фосфатного буфера концентрации: 3 — 0,1; 4 — 0,5; 5 — 1,0 М; рН 7,4; 37°С

выполняется. Экспериментальные данные позволяют прогнозировать время  $\tau$  полного разложения имплантата:

$$\tau = r_0 \rho / k_{\text{эф}}, \quad (46)$$

которое в данном случае составляет  $30 \pm 3$  года.

При деструкции по объему аморфных полимеров, в которых, как правило, доступность всех химически нестойких связей одинакова, степень превращения по связям и по массе изменяется по законам гомогенной кинетики<sup>107</sup>.

В аморфно-кристаллических полимерах доступность химически нестойких связей в аморфных участках и кристаллитах различна. В случае полигликолида (степень кристалличности  $\sim 80\%$ ) деструкция происходит в кинетической области в аморфных участках и с боковой поверхности кристаллитов.

На рис. 25б приведены кинетические кривые изменения степени превращения по массе при деструкции нитей полигликолида в воде, фосфатном буфере различной концентрации и в подкожной клетчатке кроликов. Видно, что фосфатные ионы значительно ускоряют процесс деструкции и, например, в 1 М растворе разрушение полигликолида происходит быстрее, чем в тканях живого организма.

Изменение массы полигликолида описывается уравнением

$$\frac{m}{m_0} = \Phi_{\text{кр}} - \Phi_{\text{ам}} [1 - \exp(-k_{\text{эф}}^{V-S} C_{\text{кат}}^S t)]^2 + \Phi_{\text{кр}} \left(1 - \frac{k_{\text{эф}}^{V-S} C_{\text{кат}}^S t}{N b_0 \rho}\right)^2, \quad (47)$$

где  $\Phi_{\text{ам}}$  и  $\Phi_{\text{кр}}$  — объемные доли аморфной и кристаллической фазы соответственно,  $k_{\text{эф}}^V$  и  $k_{\text{эф}}^{V-S}$  — эффективные константы скорости деструкции в аморфных участках и с поверхности кристаллитов диаметра  $b_0$ ,  $N$  — число кристаллитов в поперечном срезе элементарной нити.

Изучение закономерностей деструкции полимерных материалов в живом организме позволяет прогнозировать время полного разложения имплантатов.

### 3. Горение полимеров

Широкое применение полимерных материалов в строительстве, в текстильной, мебельной и других отраслях промышленности необычайно подняло значение проблемы снижения горючести полимеров. Многие наиболее распространенные полимеры — полистирол (ПС), полиметил-

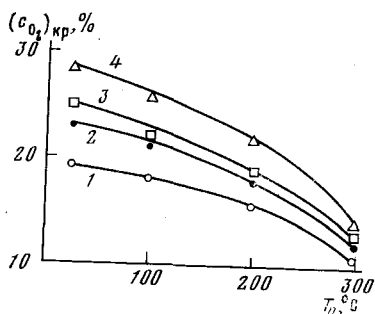


Рис. 26

Рис. 26. Снижение кислородного индекса  $(c_{O_2})_{кр}$  при увеличении начальной температуры  $T_0$  образцов полистирола с добавками бромсодержащего ингибитора: 1 — 0; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 15%

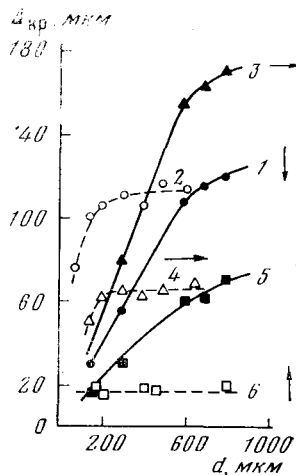


Рис. 27

Рис. 27. Зависимость минимальной толщины  $\Delta_{кр}$  пленок ПММА от диаметра  $d$  медных проводов (1, 3, 5) и стеклянных нитей (2, 4, 6) при горении сверху вниз (1, 2), горизонтально (3, 4) и снизу вверх (5, 6)

метакрилат (ПММА), полиуретан, полиэтилен (ПЭ), натуральный и синтетический каучук — отличаются высокой горючестью и легко воспламеняются.

Для оценки степени горючести материала необходимо определить, при каких условиях горение будет устойчивым и при каких условиях оно затухает, т. е. найти критические условия горения. В литературе известны разные критические условия: минимальная концентрация кислорода  $(c_{O_2})_{кр}$ , минимальный размер образца  $d_{кр}$ , минимальное давление  $p_{кр}$ , минимальная температура  $T_{кр}$  и т. д. Все эти критические условия взаимосвязаны. Так, например, на рис. 26<sup>109</sup> показано уменьшение  $(c_{O_2})_{кр}$  при повышении начальной температуры образца полистирола — чистого и с добавками бромсодержащего ингибитора.

Для оценки степени горючести материала наиболее часто пользуются кислородным индексом (КИ) — значением минимальной концентрации кислорода  $(c_{O_2})_{кр}$ , при которой еще может происходить горение. Преимуществом КИ является его хорошая воспроизводимость. Однако наибольший практический интерес представляет горючесть материала на воздухе, поэтому характеристика, основанная на изменении состава атмосферы, не всегда пригодна.

Горючесть можно характеризовать минимальным размером образца, способного к горению. Этот критерий широко применяется для газовых систем (особенно при конструировании огнепреградителей), однако для горения полимеров он используется реже. На рис. 27 и в табл. 8

ТАБЛИЦА 8

Условие затухания горения полимерных пленок (полиметилметакрилат на медной проволоке и стеклянных нитях). Проверка применимости критерия Зельдовича — Пекле к полимерным пленкам

Подложка	Направление горения	$d$ , мм	$\Delta_{кр}$ , мм	$\omega_{кр}$ , см/сек	$L$ , см	$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{кр} \cdot \Delta_{кр} \cdot 10^5$ , г/см·сек
Медь	сверху вниз	150	30	1,29	0,49	7,2
		300	55	0,70	0,30	8,3
		700	115	0,35	0,64	8,6
	горизонтально	150	40	1,31	0,29	8,6
		300	80	0,70	0,53	10,0
		700	165	0,36	1,23	9,4
Стекло	сверху вниз	250	110	0,30	0,37	11,6
		350	110	0,21	0,29	10,3
		500	110	0,16	0,23	9,9
	горизонтально	250	65	0,64	0,34	9,4
		350	65	0,46	0,32	7,2

показана зависимость минимальной толщины  $\Delta_{кр}$  пленок ПММА на медных проводах и стеклянных нитях от диаметра  $d$  провода или нити при различной ориентации образцов<sup>110</sup>. Эти результаты представляют интерес для изучения горения изоляционных покрытий на электропроводах, а также горения стеклопластиков. При увеличении диаметра провода величина  $\Delta_{кр}$  сначала быстро возрастает, затем зависимость  $\Delta_{кр}(d)$  ослабляется. Для стеклянных нитей на кривых  $\Delta_{кр}(d)$  имеется плато. Можно было бы ожидать, что на стеклянных нитях могут гореть более тонкие пленки, чем на медных проводах. Однако это справедливо лишь при больших диаметрах; при малых  $d$ , наоборот, на меди могут гореть более тонкие пленки, чем на стекле. Это связано с тем, что при больших диаметрах провода медная подложка отводит тепло от горящей полимерной пленки лучше, чем стеклянная, а при малых  $d$  преобладающим фактором является подвод тепла от факела пламени по проводу к полимеру.

По аналогии с критерием Я. Б. Зельдовича для затухания гомогенных газовых смесей:

$$Pe = Pe_{кр} = u d_{кр} / a_T = \text{const} \quad (48)$$

(где  $Pe$  — число Пекле,  $d_{кр}$  — критический диаметр трубы,  $a_T$  — температуропроводность свежей смеси,  $u$  — линейная скорость горения), показано<sup>110</sup>, что в качестве величины, характеризующей устойчивость горения полимерных пленок, может быть использовано произведение

$$\dot{m}_{кр} \cdot \Delta_{кр} = \rho \omega_{кр} \frac{\Delta_{кр}}{L}, \quad (49)$$

где  $\dot{m}_{кр}$ ,  $\omega_{кр}$  — критические значения массовой и линейной скорости горения,  $\rho$  — плотность полимера,  $L$  — длина зоны пиролиза (расстояние от носика пламени до того сечения, где пленка полностью газифициру-

ется). Из табл. 8 следует, что при изменении температуропроводности подложки более чем на два порядка (медь — стекло), а диаметра провода (нити) — в 5 раз величина  $\Delta_{кр}$  меняется в 5,5 раза, величина  $w_{кр}$  — в 8 раз, а произведение  $m_{кр} \cdot \Delta_{кр}$  — только в 1,6 раза.

Изучено горение полимера в центрифуге<sup>141</sup>. Критическим параметром при этом может служить величина перегрузки  $a$ . Обнаружено, что при распространении пламени вдоль вектора ускорения срыв горения бумаги наступает при ускорении  $a_{кр} = 5 g$ ; если же пламя распространяется в противоположную сторону, то срыв пламени наступает при значительно более высоком ускорении ( $a_{кр} = 100 g$ ), так как в этом случае горячие продукты сгорания оттекают в сторону распространения пламени и прогревают образец перед фронтом горения.

Знание критических условий горения позволяет с той или иной степенью достоверности расположить полимерные материалы в ряд по мере уменьшения их горючести. Лишь немногие полимерные материалы отличаются достаточно низкой горючестью и не требуют добавок ингибиторов горения. К таким материалам можно отнести тефлон, жесткий поливинилхлорид (ПВХ), а также синтетические волокна — корделан (на основе ПВХ и поливинилового спирта), номекс и кевлар (на основе полимеров ароматических аминов).

Однако для большинства полимерных материалов проблема снижения горючести по-прежнему является крайне актуальной. Эта задача достаточно трудна, так как повышение огнестойкости обычно сопровождается рядом нежелательных последствий. Например, большинство ингибиторов горения увеличивает токсичность продуктов сгорания. Количество ингибиторов, которое нужно ввести для существенного снижения горючести полимера, обычно весьма велико. Так, получить самозатухающие композиции в случае ПЭ удастся лишь при содержании ингибиторов не менее 20—30% (по весу).

Добавки, вводимые в виде механической примеси, иногда разделяют на химически активные и инертные, хотя резкой границы между ними не существует. Инертными условно можно назвать такие минеральные наполнители как  $SiO_2$ , мел, каолин,  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  и др., активными —  $Sb_2O_3$ , бораты и метабораты щелочных металлов, бария, цинка и др.

В качестве пластификаторов, снижающих горючесть, используют хлорпарафины (с содержанием хлора до 70%), алкил- и арил-фосфаты, их галоидные производные и др. При химической модификации полимера для снижения горючести в его структуру вводят галогены и фосфор. Вариантом этого метода является модификация только поверхностных слоев полимера (галондирование, хлорсульфирование и др.).

При разработке способов подавления горения полимеров обычно стремятся добиться следующего:

1) снижения теплоты горения полимерных материалов при введении инертных в термодинамическом отношении добавок. Особенно эффективны добавки, разлагающиеся с достаточно большим эндоэффектом в пределах конденсированной фазы полимера, что снижает температуру поверхности полимера и скорость его горения;

2) образования на поверхности полимера под действием ингибиторов плотного коксового остатка, препятствующего подводу тепла от факела пламени к поверхности полимера и диффузии продуктов газификации полимера к зоне горения. Аналогичным образом могут действовать легкоплавкие ингибиторы, образующие на поверхности полимера слой инертного расплава;

3) ингибирования добавками (или продуктами их превращения) цепных реакций окисления в пламени над поверхностью полимера.

# Х. ХИМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ — МЕТОД МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

В ряде случаев эксплуатационные свойства полимерных изделий (например, волокон, пленок) определяются свойствами их поверхности. Химическая деструкция позволяет целенаправленно модифицировать свойства поверхности полимеров. Важно, чтобы при этом реакции происходили только на тех макромолекулах, которые находятся непосредственно на поверхности.

В реальных случаях реакции модификации протекают в некотором поверхностном слое, размер которого зависит от соотношения между скоростью диффузии катализаторов и реагентов и скоростью распада химически нестойких связей функциональных групп полимера.

Скорость распада химически нестойких связей полимера равна

$$\frac{dc_n}{dt} = k(c_m^0 - c_n) c_{\text{кат}} c_{\text{реаг}}, \quad (50)$$

где  $c_m^0$  — начальная концентрация химически нестойких связей,  $c_n$  — концентрация распавшихся связей,  $c_{\text{кат}}$  и  $c_{\text{реаг}}$  — концентрация катализатора и реагента в полимере соответственно.

Изменение концентрации катализатора и реагента в полимере описывается уравнениями

$$\frac{dc_{\text{кат}}}{dt} = D_{\text{кат}} \nabla^2 c_{\text{кат}} - \sum_i k_i c_{\text{кат}} c_i, \quad (51)$$

$$\frac{dc_{\text{реаг}}}{dt} = D_{\text{реаг}} \nabla^2 c_{\text{реаг}} - k(c_m^0 - c_n) c_{\text{кат}} c_{\text{реаг}}, \quad (52)$$

где  $c_i$  — концентрация функциональных групп в полимере, способных реагировать с катализатором с константой скорости  $k_i$ ,  $D$  — коэффициент диффузии,  $\nabla^2$  — оператор Лапласа.

В общем виде система уравнений (50) — (52) не имеет аналитического решения, но может быть решена на ЭВМ. Система уравнений упрощается, если, например, реагентом является вода (реакции гидролиза). Тогда при диффузии в гидрофобные полимеры катализаторов с низкой упругостью пара  $D_{\text{H}_2\text{O}} \gg D_{\text{кат}}$ , и концентрация реагента в реакционном слое будет постоянна и равна  $c_{\text{H}_2\text{O}}^0$ . В случае катализаторов с высокой упругостью пара диффузия катализатора и растворителя может быть охарактеризована одним коэффициентом диффузии, так как  $D_{\text{H}_2\text{O}} \approx D_{\text{кат}}$ .

Часто встречается случай, когда процесс деструкции протекает в стационарном режиме, при котором градиент концентрации катализатора и реагента в реакционном слое постоянны во времени. Если распад макромолекул происходит по закону случая, то образующиеся на поверхности полимера осколки будут отслаиваться и распадаться в растворе, т. е.  $c_m^0 - c_n \approx c_m^0$ . В этом случае решение имеет вид

$$c_n = k_{\text{эф}} c_{\text{кат(пов)}}^0 \cdot t \sqrt{\frac{D_{\text{кат}}}{k_{\text{эф}}}} \operatorname{th} \left( \frac{L}{2} \sqrt{\frac{k_{\text{эф}}}{D_{\text{кат}}}} \right), \quad (53)$$

где  $L$  — толщина реакционного слоя на поверхности полимерного изделия,  $c_{\text{кат(пов)}}^0$  — концентрация катализатора на границе раздела полимер — среда.

Если скорость распада химически нестойких связей намного больше скорости диффузии,

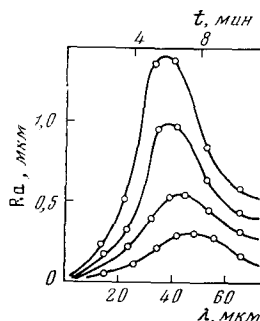
$$\frac{L}{2} \sqrt{\frac{k_{\text{эф}}}{D_{\text{кат}}}} \gg 1,$$

то

$$c_n = k_{\text{эф(пов)}} c_{\text{кат(пов)}}^0 t, \quad (54)$$

где  $k_{\text{эф(пов)}} = k_{\text{эф}} \sqrt{D_{\text{кат}}/k_{\text{эф}}}$ , и реакция деструкции практически протекает на поверхности полимерного изделия. Такое условие выполняется, напри-

Рис. 28. Зависимость параметра шероховатости  $R_a$  пленок полиэтилентерефталата при действии 49%-ной КОН (108°С) от величины разрушенного слоя  $\lambda$  и степени кристалличности: 1 — 58, 2 — 40, 3 — 30, 4 — 5%



мер, при деструкции пленок полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в концентрированных растворах КОН<sup>112</sup>.

Относительное изменение толщины ( $l$ ) и массы ( $m$ ) пленки ПЭТФ в концентрированных растворах щелочей описывается уравнением

$$\frac{l}{l_0} = \frac{m}{m_0} = \left(1 - \frac{t}{\tau}\right), \quad (55)$$

где  $\tau = l_0 \rho / k_{\text{эф(пов)}} c_{\text{кат(пов)}}^0$  — время полного разложения полимера,  $\rho$  — плотность полимера.

Рассмотрим примеры использования химической деструкции полимеров для улучшения свойств их поверхности.

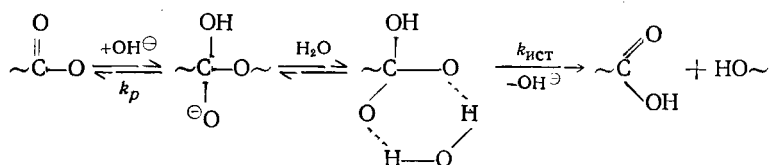
### 1. Получение пленок ПЭТФ с шероховатой поверхностью

Пленки с шероховатой поверхностью используются в современных ЭВМ, в радиоэлектронной, видео- и звукозаписывающей аппаратуре, в электротехнической промышленности, в картографии.

Согласно общепринятому механизму травления шероховатая поверхность образуется при вытравливании аморфной фазы, а оголившиеся кристаллиты образуют микронеровности<sup>113</sup>. В работе<sup>112</sup> впервые показано, что при деструкционном травлении, происходящем на поверхности, шероховатость образуется в результате вскрытия микродефектов (например, микропор) по мере разрушения поверхностного слоя полимера. При этом благодаря расклинивающему давлению микродефекты инициируют рост трещин. Количество микропор неодинаково по толщине образца и уменьшается с увеличением степени кристалличности. Следует ожидать, что поверхность с наибольшей степенью шероховатости должна получаться при травлении аморфных полимеров.

На рис. 28 приведена зависимость параметра шероховатости  $R_a$  от величины слоя  $\lambda$ , удаленного с поверхности пленок ПЭТФ разной степени кристалличности. Видно, что максимальное значение  $R_a$  наблюдается для аморфных пленок ПЭТФ при разрушении слоя 25—30 мкм.

Гидролиз сложноэфирных связей в ПЭТФ происходит по механизму<sup>112</sup>:



Изменение  $k_{\text{эф}}$  в зависимости от термодинамических параметров среды описывается уравнением

$$K_{\text{эф}} = \frac{k_{\text{ист}} a_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + K_p/b_0}, \quad (56)$$

где  $K_p$  — константа равновесия присоединения иона гидроксила к карбонильному углероду;  $b_0$  — щелочность, параметр, пропорциональный  $a_{\text{OH}^-}$ ;  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  — активность воды;  $k_{\text{ист}}$  — истинная константа скорости.

Общее уравнение, описывающее изменение  $l$  в зависимости от времени, температуры и термодинамических параметров среды, имеет вид

$$l = l_0 - \frac{A \exp(-E/RT) a_{\text{H}_2\text{O}} t}{(1 + K_p/b_0) \rho}. \quad (57)$$

При таком виде деструкции степень кристалличности ПЭТФ практически не влияет на кинетические параметры, и уравнение (57) позволяет находить оптимальный режим травления пленок ПЭТФ.

## 2. Получение волокон с пониженной электризуемостью

Недостатком синтетических и искусственных полиэфирных волокон является их большая электризуемость. Применение антистатиков зачастую нежелательно, так как многие из них легко вымываются из полимера, раздражают кожу, слизистую оболочку глаз.

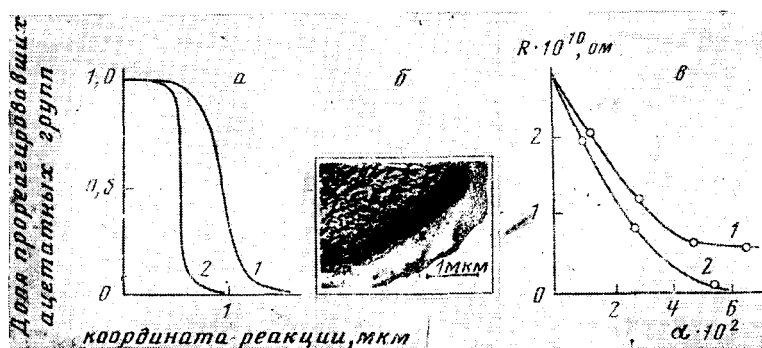


Рис. 29. Получение диацетатных нитей с пониженной электроизуемостью:  $a$  — продвижение фронта реакции, рассчитанное по уравнениям, при  $t/\tau = 0,1$  ( $\tau$  — время окончания реакции) в различных щелочах: 1 — NaOH; 2 —  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$ ;  $b$  — микрофотография поперечного среза диацетатной нити;  $c$  — зависимость электрического сопротивления диацетатных нитей  $R$  от степени превращения ацетатных групп в нити  $\alpha$



Поверхностная деструкция с успехом используется для понижения электризуемости искусственных и синтетических волокон. Например, можно уменьшить электризуемость тканей, если в поверхностном слое нити диацетата или триацетата целлюлозы заменить гидрофобные сложноэфирные группы на гидрофильные гидроксильные группы регенерированной целлюлозы. В работе<sup>114</sup> определены условия, при которых скорость гидролиза сложноэфирных связей намного больше скорости диффузии щелочи в нити. Это достигается (рис. 29): 1) использованием концентрированных растворов сильных щелочей, т. е. увеличением  $k_{эф}$  при неизменном  $D_{кат}$  (уравнение (53)); 2) использованием щелочи с большим объемным катионом, например  $(C_4H_9)_4NOH$ , т. е. уменьшением  $D_{кат}$  при неизменной скорости гидролиза. Оба пути приводят к значительному понижению электризуемости целлюлозы.

\* \* \*

Таким образом, за весьма короткий промежуток времени область старения и стабилизации полимеров оформилась в важную главу фундаментальной и прикладной химической науки, имеющую дело с изучением химических изменений полимеров и полимерных материалов и разработкой рациональных способов управления этими изменениями.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Доклад на XVII Всесоюз. конф. по высокомолекулярным соединениям, М., 1968.
2. Н. М. Эмануэль, Известия на отделенноста за химически науки, 5, 363 (1972).
3. N. M. Emanuel, J. Polymer Sci., 1975, Symposium № 51, 69.
4. И. Фойгт, Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла, М., «Химия», 1972.
5. Б. Рэнби, Я. Рабек, Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров, «Мир», М., 1978.
6. G. Scott, Atmospheric Oxidation and Antioxidants, Elsevier, Amsterdam, 1965.
7. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 67, 2048 (1945).
8. А. Н. Стрелецкий, Ю. М. Герасимов, Г. И. Дистлер, П. Ю. Бутягин, Высокомогл. соед., 15Б, 89 (1973).
9. Х. С. Багдасарьян, Двухквантовая фотохимия, «Наука», М., 1976.
10. В. М. Анисимов, В. И. Грачев, М. Е. Джанашвили, О. Н. Карпунин, Г. Е. Кричевский, Тезисы докл. Всесоюз. конф. по светостабилизации красителей, М., 1979.
11. G. R. McMillan, J. Am. Chem. Soc., 84, 2541 (1962).
12. Э. Р. Клишпонт, В. К. Миличук, Обзоры по отдельным производствам химической промышленности, НИИТЭХИМ, М., 1976, вып. 6.
13. А. И. Михайлов, С. И. Кузина, Тезисы докл. Межд. симпозиума по высокомолекулярным соединениям, Ташкент, 1978, т. 4, стр. 14.
14. В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, ДАН СССР, 213, 642 (1973).
15. А. Л. Бучаченко, М. С. Хлопьянкина, М. Б. Нейман, ДАН СССР, 143, 146 (1962).
16. H. Iwasaki, T. Ichikawa, T. Ohmori, J. Chem. Phys., 50, 1991 (1969).
17. Е. В. Деюн, Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов, ДАН СССР, 237, 859 (1977).
18. В. А. Мальчевский, В. А. Закревский, Механика полимеров, 1978, 342.
19. О. А. Леднева, Ю. А. Михеев, Д. Я. Топтыгин, Высокомогл. соед., А17, 546 (1975).
20. Н. Н. Волкова, Ю. А. Ольхов, С. М. Батулин, Л. П. Смирнов, Там же, А20, 125 (1978).
21. А. Т. Корицкий, Ю. Н. Молин, В. Н. Шамшев, Н. Я. Бубен, В. В. Воеводский, Там же, 1, 1182 (1959).
22. В. С. Пудов, А. Л. Бучаченко, Успехи химии, 39, 130 (1970).
23. В. А. Рогинский, Е. А. Шанина, В. Б. Миллер, Высокомогл. соед., 20А, 265 (1978).
24. О. Н. Карпунин, Т. В. Похолок, В. Я. Шляпинтох, Там же, 13А, 22 (1971).
25. О. Н. Карпунин, Успехи химии, 47, 1119 (1978).
26. В. А. Радциг, Высокомогл. соед., 18А, 1899 (1976).
27. О. Н. Карпунин, А. В. Куценова, Там же, 19А, 1047 (1977).
28. Т. А. Богаевская, В. Б. Миллер, Т. В. Монахова, Ю. А. Шляпников, Там же, 14А, 1552 (1972).

29. Г. П. Васкерчан, Я. С. Лебедев, Изв. АН СССР, 1976, 1378.
30. Н. Я. Рапопорт, Н. М. Ливанова, В. Б. Миллер, Высокомол. соед., 18А, 2045 (1976).
31. Е. М. Слободецкая, О. Н. Карпунин, А. Н. Неверов, ДАН СССР, 236, 277 (1977).
32. L. Dole, E. Radlmann, W. Kern, Macromolec. Chem., 1963, 60.
33. J. C. W. Chien, C. R. Boss, H. Jabloner, E. J. Vanderberg, J. Polymer Sci., Polym. Letters Ed., 10, 915 (1972).
34. D. J. Carlsson, D. M. Wiles, J. Macromol. Sci., C14, 65 (1976).
35. А. М. Дубинская, Н. Н. Юсупов, Кинетика и катализ, 17, 1459 (1976).
36. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических реакций в жидкой фазе, «Наука», М., 1970.
37. О. А. Запорожская, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1971.
38. А. Р. Griva, E. T. Denisov, J. Polymer Sci., Chem. Ed., 14, 1051 (1976).
39. А. Р. Griva, E. T. Denisov, Int. J. Chem. Kinetics, 5, 869 (1973).
40. Е. В. Быстрицкая, О. Н. Карпунин, Высокомол. соед., 18А, 1963 (1976).
41. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Туников, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», М., 1972.
42. Я. С. Лебедев, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, 1, 496 (1960).
43. S. Shimada, M. Maeda, Y. Hori, H. Kashiwabara, Polimer, 18, 19 (1977).
44. С. Е. Бреслер, Э. Н. Кизбеков, Ф. Н. Фомичев, Ф. Сеч, П. Смейтак, Физика твердого тела, 5, 675 (1963).
45. П. Ю. Бутягин, ДАН СССР, 140, 145 (1961).
46. Т. С. Федосеева, А. С. Кузьминский, Химия высоких энергий, 1, 248 (1967).
47. F. Szocz, M. Lazar, Europ. Polym. J., Suppl., 1969, 337.
48. Б. Р. Смирнов, Г. В. Королев, Ал. Ал. Берлин, Н. Н. Творогов, Теор. эксперим. химия, 3, 88 (1967).
49. F. Szocz, J. Placek, J. Polymer Sci., Phys. Ed., 13, 1789 (1975).
50. F. Szocz, J. Placek, Europ. Polym. J., 8, 525 (1972).
51. F. Szocz, J. Tino, J. Placek, Там же, 9, 251 (1973).
52. F. Szocz, O. Rostasova, J. Appl. Polym. Sci., 18, 2529 (1974).
53. L. A. Davis, J. Polymer Sci. Phys. Ed., 12, 75 (1974).
54. Е. Л. Шанина, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Высокомол. соед., 19Б, 447 (1977).
55. В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, ДАН СССР, 215, 1164 (1974).
56. В. А. Рогинский, Е. Л. Шанина, В. Б. Миллер, Там же, 227, 1167 (1976).
57. А. П. Грива, А. Н. Денисова, Е. Т. Денисов, Там же, 232, 1343 (1977).
58. Е. В. Быстрицкая, О. Н. Карпунин, Т. С. Репина, Там же, 240, 1380 (1978).
59. Е. В. Быстрицкая, Т. С. Карпович, О. Н. Карпунин, ДАН СССР, 235, 607 (1977).
60. А. И. Михайлов, А. И. Большаков, Я. С. Лебедев, В. И. Гольданский, Физика твердого тела, 14, 1172 (1972).
61. В. А. Радциг, М. М. Райнов, Высокомол. соед., 18А, 2022 (1976).
62. А. М. Каплан, Д. П. Кириухин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, ДАН СССР, 190, 1387 (1970).
63. T. V. Pokholok, O. N. Karpukhin, V. Ya. Shlyapintokh, J. Polymer Sci., Chem. Ed., 13, 525 (1975).
64. В. М. Анисимов, О. Н. Карпунин, А. М. Маттуччи, ДАН СССР, 214, 828 (1974).
65. Е. В. Быстрицкая, Т. С. Карпович, О. Н. Карпунин, Там же, 228, 632 (1976).
66. Е. Я. Давыдов, Г. Б. Парийский, Д. Я. Топтыгин, Высокомол. соед., 19А, 977 (1977).
67. Я. Н. Малкин, А. В. Дворкин, В. А. Топчиев, В. А. Кузьмин, ДАН СССР, 246, 384 (1979).
68. О. Я. Гринберг, А. А. Дубинская, Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, 13, 660 (1972).
69. В. М. Анисимов, Канд. дисс., МФТИ, 1976.
70. Е. Л. Шанина, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Высокомол. соед., 18А, 1160 (1976).
71. А. П. Грива, Л. Н. Денисова, Е. Т. Денисов, Там же, 19А, 219 (1977).
72. В. А. Рогинский, Е. Л. Шанина, В. И. Рубцов, В. Б. Миллер, Кинетика и катализ, 6, 1576 (1977).
73. J. C. W. Chien, D. S. T. Wang, Macromolec., 8, 920 (1975).
74. П. А. Иванченко, В. В. Харитонов, Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, 13, 218 (1972).
75. М. В. Золотова, Е. Т. Денисов, Высокомол. соед., 11А, 946 (1969).
76. N. V. Solotova, E. T. Denisov, J. Polymer Sci., Chem. Ed., 9, 3311 (1971).
77. V. A. Roginskii, V. Z. Dubinskii, I. A. Shljapnikova, V. B. Miller, Europ. Polym. J., 13, 1043 (1977).
78. J. C. W. Chien, C. R. Boss, J. Polymer Sci., A1, 5, 3091 (1967).
79. E. Niki, C. Decker, F. R. Mayo, J. Polymer Sci., Chem. Ed., 11, 2813 (1973).

80. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, *Высокомолекулярные соединения*, 11А, 1812 (1969).
81. L. A. Davis, C. A. Rampillo, T. C. Chiang, *J. Polymer Sci., Phys. Ed.*, 11, 841 (1973).
82. Ю. А. Михеев, Т. С. Поправко, Д. Я. Топтыгин, *ДАН СССР*, 210, 148 (1973).
83. Ю. А. Михеев, Т. С. Поправко, Л. Л. Ясина, Д. Я. Топтыгин, *Высокомолекулярные соединения*, А15, 2470 (1973).
84. Т. С. Поправко, Ю. А. Михеев, Д. Я. Топтыгин, *ДАН СССР*, 232, 856 (1977).
85. Е. Я. Давыдов, Г. Б. Парийский, Д. Я. Топтыгин, *Высокомолекулярные соединения*, А17, 1504 (1975).
86. Г. М. Жидомиров, Я. С. Лебедев, С. Н. Добряков, Н. Я. Штейншнейдер, А. К. Чирков, В. А. Губанов, *Интерпретация сложных спектров ЭПР*, «Наука», М., 1975.
87. О. Я. Гринберг, А. А. Дубинский, В. Ф. Шувалов, Л. Г. Оранский, В. И. Курочкин, Я. С. Лебедев, *ДАН СССР*, 230, 884 (1976).
88. О. Я. Гринберг, А. А. Дубинский, А. П. Моравский, В. Ф. Шувалов, Я. С. Лебедев, *Труды XX Конгресса АМПЕРЕ*, Таллин, 1978.
89. C. Lagercrantz, *J. Phys. Chem.*, 75, 3466 (1971).
90. E. G. Janzen, *Accounts. Chem. Res.*, 4, 31 (1971).
91. T. Sato, T. Otsu, *Makromol. Chem.*, 178, 1941 (1977).
92. О. Н. Карпунин, Е. М. Слободецкая, *Успехи химии*, 42, 391 (1973).
93. О. Н. Карпунин, Е. М. Слободецкая, *Высокомолекулярные соединения*, А8А, 2700 (1976).
94. О. А. Шустова, Г. П. Гладышев, *Там же*, 45, 1695 (1976).
95. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, *Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе*, «Наука», М., 1965.
96. В. З. Дубинский, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, *ДАН СССР*, 220, 1360 (1975).
97. V. A. Roginskii, V. Z. Dubinski, I. A. Shljapnikova, V. B. Miller, *Europ. Polym. J.*, 13, 1043 (1977).
98. В. Я. Шляпноток, В. Б. Иванов, О. М. Хвостач, А. Б. Шапиро, Э. Г. Розанцев, *ДАН СССР*, 225, 1132 (1975).
99. М. С. Хлопьянкина, О. Н. Карпунин, А. Л. Бучаченко, П. И. Левин, *Нефтехимия*, 5, 1152 (1963).
100. В. Б. Иванов, Н. А. Розенбойм, А. Г. Ангерст, *Там же*, 241, 609 (1978).
101. V. B. Ivanov, S. F. Burlatsky, N. A. Rosenboym, V. Ya. Shlyapintokh, *Europ. Polym. J.*, в печати.
102. Р. А. Петросян, Р. В. Багдасарян, К. А. Ордуханян, *Арм. хим. ж.*, 27, 635 (1974).
103. И. Г. Городецкий, В. Е. Скурат, В. Л. Тальрозе, *Химия высоких энергий*, 10, 132, 137 (1976).
104. Ю. И. Дорофеев, И. Г. Городецкий, В. Е. Скурат, В. Л. Тальрозе, *Там же*, 10, 456 (1976).
105. В. Е. Скурат, И. Г. Городецкий, Э. А. Григорян, *Там же*, 10, 381 (1976).
106. И. Г. Городецкий, Э. А. Григорян, В. Е. Скурат, В. Л. Тальрозе, *ДАН СССР*, 232, 1104 (1977).
107. Ю. В. Моисеев, В. С. Маркин, Г. Е. Заиков, *Успехи химии*, 45, 310 (1976).
108. Т. Т. Даурова, О. С. Воронкова, С. Д. Андреев, Ю. В. Моисеев, Т. Е. Рудакова, Г. Е. Заиков, *ДАН СССР, сер. хим.*, 231, 919 (1976).
109. E. M. Bulewicz, *Arch. Termid. i spalania*, 7, № 2, 175 (1976).
110. Л. И. Алдабаев, Н. Н. Бахман, Б. Н. Кондриков, В. А. Филиппов, *ДАН СССР*, 241, 1109 (1978).
111. А. Д. Марголин, В. Г. Крупкин, *Физика горения и взрывов*, 14, № 2, 56 (1978).
112. Т. Е. Рудакова, В. И. Астрина, Ю. В. Моисеев, Л. Л. Разумова, С. В. Власов, *Высокомолекулярные соединения*, А17, 1797 (1975).
113. J. S. Mijovic, J. A. Koutsy, *Polym. Plast. Technol., Eng.*, 9, 139 (1977).
114. В. В. Пашкевичус, Д. В. Жукаускаене, Р. А. Кумпикене, Т. Е. Рудакова, С. С. Кулева, Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков, *Науч.-исслед. труды Лит. НИИ текст. пром-сти*, 1974, вып. 3, стр. 165.

Институт химической физики АН СССР,  
Москва