

УДК 541.124

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ
В НАПРЯЖЕННОМ СОСТОЯНИИ***Рапопорт Н. Я., Заиков Г. Е.*

Особенности кинетики и механизма цепного окисления напряженных полимеров рассматриваются как результат структурных и конформационных изменений, происходящих в полимерных матрицах под действием механических напряжений. Основное внимание уделено кинетике автоокисления полиолефинов, находящихся под действием растягивающих напряжений, и кинетике озонирования и автоокисления напряженных каучуков и резин. Обобщены результаты исследований кинетики отдельных стадий цепного процесса: инициирования, продолжения, вырожденного разветвления и обрыва кинетических цепей в напряженных полиолефинах; рассмотрены эффекты ориентационной вытяжки в кинетике окисления полиолефинов. Обсуждена связь между кинетикой окисления, долговечностью и механизмом разрушения ориентированных образцов, находящихся под действием внешней механической нагрузки. Рассмотрен метод дефектоскопии полимеров, подвергающихся одновременному воздействию механических напряжений и окислительной среды, основанный на локальном характере окисления напряженных полимеров.

Библиография — 128 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1568
II. Влияние растягивающих механических напряжений на структурно-физические параметры полимерных матриц	1570
III. Кинетика и механизм окисления напряженных полимеров	1576

I. ВВЕДЕНИЕ

Эксплуатация полимерных материалов, как правило, сопряжена с воздействием механических напряжений, либо прикладываемых извне, либо внутренних, возникающих в процессе переработки полимера в изделие, а также в процессе старения полимера. Поэтому химические реакции, приводящие к старению полимеров, протекают обычно в напряженных полимерных матрицах. Для химических реакций в твердых полимерах характерна связь кинетики реакции со структурно-физическими параметрами матрицы, которые существенно различаются для ненапряженных и напряженных образцов. Задача прогнозирования сроков службы полимерных изделий и поиски оптимальных путей стабилизации полимеров требуют знания и учета влияния механических напряжений на кинетику и механизм процессов старения. Со времени опубликования первой работы, в которой было продемонстрировано ускоряющее влияние механических напряжений на скорость окисления вулканизированных резин (авторы называли это явление механической активацией [1, 2]) прошло более 30 лет; накоплен большой разнообразный экспериментальный материал, касающийся влияния механических напряжений на кинетику окисления полимеров различных классов молекулярным кислородом и озоном. В данном обзоре сделана попытка проанализировать и обобщить этот материал.

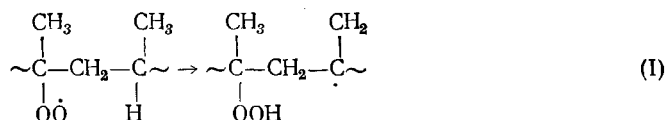
Структурная микрогетерогенность твердых полимеров, даже находящихся в аморфном состоянии (см., например, [3, 4] и обзор [5]) имеет важные кинетические следствия.

I. Микронеоднородность распределения реагентов по матрице приводит к тому, что их локальные концентрации могут существенно отличаться от средних, а экспериментально определяемые значения констант скоростей, рассчитываемые на средние концентрации — заметно отли-

чатся от истинных. Микронеоднородность в распределении реагентов может служить также одной из причин проявления полихроматической кинетики, характерной для реакций в твердых матрицах: реакция будет происходить с большей скоростью в зонах с более высокими локальными концентрациями, а по мере исчерпания таких зон будут «проявляться» зоны с меньшими локальными концентрациями. Формально это будет описываться как наличие распределения по константам скорости реакции. Микронеоднородность в распределении реагентов наиболее отчетливо проявляется в аморфно-кристаллических полимерах. Например, стабильный нитроксильный радикал локализуется исключительно в аморфной фазе полипропилена (ПП) [6]. Антиоксиданты также локализуются в аморфных областях, причем растворимость антиоксидантов в изотропном ПП зависит от его надмолекулярной структуры: 80% антиоксидантов растворено внутри сферолитов, в межфибрильных и дефектных внутрифибрильных областях, а 20% локализовано в межсферолитных границах раздела [7]. Учет неоднородности распределения молекул антиоксидантов по полимерной матрице чрезвычайно важен для практики стабилизации полимеров.

2. Важнейшим для кинетики структурно-физическим параметром твердого полимера является распределение по частотам и амплитудам молекулярных движений, которое также приводит к распределению по константам скоростей реакций. Этот вопрос подробно проанализирован в обзоре [8]. Связь кинетики с молекулярной подвижностью обусловлена, во-первых, зависимостью скорости диффузионных встреч молекул реагентов от молекулярной подвижности полимера и, во-вторых, влиянием молекулярной динамики непосредственно на акт химической реакции (см., например, [6, 9, 10]). Возможные физические механизмы влияния молекулярной подвижности на реакциюную способность обсуждены в [8].

3. Наконец, специфичной для реакций в полимерных матрицах является связь кинетики реакций с конформационным набором полимера, обусловленная тем, что многие реакции в полимерах протекают внутримолекулярно. Примером может служить реакция радикального замещения



являющаяся реакцией продолжения кинетических цепей при цепном окислении полиолефинов и приводящая к миграции свободной валентности по образцу. Отношение констант скоростей внутри- и межмолекулярной реакции (I) в низкомолекулярном аналоге полипропилена — 2,4-диметилпентане при 100°С составляет около двух порядков [11]. Важным структурным требованием для внутримолекулярного переноса атома водорода от углерода к перекисному радикалу является образование шестичленных (или больших) циклов в переходном состоянии. Вообще, для протекания реакции отрыва атома H свободным радикалом необходимо, чтобы разрываемая связь находилась на оси неспаренного электрона на расстоянии от него 1,5—2 Å, т. е. чтобы предстартовое состояние реагентов находилось на координате реакции [8]. Очевидно, что вероятность возникновения такого предстартового состояния и вероятность образования переходного комплекса оптимальной структуры зависят от локальной конформации реакционного центра. В полимерах структурная релаксация происходит медленно, локальная подвижность участка макромолекулы зависит от его локальной конформации [12], поэтому можно ожидать зависимости кинетики внутримолекулярных реакций от конформационного набора полимера. Примеры такой связи будут рассмотрены ниже.

Конформация макромолекул может влиять, хотя и в меньшей степени, и на скорость межмолекулярных реакций; например, константа ско-

рости отрыва атома Н *трет*-бутилоксирадикалом в атактическом ПП при 45°С вдвое ниже, чем в 2,2,4-триметилпентане [13], что связано со стерическими затруднениями для протекания реакции в полимере; эти затруднения должны зависеть от конформации макромолекул.

Под действием механических напряжений в полимерах изменяются все существенные для кинетики химических реакций структурно-физические параметры матрицы. Мы рассмотрим, в основном, действие растягивающих напряжений, которое изучено наиболее детально.

Прежде всего отметим, что полимерам как среде, состоящей из длинных и гибких цепных молекул, свойственны два вида упругости — преимущественно энтропийной и преимущественно энергетической природы. Возникновение в полимере напряжений энтропийной природы связано с отклонением конформаций макромолекул от статистически наиболее вероятных¹. Напряжения энергетической природы обусловлены искажением валентных углов и изменением длин химических связей.

Расчетные значения модуля упругости для различных видов деформации макромолекул приведены в [14]. Для «чистого» растяжения С=С-связи модуль упругости равен 740 ГПа, для растяжения цепи типа «зигзаг» — 180÷340 ГПа, для изгиба С=С-связи и заторможенного вращения спиралей 80 и 4÷7 ГПа соответственно. Модули упругости, соответствующие энтропийным и энергетическим напряжениям, различаются на два порядка. Поэтому деформация полимеров под действием внешних растягивающих напряжений сначала происходит за счет конформационных перестроек, которые ведут к возникновению внутренних напряжений энтропийной природы, и лишь после их завершения начинается искажение валентных углов и связей, приводящее к ослаблению химических связей в скелете макромолекул.

Напряжения энтропийной природы, как будет показано ниже, фиксируются («замораживаются») в аморфной фазе ориентированных аморфно-кристаллических полимеров, если их не подвергать специальной термообработке, вызывающей релаксацию напряжения (отжигу). Напряжения энергетической природы в аморфно-кристаллических полимерах возникают при дополнительном внешнем нагружении ориентированных образцов, особенно в области пластических деформаций.

II. ВЛИЯНИЕ РАСТЯГИВАЮЩИХ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА СТРУКТУРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

1. Изменение надмолекулярной структуры полимеров под действием растягивающей нагрузки

В аморфных высокоэластических полимерах (каучуках и резинах) под действием растягивающих напряжений развиваются высокие обратимые (в случае резин) деформации и возникает ориентация макромолекул, релаксирующая после снятия нагрузки (появляется преимущественное направление в расположении осей макромолекул относительно оси вытяжки). В стеклообразных аморфных полимерах проявляется вынужденная эластичность и возникает ориентация, сохраняющаяся после снятия нагрузки при температурах, не превышающих температуру стеклования. В изотропных аморфно-кристаллических полимерах растягивающие напряжения приводят к глубоким структурным перестройкам: сферолитная структура превращается в фибриллярную.

На микрофотографиях рис. 1 приведены различные этапы деформации единичного сферолита в изотактическом полистироле (ПС) [15]. Деформация сферолита происходит скачкообразно с образованием «микрошейки», между деформированной и недеформированной частями сферолита сохраняется четкая граница раздела. После перехода всего сферолита в «микрошейку» происходит однородная деформация возник-

¹ Вследствие наличия барьеров внутреннего вращения чисто энтропийной упругости в полимерах не существует, как не существует идеального газа. Речь идет только о том, какая составляющая упругих сил — энтропийная или энергетическая — является доминирующей.

шей ориентированной структуры и завершается формирование микрофибриллярной структуры. В отличие от сферолитной структуры, микрофибриллярная характеризуется четко выраженной анизотропией свойств. Микрофибриллы, расположенные вдоль направления вытяжки, содержат чередующиеся области кристаллического и аморфного порядков, размеры которых зависят от режима вытяжки (и отжига). Связь между отдельными кристаллитами внутри фибрилл осуществляется «проходными» макромолекулами, а также сеткой зацеплений между макромолекулами, возвращающимися каждая в «свой» кристаллит. В поперечном направлении отдельные микрофибриллы связаны между собой силами когезии и проходными цепями, число которых существенно ниже,

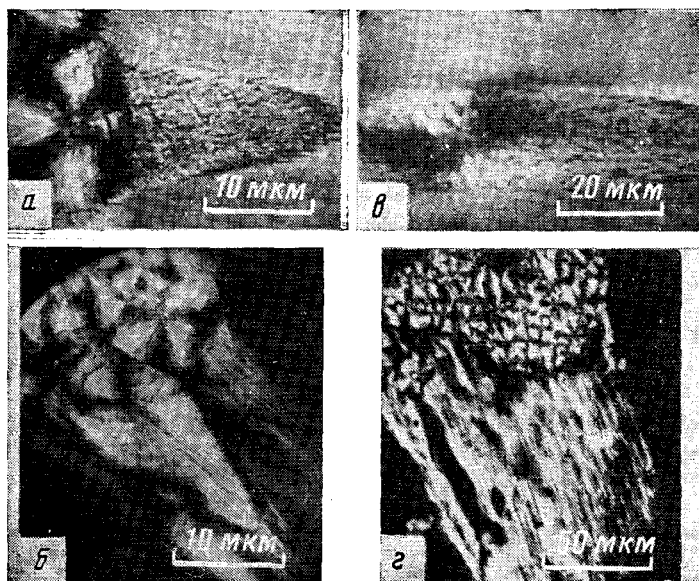


Рис. 1. Этапы деформации сферолита и структура шейки в изотактическом ПС [15]

чем во внутрифибрильных областях. Поэтому поперечная прочность одноосно ориентированных образцов полимеров значительно ниже продольной.

В результате структурных перестроек, вызванных действием механических напряжений, происходит перераспределение и изменение растворимости низкомолекулярных соединений в полимерах, существенно изменяются молекулярно-динамические свойства матриц и их конформационный набор.

2. Изменение растворимости низкомолекулярных соединений в напряженных полимерах

Для эластомеров этот вопрос наиболее подробно обсужден в работе [16] для сложно-напряженных резин. В условиях статического сжатия механические напряжения приводят к аномальному транспорту низкомолекулярных веществ (пластификаторов и ингибиторов).

Иначе обстоит дело в случае действия на эластомеры растягивающих напряжений: при деформациях, не вызывающих кристаллизации каучука (менее 200%), характеристики проницаемости и диффузии практически не изменяются [17, 18]; при более сильных деформациях кристаллизация каучука приводит к существенному понижению коэффициентов сорбции и диффузии низкомолекулярных соединений [17].

Для стеклообразных аморфных и аморфно-кристаллических полимеров зависимость параметров проницаемости от растягивающего напря-

жения имеет сложный характер [19—23]. В области напряжений, соответствующих упругим деформациям полимера, сорбция низкомолекулярных веществ растет с напряжением за счет увеличения доли свободного объема в образце (в большинстве аморфно-кристаллических полимеров коэффициент Пуассона $< 0,5$). В области напряжений, соответствующих пластическим деформациям, сорбция низкомолекулярных соединений с увеличением деформации заметно падает вследствие возрастания плотности аморфного компонента [21]. При интерпретации экспериментальных результатов авторы [21] исходят из модели непроницаемых микрофибрилл, распределенных в массе межфибрильного аморфного компонента. При всей грубости этой модели в большинстве случаев ее применение оправдано тем фактом, что растворимость низкомолекулярных соединений в аморфно-кристаллических полимерах пропорциональна доле аморфной фазы [24, 25].

Для выяснения кинетики процессов окисления, естественно, наибольший интерес представляет изучение влияния механических напряжений на параметры проницаемости для кислорода. Такие данные в литературе немногочисленны. В работе [25] показано, что растворимость кислорода в ПП пропорциональна доле аморфной фазы и зависит от надмолекулярной структуры полимера. Следует, однако, отметить, что представления о непроницаемости кристаллической фазы аморфно-кристаллических полимеров для кислорода не совсем корректны. Например, при радиационном иницировании радикалов в кристаллической фазе ПП в атмосфере кислорода все алкильные радикалы переходят в перекисные, т. е. кислород диффундирует в кристаллическую фазу ПП (и в еще более рыхлую кристаллическую фазу поли-4-метилпентена-1). Этого не наблюдается в полиэтилене (ПЭ): плотные кристаллические области данного полимера непроницаемы для кислорода [24] (подробнее см. обзор [26, с. 22—30]). В [27] проведено сравнение растворимости кислорода в неотожженных (энтропийно-напряженных) и отоженных (ненапряженных) ориентированных пленках изотактического ПП. Растворимость в напряженных ориентированных пленках оказалась в 1,5—2,5 раза выше, чем в отоженных.

Однако влияние механических напряжений на сорбционные характеристики полимеров существенно слабее, чем на молекулярно-динамические и диффузионные параметры.

3. Изменение молекулярной динамики и диффузионных параметров в ориентированных и напряженных полимерах

Деформация эластомеров (в случае отсутствия кристаллизации) не изменяет заметно их диффузионных характеристик [17], а диффузионные характеристики аморфно-кристаллических полимеров при деформации могут изменяться на несколько порядков. В случае ПЭ в области небольших обратимых упругих деформаций (рис. 2) коэффициент диффузии газов несколько возрастает (также, как и возрастание сорбции, это связано, очевидно, с увеличением свободного объема), но при появ-

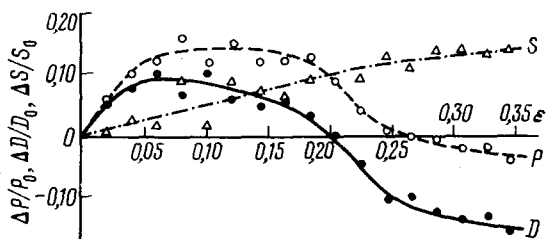


Рис. 2. Относительные изменения коэффициентов сорбции (S), диффузии (D) и проницаемости (P) для CO_2 в пленках ПЭ как функция степени деформации (ϵ) изотропной пленки [21]

лении пластической компоненты деформации коэффициент диффузии резко падает (рис. 2, 3) [21]; например, трехкратная ориентационная вытяжка ПЭ приводит к уменьшению коэффициента диффузии газов в 40—50 раз. Наиболее резкое падение коэффициентов диффузии происходит в узком интервале степеней вытяжки, по-видимому, соответствующем окончанию формирования микрофибриллярной структуры [21]. Аналогичная зависимость от степени вытяжки наблюдается для коэффициентов диффузии азота и метана в ориентированном ПП (рис. 4, [28]).

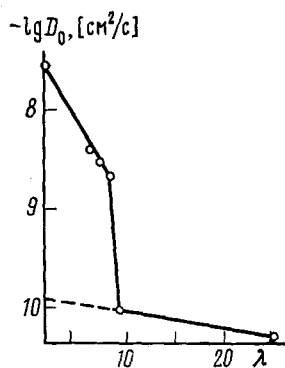


Рис. 3. Изменение коэффициента диффузии CH_2Cl_2 в ПЭ как функция степени ориентационной вытяжки (λ) [21]

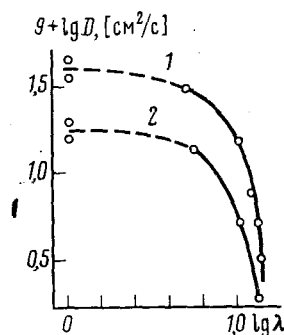


Рис. 4. Изменение коэффициента диффузии азота (1) и метана (2) в ПП в зависимости от степени вытяжки λ [28]

Необходимо отметить, что влияние деформации полимера на коэффициенты диффузии низкомолекулярных веществ тем сильнее, чем больше размер молекулы диффузанта [20].

Изменение параметров проницаемости полимеров при ориентационной вытяжке связано с наличием напряженных вытянутых фрагментов макромолекул в аморфной фазе. Чем полнее произошла релаксация аморфной фазы, тем меньше изменения коэффициентов сорбции и диффузии при одной и той же степени вытяжки; поэтому повышение температуры вытяжки или отжиг ориентированного полимера при температуре выше температуры вытяжки заметно уменьшают степень изменений параметров проницаемости [21].

Изменение коэффициентов поступательной диффузии низкомолекулярных веществ в напряженных ориентированных полимерах, помимо молекулярно-динамических, имеет чисто геометрические причины: в процессе перемещения частицы приходится огибать непроницаемые или малопроницаемые кристаллиты (или микрофибриллы), что приводит к удлинению пути диффузионного переноса. Выделить вклад чисто геометрических причин в изменение коэффициентов поступательной диффузии при деформации полимера позволяет метод парамагнитного зонда. В работе [29] исследовано влияние степени вытяжки ПП на вращательную и трансляционную подвижности стабильного нитроксильного радикала (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила).

Данные по зависимости коэффициентов поступательной и вращательной диффузии этого радикала в ПП от степени вытяжки при 80 и 130° С приведены в табл. 1. Видно, что при 80° С $\lambda=7$ коэффициент поступательной диффузии в образце падает в восемь раз по сравнению с изотропным полимером, а коэффициент вращательной диффузии уменьшается при этом меньше, чем в два раза. Эти данные относятся к образцам, в которые радикал-зонд был введен до вытяжки; если же радикал вводить в предварительно ориентированные образцы, то до $\lambda=7$ значения частоты вращения вообще не изменяются по сравнению с изотропным полимером, так как радикал попадает в наиболее «мягкие» и доступные зоны образца. Тем не менее коэффициент поступательной диффузии ра-

ТАБЛИЦА 1

Зависимость коэффициентов поступательной ($D_{\text{п}}$) и вращательной диффузии ($D_{\text{вр}}$) радикала-зонда от степени вытяжки ПП при 80 и 130° С [29]

λ	$10^9 \cdot D_{\text{п}} \cdot \text{см}^2/\text{с}$	$10^{-8} \cdot D_{\text{вр}} \cdot \text{с}^{-1}$	$10^9 \cdot D_{\text{п}} \cdot \text{см}^2/\text{с}$	$10^{-8} \cdot D_{\text{вр}} \cdot \text{с}^{-1}$
80° С		130° С		
0	5,4	7,9	2,9	7,2
4,5	1,9	6,6	1,7	4,7
7,0	0,7	4,6	1,9	2,8
10,0	—	4,3	—	2,0

ТАБЛИЦА 2

κ	α_{TG}	α_{GG}	α_{G}
0	0,94	0,68	0,80
1	0,90	0,70	0,81
2	0,86	0,72	0,82

Обозначения: α — значения степени растяжения цепи, при которых концентрация изомеров и диад, содержащих G-изомеры, падает вдвое по сравнению с нерастянутой цепью ($\alpha = 0$), κ — термодинамическая жесткость цепи ($\kappa = E/kT$) [39].

дикала падает по сравнению со значением для изотропного полимера, что обусловлено, очевидно, только геометрическими препятствиями, увеличивающимися при ориентации полимера. Полученные данные позволили оценить коэффициент γ , который учитывает удлинение пути переноса радикала за счет геометрических препятствий, возникающих при ориентационной вытяжке: $\gamma = 1,4$ и $2,1$ в образцах с $\lambda = 4,5$ и 7 соответственно. Следовательно, для образцов с $\lambda = 7$ все изменения коэффициентов поступательной диффузии, превышающие двукратные, обусловлены уменьшением сегментальной подвижности макромолекул.

Отметим, что при комнатной температуре в ПП вращение радикала существенно заторможено и малочувствительно к напряжению [29]. По-видимому, именно с этим связана и слабая чувствительность вращательной подвижности радикала к внешнему нагружению ПП при комнатной температуре [30, 31]: максимальные изменения времени вращательной корреляции зонда в интервале напряжений от 0 до 250 МПа не превышают 9%. Между тем метод ЯМР фиксирует существенные изменения сегментальной подвижности молекул ориентированного ПП при внешнем нагружении [32].

4. Изменение конформационного набора макромолекул под действием растягивающей нагрузки

Изменение молекулярной динамики полимеров при ориентации и нагружении происходит в результате изменения конформационного набора: обеднения образца подвижными свернутыми и его обогащения малоподвижными вытянутыми конформациями (т. е. уменьшения энтропии системы) [33—39]. На рис. 5 представлено изменение концентрации *гош*- и *транс*-изомеров при нагружении ориентированного ПЭ (по данным [38]). Теоретическое исследование зависимости содержания различных конформеров в полимерной цепи от степени ее растяжения проведено в [39]. В этой работе показано, что на начальной стадии растяжения цепь растягивается в основном за счет переориентации элементов: свернутые G-изомеры более равномерно распределяются вдоль цепи, предпочитая в качестве соседей вытянутые T-изомеры, и лишь при достаточно высоких степенях растяжения заметно начинает падать доля G-изомеров (табл. 2). Относительное расположение свернутых изомеров характеризуется концентрациями триад, содержащих один *транс*- и два свернутых изомера (рис. 5). Наиболее устойчивыми триадами, содержащими G-изомеры в растянутой цепи, оказываются триады TGT и GTG', что естественно, поскольку именно эти триады при данном числе G-изомеров меньше всего укорачивают цепь (они входят в «кинк» в цепи ПЭ). Экспериментально показано [38], что в области упругих деформаций ПЭ растяжение аморфных прослоек от 40 до 60 Å приводит к более чем 30%-ной убыли числа триад TGT и GTG'; при дальнейшем растяжении происходит разрыв образца. Естественно предположить,

что синхронное исчезновение указанных триад связано с распрямлением «кинка», т.е. с одновременным переходом двух G-изомеров в T-изомеры; об этом же свидетельствует и значение энергии активации деформации (~ 8 ккал/моль), более чем в два раза превышающее высоту барьера внутреннего вращения в цепи ПЭ.

В [39] показано, что уменьшение концентрации триад TGT и GTG' начинается при довольно высоких значениях степени растяжения цепи ($\sim 0,9$). Тот факт, что число этих конформеров уменьшается более чем на треть при предразрывных деформациях ПЭ, означает, что доля цепей,

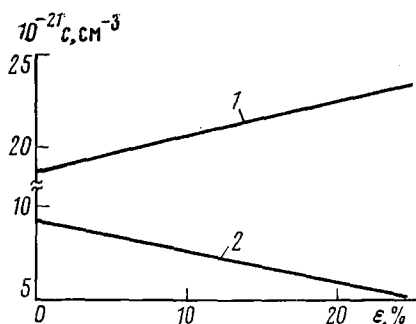


Рис. 5

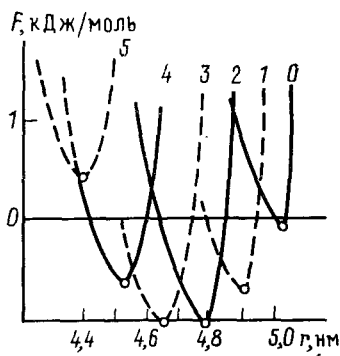


Рис. 6

Рис. 5. Изменение концентрации транс- (1) и гом- (2) конформаций в ориентированном ПЭ ($\lambda=10$) при дополнительной деформации вдоль оси вытяжки [38]

Рис. 6. Изменение свободной энергии (F) частично вытянутой цепи ПЭ в зависимости от расстояния (r) между ее концами; цифры у кривых — число кинк-изомеров [14, с. 129]

растянутых до такой степени, составляет более одной трети от полного числа проходных цепей; значительная протяженность интервала степеней деформации ($\sim 50\%$), на котором уменьшается концентрация этих триад, позволила авторам [39] предположить, что в части цепей происходит дополнительное растяжение полностью вытянутых транс-цепей за счет деформации валентных углов.

Следует подчеркнуть, что в [39] расчет проведен на модели цепи ПЭ, для которой предельно вытянутой конформацией является плоский зигзаг. В ПП вследствие взаимодействия метильных групп плоский зигзаг не реализуется, и предельно вытянутой конформацией является последовательность TGT, отвечающая α -спирали в кристаллах ПП.

Из изложенного следует, что статистический вес подвижных свернутых конформаций убывает при растяжении полимерных цепей. Соответствующие расчеты были проведены для цепи ПЭ [40]. На основании полученных данных оказалось возможным оценить вклад энтропийной упругости в силы, стремящиеся сократить растянутую полимерную цепь. Эти силы по порядку величины близки к энергетическому вкладу сил упругости «кинк»-изомеров (связанному с существованием барьеров внутреннего вращения), но противоположны по знаку.

Изменение свободной энергии F частично вытянутой цепи в зависимости от расстояния между ее концами показано на рис. 6 [14, с. 129]. Минимум свободной энергии цепи соответствует расстоянию между ее концами $r = (n - n_k) \sqrt{2/3} a$, где n — полное число С—С-связей, n_k — число «кинк»-изомеров. a — длина С—С-связи. Если концы цепи смещаются из полужесткого равновесия, то возникают силы упругости, связанные с заторможенным вращением гом-связей вне плоскости зигзага цепи ПЭ и деформированием транс-связей в плоскости зигзага. Модуль цепи, содержащей различные конформеры, задается выражением

$$1/\bar{E} = \sum_i x_i/E_i$$

где E_i — модули отдельных конформеров, x_i — их объемные доли. Чем меньше *gauche*-конформеров содержит цепь, тем она жестче; наличие всего пяти «кинк»-изомеров в цепи ПЭ снижает модуль от 200 до 9,5 ГПа. Из рис. 6 видно, что при растяжении цепи между отдельными конформационными состояниями будут происходить переходы, причем переход к более вытянутой конформации снимает осевое напряжение с рассматриваемого участка цепи, т. е. является процессом термодинамически выгодным.

Результаты расчетов, проведенных в [39, 40], чрезвычайно важны для интерпретации экспериментальных данных, полученных при изучении кинетики окисления ориентированных и напряженных полиолефинов.

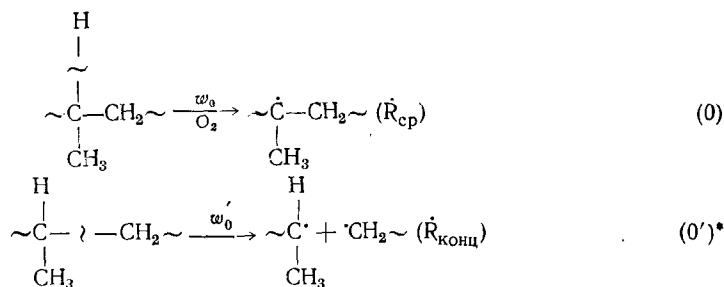
III. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ НАПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Открытие в 1950 г. Кузьминским с сотр. явления механической активации окисления каучуков и резин [1, 2, 41], наличие широко известного ускорения озонного растрескивания резин под механическим напряжением (см., например, [42—53]) и ускорения деструкции С—С-связей скелета макромолекул в механически напряженных полимерах [54] привели к возникновению представлений о том, что реакция окисления, как правило, ускоряется под действием механических напряжений. Начало ломки этих традиционных представлений относится к середине 70-х годов, когда независимо друг от друга и почти одновременно появились работы, проведенные на различных полимерных объектах и различными методами и свидетельствующие о том, что ускорение химических реакций и, в частности, реакций окисления под действием механических напряжений является далеко не универсальным феноменом [55—68]. Связано это с тем, что окисление, обычно, — сложный цепной процесс, отдельные стадии которого по-разному изменяются в напряженном полимере. Мы рассмотрим влияние механических напряжений 1) на кинетику окисления полиолефинов под действием молекулярного кислорода и озона и 2) на кинетику озонирования и окисления каучуков и резин.

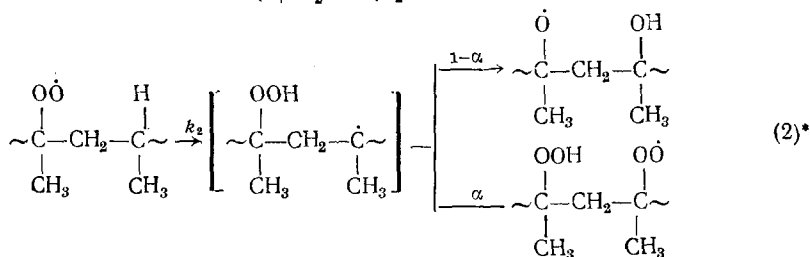
1. Кинетика и механизм термоокисления напряженных полиолефинов под действием молекулярного кислорода

Ниже приведена общепринятая схема цепного окисления полиолефинов:

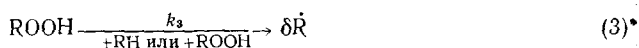
иницирование



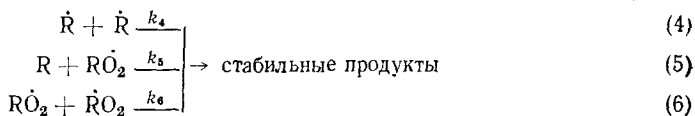
продолжение цепи



разветвление



обрыв цепи



* Звездочкой отмечены стадии, в которых может происходить деструкция полимерных цепей).

Схема включает четыре основные стадии: инициирование, продолжение, вырожденное разветвление и обрыв кинетических цепей. Изменения брутто-кинетики окисления в напряженных полиолефинах происходят в результате воздействия механических напряжений на скорость каждой из упомянутых стадий. Мы рассмотрим последовательно имеющиеся в настоящее время данные по влиянию растягивающих напряжений на скорость каждой стадии.

а) Первичное инициирование

Первичное инициирование радикалов в напряженных полиолефинах может протекать по двум основным путям: реакция (0) — «прямое» взаимодействие кислорода с макромолекулами, приводящее к разрыву С—Н-связи и образованию срединных алкильных макрорадикалов (это «обычная» реакция инициирования в ненапряженных системах, в протекании которой, по-видимому, существенную роль играют различные примеси, такие как остатки катализаторов полимеризации [69]) и реакция (0') — разрыв С—С-связей скелета макромолекул с образованием концевых макрорадикалов (эта реакция протекает только в напряженных полимерах).

Влияние структурных напряжений на скорость реакции (0) — разрыва С—Н-связи под действием различных акцепторов атома водорода — изучено в работах [62, 63] на модельных соединениях — ненапряженных и напряженных циклопарафинах. Показано [62], что в напряженных циклопарафинах реакция с озоном ускоряется по сравнению с ненапряженным шестичленным циклом: в 48 раз в восьмичленном, в 89 раз в девятичленном, в 6 раз — в менее напряженном 12-членном. В работе [64] сделана попытка количественной интерпретации этих результатов. Константа скорости реакции с озоном зависит от избыточной энергии цикла, содержащего растягивающие напряжения, согласно выражению:

$$\ln(k_i/k_0) = \gamma (E_{\text{исб}}^\alpha / RT)$$

Авторы [64] предположили, что в любой реакции, сопровождающейся перегибридизацией атома углерода sp^3 в sp^2 -состояние и, следовательно, увеличением валентного угла, растягивающее напряжение должно снижать энергию активации: увеличение валентного угла, происходящее под действием растягивающего напряжения, увеличит энергию молекулы в исходном состоянии на величину $E_{\text{исх}} = 0,5 C (\Delta\alpha)^2$, где C — константа, а $\Delta\alpha$ — отклонение валентного угла от оптимального значения. В процессе отрыва атома водорода отклонение угла от оптимального значения будет уменьшаться, поэтому величина E^* окажется ниже $E_{\text{исх}}$, что приведет к снижению $E_{\text{акт}}$. Изложенное должно быть справедливо и для реакций отрыва атома Н от молекул полиолефинов.

Экспериментальная проверка этого предположения проведена в [65] для реакции озона с ПП, полиэтиленом высокой (ПЭВП) и низкой (ПЭНП) плотности. Показано, что скорость накопления карбонильных групп в ПП и ПЭ линейно возрастает с увеличением напряжения; скорость релаксации напряжения в режиме постоянной деформации существенно различается в кислороде и в озоне, причем различие увеличивается с ростом напряжения, что указывает на увеличение скорости озонной деструкции макромолекул с ростом напряжения.

Исследования по озонному окислению поверхности изотропных пленок ПП с разной термической предысторией [66] показали более быстрое «выгорание» связей, соответствующих длинноволновому крылу полосы 973 см^{-1} в спектре поглощения ПП. Авторы интерпретировали это как результат более быстрой реакции с озоном наиболее перенапряженных С—Н-связей. Однако длинноволновое крыло полосы может соответствовать не перенапряженным связям, а связям, находящимся в иных конформациях [70], и тогда полученный в [66] результат является следствием различной реакционной способности разных конформеров. В настоящее время нет достаточного материала для решения этого вопроса.

Результаты работ [62, 64—66] обобщены в [31], где было продемонстрировано противоположное по знаку влияние ориентации и внешнего нагружения ориентированных образцов на скорость озонного окисления ПП и ПЭ. Было показано, что наблюдаемые эффекты нельзя объяснить изменением степени ориентации, степени кристалличности и молекулярной динамики полимеров под нагрузкой. Авторы [31] пришли к выводу, что главная причина ускорения реакции озона с ПП и ПЭ под нагрузкой — это индуцированное напряжением понижение энергии активации отрыва атома водорода от полимерной цепи. К сожалению, об ускорении реакции (0) в напряженных полиолефинах авторы работ [31, 65, 66] судили по увеличению скорости накопления вторичных продуктов (карбонильных групп, разрывов макромолекул), которые образуются в результате дальнейших превращений алкильных макрорадикалов, возникающих в реакции (0).

Однако точка зрения авторов [31, 65, 66], по-видимому, справедлива: дополнительное (хотя тоже косвенное) подтверждение ускорения реакции (0) в напряженном ПП было получено недавно [71] (рис. 7). При неингибированном окислении ПП под внешней нагрузкой существует интервал напряжений, в котором долговечность полимера определяется скоростью протекания цепной термоокислительной деструкции и слабо зависит от нагрузки [59, 72, 73] (рис. 7, кривая 1). В ингибированном образце цепной процесс окисления подавлен, в результате чего в области малых напряжений его долговечность возрастает более, чем на порядок по сравнению с неингибированным образцом и определяется временем израсходования ингибитора, которое зависит от скорости иницирования (после израсходования ингибитора цепная окислительная деструкция приводит к быстрому разрушению образца).

Как видно из рис. 7 (кривая 2) в интервале напряжений 15—35 МПа долговечность экспоненциально падает с ростом приложенного напряжения, что может свидетельствовать об увеличении скорости иницирования (ниже будет показано, что в указанном интервале напряжений иницирование окисления происходит по реакции (0))². Причины увеличения скорости реакции заключаются, возможно, не в деформации валентных углов в предстартовом состоянии (абсолютные значения приложенных напряжений довольно низки, см. рис. 7), а в том, что в результате происходящей в реакции отрыва атома Н перегибридизации атома углерода из sp^3 - в sp^2 -состояние происходит удлинение фрагмента макромолекулы, что способствует релаксации части напряжения.

Вторая реакция иницирования (реакция разрыва С—С-связи скелета макромолекулы (0')), приводящая к образованию концевых макрорадикалов, протекает только в напряженных полимерах. Скорость ее экспоненциально возрастает с увеличением приложенного напряжения, как это показано в многочисленных работах ленинградской школы Журкова (см., например, [54]).

² Однозначная интерпретация этих результатов затрудняется тем обстоятельством, что окисление под нагрузкой носит ярко выраженный локальный характер (см. ниже); концентрация ингибитора в зоне будущего разрыва может частично восстанавливаться за счет диффузионного «подсоса» из соседних областей, где он расходуется медленнее, причем коэффициент поступательной диффузии антиоксиданта зависит от величины напряжения [117].

6) Продолжение кинетических цепей

Первой реакцией продолжения кинетических цепей является присоединение кислорода к алкильным макрорадикалам (реакция (1)). В полимерах эта реакция протекает в микродиффузионном режиме [74—76], и скорость ее контролируется скоростью микродиффузии кислорода по полимерной матрице. Уменьшение поступательной подвижности газов в ПП, происходящее в результате ориентационной вытяжки (см. рис. 4 и [28]), должно приводить к уменьшению скорости реакции (1) в ориентированном ПП. Как следует из данных работы [77], это действительно наблюдается. Авторы [77] изучали скорость реакции $\dot{R} + NO$ (моделирующей реакцию $\dot{R} + O_2$) в изотропном и ориентированном ПП. На

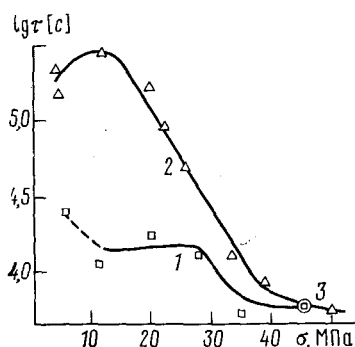


Рис. 7

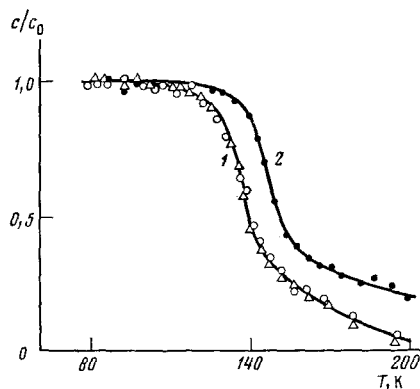


Рис. 8

Рис. 7. Изотермы долговечности ориентированного ПП ($\lambda=7$), в воздухе, неингибированного (1) и ингибированного (2) (ингибитор — ионокс, $[InH]=3 \cdot 10^{-3}$ моль/кг); точка 3 — соответствует долговечности ингибированного образца в вакууме [71]

Рис. 8. Кривые «размораживания» реакции $\dot{R} + NO$ в изотропных образцах ПП (1) и ориентированных с $\lambda=9$ (2) [77]

Рис. 9. Кинетические кривые гибели алкильных радикалов по реакции $\dot{R} + NO$ в ПП (а) и соответствующие им полулогарифмические анаморфозы (б) [77]; обозначения см. рис. 8

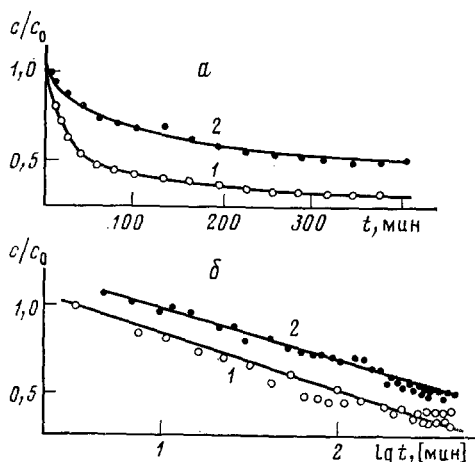


Рис. 9

рис. 8 представлены кривые «размораживания» этой реакции в изотропных и ориентированных ($\lambda=9$) образцах ПП, а на рис. 9 — кинетические кривые гибели радикалов \dot{R} при фиксированной температуре. Видно, что в ориентированном ПП гибель алкильных радикалов происходит медленнее чем в изотропных. Это соответствует сдвигу спектра свободных энергий активации в сторону более высоких значений.

Дополнительное нагружение ориентированных образцов может приводить к изменению коэффициентов диффузии кислорода по отношению к ненагруженным ориентированным образцам и к соответствующему изменению скорости реакции (1); однако, по данным [20, 21], в области обратимых деформаций масштаб этих изменений существенно меньше, чем при переходе полимера из изотропного в ориентированное состояние. Можно ожидать, что в образцах ПП, поддерживаемых в изометрических условиях (с закрепленными концами), т. е. в состоянии упругой

деформации при температуре окисления (130°C), коэффициент диффузии кислорода будет несколько выше, чем в образцах, подвергающихся усадке (при степени вытяжки $\lambda=9$ и 130°C усадка составляет $\sim 20\%$). Однако соответствующих экспериментальных данных в литературе не имеется.

В работе [74] изучали изменения коэффициента поступательной диффузии громоздкого стабильного нитроксильного радикала (4-метил-2-спиро - циклогексил-2,3,3,4-тетрагидрофурано-1,2,3,4-тетрагидрохинолиназотокиси) при одноосном нагружении ориентированного ПП ($\lambda=6$) при 120°C . Было обнаружено, что в определенном интервале напряжений коэффициент диффузии радикала возрастает с ростом напряжения, а затем резко падает, причем различия между наблюдавшимися в работе максимальным и минимальным значениями коэффициента диффузии радикала составляло примерно один порядок. Мы уже упоминали, что влияние деформации полимера на коэффициент диффузии низкомолекулярных веществ тем сильнее, чем больше размер молекулы диффузата. Величина D экспоненциально падает с увеличением V^* , где V^* — произведение поперечного сечения молекулы диффузанта на длину скачка в модели активированной диффузии [20]. Естественно, что для диффузии кислорода зависимость коэффициента диффузии от нагрузки существенно слабее (например, ориентационная вытяжка ПП до $\lambda=7$ приводит к уменьшению коэффициента поступательной диффузии наибольшего нитроксильного радикала 2,2,6-тетраметилпиперидиноксила в ~ 100 раз при комнатной температуре [29]), а коэффициент диффузии азота падает при этом всего в несколько раз [28].

Таким образом, можно полагать, что влияние внешнего нагружения на коэффициент диффузии кислорода в ориентированных образцах (и, следовательно, на скорость реакции (1)) невелико. Можно ожидать, что в условиях пластического деформирования скорость реакции (1) будет возрастать (известно, например, что в отсутствие механического воздействия при 77 K алкильные радикалы в атмосфере кислорода не переходят в перекисные; в то же время при вибропомоле различных полимеров при 77 K в атмосфере кислорода образуются перекисные радикалы, что связано, очевидно, с принудительным ускорением диффузии кислорода по образцу [78]).

При достаточно высоких давлениях кислорода скорость реакции (1) влияет на кинетику окисления полиолефинов лишь косвенным образом (см. ниже), потому что лимитирующей стадией продолжения кинетических цепей окисления является реакция (2).

В полиолефинах реакция (2) может протекать внутри- и межмолекулярно. В ПЭ и его низкомолекулярных аналогах основным путем реакции (2) является, по-видимому, межмолекулярный. Действительно, по данным [79], константа скорости отрыва атома Н от макромолекулы ПЭ в растворе (акцептор — кумилперекисный радикал) при 115°C составляет $0,12\text{ л/моль}\cdot\text{с}$, что соответствует времени жизни перекисного радикала в ПЭ относительно реакции межмолекулярной передачи цепи $\sim 2,5\cdot 10^{-2}\text{ с}$ (с учетом того, что активность вторичного перекисного радикала в ПЭ в ~ 3 раза выше активности третичного кумилперекисного, а концентрация реакционноспособных связей $\text{C}-\text{H}$ в блочном ПЭ равна 142 моль/кг [80]. Эта оценка для «идеальной» межмолекулярной реакции (2) сделана без учета специфики протекания реакции в твердой фазе, где константа может оказаться существенно ниже).

Время жизни перекисного радикала ПЭ относительно внутримолекулярной реакции радикального замещения можно оценить из данных работы [81], авторы которой изучали реакцию перехода $\text{RO}_2^{\cdot}\rightarrow\text{R}^{\cdot}$ в комплексах ПЭ — мочевины, где она протекает строго внутримолекулярно. Экстраполяция данных [81] к 115°C дает значение времени жизни перекисного радикала ПЭ относительно «идеальной» внутримолекулярной реакции (2), равное $\sim 3\cdot 10^2\text{ с}$, что почти на четыре порядка выше времени жизни относительно межмолекулярной реакции. Такие различия обусловлены, по-видимому, низкой вероятностью образования активиро-

ванного комплекса оптимальной линейной структуры на участке цепи с конформацией *транс*-зигзага в комплексах ПЭ — мочевины. Рассмотрение возможности реакции (2) на модели *транс*-зигзага ПЭ показывает, что образование линейного активированного комплекса требует искажения *транс*-зигзага вследствие изменения углов внутреннего вращения или искажения валентных углов. Вероятно, именно этим фактором определяется высокая энергия активации внутримолекулярной реакции (2) в комплексе ПЭ — мочевины (24,6 ккал/моль [81]), в то время как в *n*-декане энергия активации отрыва атома Н кумилперекисным радикалом равна 17,5 ккал/моль [80].

О преимущественно межмолекулярном протекании реакции (2) в ПЭ свидетельствует также большая доля образующейся при окислении одиночной (не связанной водородными связями) гидроперекиси: в то время как в замещенных поли- α -олефинах (ПП, поли-4-метилпентене-1-П-4-МП-1) при окислении образуется в основном связанная гидроперекись, в ПЭ концентрация одиночной гидроперекиси превышает концентрацию связанной [82].

Необходимое условие межмолекулярной передачи кинетических цепей — молекулярная подвижность, обеспечивающая встречу перекисного макрорадикала с соседней макромолекулой. Как было показано в разделах II.3 и II.4, ориентационная вытяжка приводит к снижению сегментальной подвижности макромолекул в аморфной фазе, что может повлиять на скорость реакции (2). Действительно, согласно данным [82], при радиационном окислении ПЭ при комнатной температуре параметр $k_2/k_6^{1/2}$ в ориентированном ПЭ оказывается в $\sim 1,5$ раза ниже, чем в изотропном; это связано, очевидно, с уменьшением k_2 , поскольку гибель радикалов также управляется молекулярной динамикой, и в ориентированном ПЭ величина k_6 должна быть ниже, чем в изотропном (см. далее).

В отличие от ПЭ, в замещенных поли- α -олефинах и их низкомолекулярных аналогах реакция (2) протекает преимущественно внутримолекулярно [11, 83—85]. Рассмотрение вероятности внутримолекулярной реакции (2) на модели макромолекулы ПП показало [55], что реакция практически невозможна, если радикал локализован на участке макромолекулы, имеющем вытянутую TGT-конформацию (такую же, как в кристаллитах ПП): в этом случае перекисный радикал экранирован от соседних третичных С—Н-связей той же макромолекулы. Протекание реакции (2) становится стерически возможным только при условии $TGT \rightarrow TGG$ -эволюции реакционного центра.

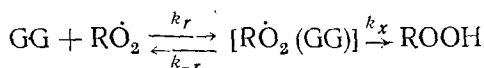
Образование необходимой для реакции конформации можно формально рассматривать как «встречу» радикала, находящегося в TGT-конформации, с G-конформером, «диффундирующим» по макромолекуле. Реально этот диффузионный процесс является согласованным пере-

ходом типа $TGTGTGT \xrightleftharpoons[k_{-r}]{k_r} TGGTG GT$. Кооперативность перехода обус-

ловлена тем, что конформации TT и GGG в ПП являются запрещенными (первая — вследствие «перекрывания» метильных групп, вторая — эффекта исключенного объема). Следует обратить внимание на то, что число G-конформеров в правой части приведенной схемы превышает их число в левой части, т. е. такого рода конформационные переходы требуют наличия «лишних» G-конформеров в макромолекуле (по сравнению с их числом в полностью вытянутой спиральной последовательности TGT). Число *гош*-конформеров на участке макромолекулы определяется соотношением его контурной длины с расстоянием между его концами, и для каждой макромолекулы в аморфной фазе аморфно-кристаллического полимера задается «генетически» в момент кристаллизации или ориентационной вытяжки.

Формально реакцию (2) можно рассмотреть с тех же позиций, которые были предложены в [86, 87] для кинетического описания бимолекулярных реакций в твердой фазе. Реакция (2) описывается как ре-

акция в «паре» радикал — GG-конформер:



Считая $k_r \approx k_{-r}$, получим в квазистационарном приближении для скорости реакции (2):

$$\dot{w}_2 = \frac{k_x k_r}{k_x + k_r} [\text{GG}] [\dot{\text{R}}\text{O}_2] \equiv k_{\text{эфф}} [\text{GG}] [\dot{\text{R}}\text{O}_2]$$

Если лимитирующей стадией является «встреча» GG-конформера с радикалом, то $k_{\text{эфф}} \approx k_r$; если лимитирует реакция в паре (т. е. не каждое столкновение радикала с GG-конформером приводит к реакции), то $k_{\text{эфф}} \approx k_x$; в промежуточном случае k_r и k_x складываются по закону кинетических сопротивлений.

В любом случае скорость внутримолекулярной реакции (2) пропорциональна концентрации GG-конформеров в макромолекуле. В аморфной фазе аморфно-кристаллических полимеров всегда имеется распределение участков макромолекул по контурной длине, и следовательно, распределение по концентрациям GG-конформеров³. Поэтому при окислении аморфно-кристаллических полимеров должно наблюдаться распределение по константам k_2 , а определяемые из брутто-кинетики окисления значения констант k_2 [89, 90] (так же, впрочем, как и констант k_1 и k_6) являются эффективными средними величинами для данного распределения.

Наименьшее значение константы k_2 следует ожидать в кристаллической фазе ПП, где нереакционноспособная конформация TGT преобладает и составляет «элементарное звено» спирали, а характеристическое время реакции является, вероятно, временем ожидания образования дефекта спирали в месте локализации радикала. В работе [91] была изучена реакция (2) в кристаллической фазе ПП в интервале 270—300 К; оценка эффективного значения $k_2^{\text{эфф}}$ по данным этой работы дает величину $\sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, что примерно на три порядка ниже значения $k_{\text{эфф}}$ в аморфной фазе ПП [89, 90]. Такие различия в скоростях реакции (2) в кристаллической и аморфной фазах ПП являются, по-видимому, результатом «конформационного ингибирования» реакции в кристаллической фазе [61]. О наличии распределения по константам k_2 в ПП свидетельствуют данные работы [92], в которой была изучена кинетика гибели в вакууме перекисных радикалов ПП, полученных путем γ -радиоллиза при -78°C и при комнатной температуре. Авторы [91] аппроксимировали полученные кинетические кривые набором из трех (облучение при -78°C) или двух (облучение при комнатной температуре) экспонент. Обработка данных работы [92] в координатах $c/c_0 - \lg \tau$ дает прямые линии, что может свидетельствовать в пользу наличия функции распределения реагирующих частиц по константам k_2 ; наименьшее значение константы k_2 по порядку величины согласуется со значением, определенным в работе [91] для кристаллической фазы ПП.

При ориентационной вытяжке полимеров и их дополнительном нагружении происходит перераспределение конформеров (уменьшение доли пар GG и возрастание доли пар TG) и уменьшение общей концентрации свернутых конформеров (см. ниже). Как следовало ожидать, в результате этого происходит уменьшение среднего эффективного значения константы k_2 [89] (в 3—4 раза в ориентированном ПП по сравнению с изотропным). Хотя абсолютные значения изменения эффективной константы k_2 в ориентированном ПП невелики, сдвиг распределения в сторону меньших значений констант для вытянутых цепей, обогащен-

³ Попытки установить характер распределения участков макромолекул по длинам предприняты в [88]. Были построены гистограммы концентраций свободных радикалов, образующихся при ступенчатом деформировании волокон ПА-6. К сожалению, полученные результаты не однозначны, потому что пока не ясно, есть ли прямая корреляция между концентрацией регистрируемых свободных радикалов и концентрацией разорванных макромолекул.

ных нереакционноспособными TGT-конформерами, играет решающую роль для такой важнейшей характеристики материала как прочность и ее изменения в процессе окислительной деструкции.

в) Реакция (2) и изменение прочностных характеристик ПП
в процессе окисления

Прочностные свойства аморфно-кристаллических полимеров определяются «хвостом» распределения участков макромолекул в аморфной фазе по длинам, который соответствует наиболее коротким и потому наиболее вытянутым цепям, включающим наименьшее количество свернутых *gois*-конформеров. Согласно [88] в волокнах ПА-6 доля полностью вытянутых макромолекул, ответственных за модуль упругости и прочностные свойства образца, составляет 1,1%, а 98,6% составляют цепи в невытянутом состоянии (по поводу этих результатов см. сноску³). Чем выше степень вытяжки, тем большую долю составляет короткоцепной «хвост» распределения, тем больше полностью вытянутых макромолекул и выше исходная прочность ПП [58]. Из изложенного следует, что вероятность протекания внутримолекулярной реакции (2) на таких макромолекулах должна быть наименьшей; в результате протекания реакции (2) в полиолефинах образуются гидроперекисные группы, термический распад которых обычно сопровождается деструкцией макромолекул и служит основным источником уменьшения молекулярной массы при автоокислении [93, 94]. Если реакция (2) протекает внутримолекулярно, образуется гидроперекисный блок. Согласно [94], вероятность деструкции макромолекулы при распаде гидроперекиси растёт с увеличением длины блока:

$$\rho_d = 1 - (1 - \rho_1)^{v_{\text{бл}}}$$

Здесь ρ_1 — вероятность распада одной гидроперекисной группы без деструкции макромолекулы, $v_{\text{бл}}$ — длина блока.

Наличие вытянутых конформеров препятствует внутримолекулярному продолжению кинетических цепей окисления; чем более вытянута цепь, тем меньше в ней GG-конформеров и ниже вероятность протекания внутримолекулярной реакции (2). Поэтому на вытянутых макромолекулах можно ожидать образования коротких гидроперекисных блоков или изолированных гидроперекисных групп (за счет межмолекулярной реакции (2), константа скорости которой, как было показано на примере низкомолекулярных аналогов ПП, даже в жидкой фазе существенно ниже, чем внутримолекулярная константа k_2 [11]; тем более медленно должна протекать межмолекулярная реакция в твердом полимере, где ее скорость ограничена скоростью встреч реагентов, один из которых — напряженная полимерная цепь, и помимо диффузионных, для реакции имеются также стерические затруднения [13].

Распад изолированных гидроперекисных групп протекает в несколько раз медленнее, чем распад блочных [84]. Следовательно, на вытянутых макромолекулах замедляется как образование, так и распад гидроперекисных групп. Это должно приводить к резкому падению скорости окислительной деструкции вытянутых макромолекул по сравнению с деструкцией свернутых. Поскольку именно вытянутые макромолекулы ответственны за прочностные свойства полимера, при одинаковой глубине окисления следует ожидать меньшего падения прочности в образцах, имеющих большую концентрацию вытянутых макромолекул, т. е. в более высокоориентированных. В работе [55] показано, что это действительно имеет место (рис. 10).

Формально аморфную фазу ориентированного ПП можно разбить на две неравные части: в большей части, обогащенной свернутыми конформациями («мягкой») протекает быстрое внутримолекулярное продолжение кинетических цепей, приводящее к образованию гидроперекисных блоков, и развиваются деструкционные процессы (эта часть полимера ответственна за брутто-кинетику поглощения кислорода), а в меньшей («жесткой») части, обогащенной вытянутыми конформациями,

внутримолекулярное продолжение кинетических цепей заторможено, их окислительная деструкция протекает гораздо медленнее; поглощение кислорода этими макромолекулами не вносит заметного вклада в брутто-кинетику окисления, но именно они ответственны за сохранение прочностных свойств окисляющихся образцов. Сохранение недеструктированных вытянутых макромолекул даже при глубоких степенях окисления ориентированного ПП подтверждается в экспериментах по измерению повторной долговечности неотожженных и отожженных образцов ПП [61] (см. ниже).

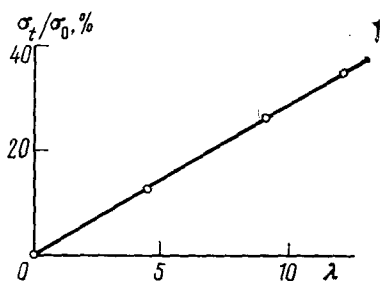


Рис. 10

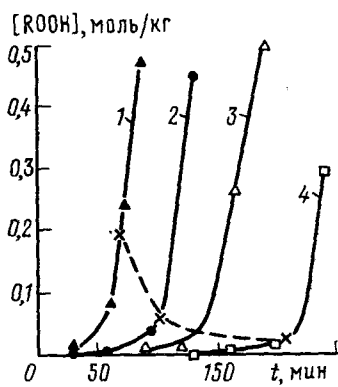


Рис. 11

Рис. 10. Зависимость относительной прочности ПП от степени вытяжки при поглощении O_2 в концентрации 0,5 моль/кг [55]

Рис. 11. Кинетические кривые накопления гидроперекиси при автоокислении ПП с различной степенью вытяжки ($130^\circ C$, $p_{O_2} = 600$ мм рт. ст.) [27]; пунктиром соединены точки, соответствующие поглощению кислорода в концентрации 0,5 моль/кг; $\lambda = 0$ (1); 4,5 (2), 7 (3) и 9 (4)

Таким образом, механическое напряжение, приводящее к уменьшению диффузионной подвижности полимерной матрицы и изменяющее конформационный набор макромолекул в пользу вытянутых изомеров, вызывает уменьшение эффективных скоростей обеих реакций продолжения кинетических цепей окисления (1) и (2).

г) Разветвление кинетических цепей

Вырожденное разветвление кинетических цепей в полиолефинах протекает в результате термического распада гидроперекисных групп на радикалы. Поскольку в этой реакции распадаются боковые группы, механическое напряжение не должно существенно влиять на константу скорости распада. Тем не менее, скорость вырожденного разветвления кинетических цепей в ориентированном ПП оказалась существенно ниже, чем в изотропном [57, 95]. Связано это с уменьшением выхода разветвляющего агента — гидроперекиси (в расчете на моль поглощенного кислорода).

На рис. 11 приведены кинетические кривые накопления гидроперекиси при автоокислении образцов ПП с различной степенью ориентационной вытяжки. Видно, что одному и тому же количеству поглощенного кислорода в образцах с возрастающей степенью вытяжки соответствует уменьшающаяся концентрация накопленной гидроперекиси. В [57] было показано, что это не связано с ростом скорости термического распада гидроперекиси в ориентированных образцах. Наблюдаемый эффект обусловлен индуцированным распадом гидроперекисной группы под действием находящегося в ней в β -положении алькильного макрорадикала — изомеризацией β -гидропероксиалкильного радикала (см. схему, стр. 1588, последовательность реакций (2)). С реакцией изомеризации конкурирует присоединение кислорода к алкильному макрорадикалу, в результате чего образуется «устойчивая» гидроперекисная группа.

В рамках этого механизма выход гидроперекиси на моль поглощенного кислорода (α) определяется следующим выражением:

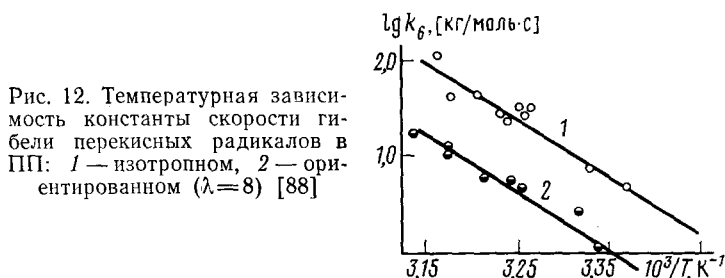
$$\alpha = k_1[\text{O}_2]/(k_1[\text{O}_2] + k_5)$$

т. е. зависит от скорости реакции (1). Таким образом и проявляется уменьшение скорости реакции (1) в результате ориентационной вытяжки ПП: реакция индуцированного распада гидроперекиси начинает успешно конкурировать с присоединением кислорода к алкильному макрорадикалу, что приводит к уменьшению параметра α . В этом случае в реакции продолжения кинетических цепей (2) преимущественно образуются не разветвляющий агент — гидроперекись и алкильный макрорадикал, а спиртовая гидроксильная группа и алкоксильный макрорадикал. Правильность предложенной интерпретации подтверждается существованием зависимости α от давления кислорода при окислении [96—98].

Уменьшение выхода гидроперекиси на моль поглощенного кислорода в ориентированных образцах ПП должно приводить к росту периода индукции автоокисления, что и наблюдается экспериментально [58] (см. ниже).

д) Обрыв кинетических цепей

В твердых полимерах скорость гибели макрорадикалов лимитируется скоростью их встреч и чувствительна к интенсивности молекулярных движений [8]. Для объяснения экспериментально наблюдаемых высоких скоростей гибели макрорадикалов в твердых полимерах, зависимости скоростей гибели от молекулярной подвижности системы, аномально высоких энергий активации гибели и компенсационного эффекта предложено несколько моделей, критически рассмотренных в [8].



В аморфной фазе изотропного ПП даже при комнатной температуре скорость гибели перекисных радикалов ($k_6 \sim 10$ л/моль·с) [88, 99] на 2—3 порядка превышает наблюдаемую в кристаллической фазе ПП [100] (константа k_6 , безусловно, является эффективной величиной; энергия активации $E_6^{пп} = 28,5$ ккал/моль). Ориентационная вытяжка, приводящая к уменьшению средней сегментальной подвижности в аморфной фазе полимеров, вызывает уменьшение скорости гибели радикалов [89, 101, 102]. Данные для ПП, полученные в работе [89], приведены на рис. 12. Они соответствуют гибели радикалов в упруго-деформированном энтропийно-напряженном ПП. Совсем иную зависимость скорости гибели радикалов от напряжения следует ожидать в том случае, когда полимер испытывает пластические деформации: принудительное перемещение макромолекул под действием механических напряжений приводит к возрастанию скорости встреч макрорадикалов и скорости их гибели [103—105]. Гибель радикалов в кристаллической фазе волокон ПЭ и ПП в момент деформации кристаллитов⁴ наблюдали в [104] (рис. 13).

Аналогичный эффект был изучен в [105]. Было показано, что реакцию гибели перекисных радикалов ПС (которая при температуре ниже $T_{ст}$ протекает с кинетической остановкой) можно возобновить, если по-

⁴ Скорее всего, это связано с образованием и миграцией дефектов кристаллической структуры в момент деформации образца.

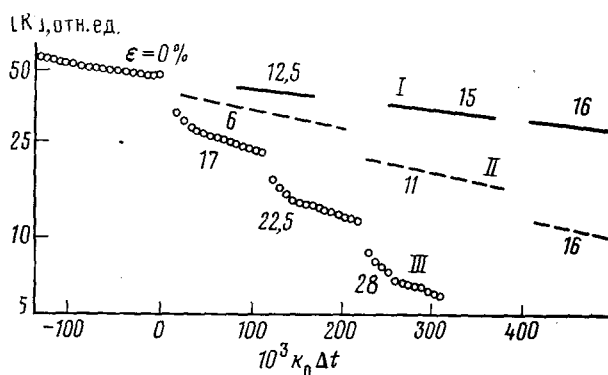


Рис. 13. Влияние степени деформации полимеров ϵ на гибель радикалов в облученных и термообработанных волокнах ПА-6, (I), ПП (II) и ПЭ (III); по оси абсцисс — приведенное время, κ_0 — константа скорости гибели радикалов при нулевом значении деформации, Δt — время от начала деформирования [14, с. 240]

лимер подвергнуть кратковременной пластической деформации при 77 К: перемещения макрорадикалов и макромолекул изменяют локальное окружение макрорадикалов и восстанавливают первоначальное распределение радикалов по реакционной способности. Таким образом, пластическая деформация полимера должна способствовать увеличению скорости гибели макрорадикалов. В ПП этот эффект может быть усилен еще и тем, что, как будет показано ниже, в области пластических деформаций инициирование кинетических цепей протекает преимущественно по реакции (0) с образованием концевых макрорадикалов, более подвижных и реакционноспособных, чем серединные.

Результаты рассмотрения влияния растягивающих напряжений на отдельные стадии цепного окисления показывают, что и в области упругих, и в области пластических деформаций напряжения ускоряют реакции инициирования ((0) и (0')) и тормозят реакцию (2) продолжения кинетических цепей, в то время как реакция (1) и реакция обрыва кинетических цепей (6) тормозятся в области упругих и ускоряются в области пластических деформаций; реакция вырожденного разветвления кинетических цепей (3) тормозится в области упругих деформаций.

Влияние растягивающих напряжений на скорость брутто-окисления зависит от роли, которую играет каждая из указанных стадий в суммарном цепном процессе.

2. Влияние растягивающих механических напряжений на брутто-скорость реакции окисления полиолефинов

Рассмотрим вначале эффекты ориентационной вытяжки в кинетике окисления полиолефинов, а затем — эффекты внешнего нагружения ориентированных образцов и в связи с этим — проблему долговечности и механизма разрушения полиолефинов при совместном воздействии механических напряжений и окислительной среды.

а) Эффекты ориентационной вытяжки в брутто-кинетике окисления полиолефинов

Этот вопрос был подробно изучен в серии работ [27, 55—58, 60, 82, 89, 95, 98, 106] и критически рассмотрен в обзоре [26]. Здесь мы очень кратко остановимся на основных результатах. На рис. 14 приведены кинетические кривые поглощения кислорода при автоокислении неотожженных и отоженных пленок ПП с различной степенью вытяжки и их линейные анаморфозы. В табл. 3 кинетические параметры процесса автоокисления сопоставлены со структурно-механическими параметрами ориентированных образцов. Кинетика окисления ориентированного ПП характеризуется следующими основными признаками:

Связь между структурно-механическими параметрами ориентированных образцов ПП и кинетическими параметрами их автоокисления (130°C $p_{\text{O}_2} = 600$ мм рт. ст.) [58]

λ	$10^{10} \tau_{\text{корр}}, \text{с}$	$\alpha_{\text{кр}}, \%$	$\sigma, \text{МПа}$	$E, \text{МПа}$	$\tau_{\text{инд}}, \text{мин}$	$10^{10} b, (\text{моль/кг})^{1/2} \cdot \text{с}^{-1}$	$10^4 \omega_{\text{макс}}, \text{моль/кг} \cdot \text{с}$
0	5,4/5,4	58/70	0	2	40/30	2,8/2,1	6,9/4,9
4,5	5,7/5,4	66/74	13	40	75/30	2,4/—	6,2/4,5
9,0	7,9/5,4	64/76	86	290	140/35	2,1/—	6,2/4,5
12,0	9,3/5,4	65/71	215	660	170/40	1,9/—	6,2/5,0

Примечания. В числителе приведены значения неотожженных, в знаменателе — для отоженных образцов. Обозначения: $\tau_{\text{корр}}$ — время корреляции вращательного движения радикала-зонда (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида) при 60°C ; $\alpha_{\text{кр}}$ — степень кристалличности; σ — напряжение при ориентационной вытяжке; E — условная жесткость, $E = (2\lambda + 1) d\sigma/d\lambda$; $\tau_{\text{инд}}$ — индукционный период автоокисления; t — угол наклона линейной анаморфозы кинетической кривой поглощения кислорода рис. 14, в; $\omega_{\text{макс}}$ — максимальная скорость поглощения кислорода.

- 1) для неотожженных образцов индукционный период окисления ПП экспоненциально возрастает с ростом степени вытяжки (рис. 14, а) (аналогичную зависимость наблюдали для волокон полиамида [107]);
- 2) различия в начальных скоростях окисления (отражающиеся в росте

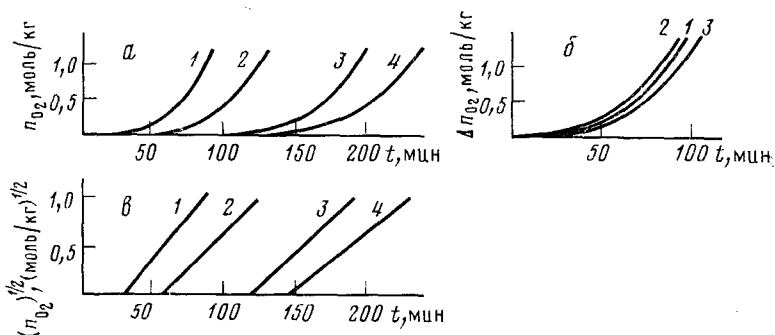


Рис. 14. Кинетические кривые поглощения кислорода при автоокислении ПП; а — неотожженные образцы, б — отоженные образцы, в — линейные анаморфозы кинетических кривых; $\lambda = 0$ (1), 4,5 (2), 9 (3) и 12 (4) (130°C , $p_{\text{O}_2} = 600$ мм рт. ст.) [58]

индукционного периода со степенью ориентации) сохраняются на автокаталитическом участке кинетических кривых: углы наклона линейных анаморфоз уменьшаются с ростом степени вытяжки (рис. 14, в); 3) максимальные скорости окисления не зависят от степени вытяжки; 4) начиная с определенной длительности окисления кинетические кривые поглощения кислорода хорошо аппроксимируются параболлами, линейные анаморфозы кинетических кривых не идут в начало координат (промежуток времени t_0 , полученный путем экстраполяции линейных анаморфоз (рис. 14, в) на ось абсцисс, было предложено называть истинным периодом индукции неингибированного окисления ПП [106]); в течение времени t_0 окисление полимера развивается с очень низкой скоростью; 5) отжиг приводит к сглаживанию различий между ориентированными и изотропными образцами.

На основании приведенных данных сделаны следующие основные выводы.

1. Уменьшение начальной скорости окисления (рост индукционного периода) в результате ориентационной вытяжки не связано с изменением степени кристалличности, как это обычно полагают (см., например, [108]): при отжиге степень кристалличности заметно возрастает (от 64 до 76%), а период индукции окисления, наоборот, уменьшается).

2. Изменения кинетики окисления обусловлены наличием напряженных вытянутых макромолекул в аморфной фазе: отжиг, приводящий к релаксации внутренних напряжений и восстановлению компактных конформаций макромолекул [58, 109], снимает различия между ориентированными и изотропными образцами. К такому же результату приводит и химическая релаксация внутренних напряжений, связанная с разрывом вытянутых макромолекул в самом процессе окисления (этим объясняется равенство максимальных скоростей окисления для образцов с различной степенью вытяжки).

Таким образом, основной эффект ориентационной вытяжки в кинетике окисления ПП — существенное увеличение индукционного периода автоокисления. Аналогичное явление наблюдается при окислении ориентированного поли-4-метилпентена-1 [110]. При автоокислении ПЭ при 130°С различий в кинетике поглощения кислорода изотропными и ориентированными образцами обнаружено не было [82], что естественно, поскольку при этой температуре в ПЭ интенсивно протекают релаксационные процессы.

Приведенные в предыдущем разделе данные по изменению кинетических параметров отдельных стадий цепного окисления в напряженном ПП показывают, что при ориентации ПП эффективные константы скоростей продолжения и обрыва кинетических цепей k_2 и k_6 уменьшаются таким образом, что параметр $k_2/k_6^{1/2}$, определяющий скорость развившейся реакции окисления, уменьшается незначительно (в $\sim 1,5$ раза в образце с $\lambda=4, 5$, полученном вытяжкой предварительно окисленного изотропного образца). Изменения начальной скорости реакции существенно превышают изменения параметров $k_2/k_6^{1/2}$ (например, для образца с $\lambda=12$ индукционный период окисления возрастает более чем в четыре раза по сравнению с изотропным образцом, см. табл. 3).

Причины изменения индукционного периода окисления при ориентационной вытяжке ПП были рассмотрены в работе [95, 106]. Но прежде чем перейти к их обсуждению необходимо коротко остановиться на вопросе о том, почему вообще возникает индукционный период при неингибированном окислении ПП и П-4-МП-1 или, иными словами, почему кинетические закономерности начальной стадии окисления отличаются от закономерностей развившейся реакции.

Получение кинетической информации о процессе, протекающем в течение периода индукции, представляет большие экспериментальные трудности, поскольку скорости и глубины окисления при этом очень малы. Отсутствие необходимой кинетической информации не позволяет в настоящее время однозначно ответить на поставленный вопрос. В [106] показано, что кинетические закономерности, характерные для реакций с вырожденным разветвлением и квадратичным обрывом кинетических цепей, устанавливаются лишь после накопления в образцах определенной концентрации гидроперекиси ($2 \cdot 10^{-2}$ моль/кг аморфной фазы, 80°С, 760 мм рт. ст. O_2), примерно одинаковой для изотропных и ориентированных образцов (рис. 15). Было высказано предположение [106], что при более низких концентрациях гидроперекиси в ПП обладает низкой иницирующей способностью и не служит основным источником радикалов; реакция иницирования протекает путем прямого взаимодействия кислорода с макромолекулами (реакция (0)).

Подтверждением изложенных представлений могут служить полученные недавно результаты изучения кинетики автоокисления ПП при повышенных давлениях кислорода [111]: оказалось, что период индукции падает с ростом давления кислорода во всем изученном интервале давлений (от 0,02 до 4,24 МПа), в то время как максимальная скорость накопления карбонильных групп практически перестает зависеть от давления кислорода уже при $p_{O_2} \sim 0,45$ МПа. Энергия активации индукционного периода в интервале 60—90°С оказалась равной 24 ккал/моль. Низкая иницирующая способность гидроперекиси, образующейся в начальной стадии реакции окисления, может быть, связана с тем, что рас-

Рис. 15. Зависимости скорости поглощения кислорода от концентрации гидроперекиси для изотропной (1) и ориентированной ($\lambda=9$) (2) пленок ПП (80°C , $p_{\text{O}_2}=760$ мм рт. ст.) [107]

Рис. 16. Изотермы долговечности (а) и зависимость скорости установившейся ползучести от напряжения (б) при 130° и $\lambda=5$ (1, 1'), 7 (2, 2'—2''') в кислороде (1', 2'', 2''') и в вакууме (1, 2, 2'); неотожженные (1, 1', 2, 2') и отожженные (2', 2''') [73]

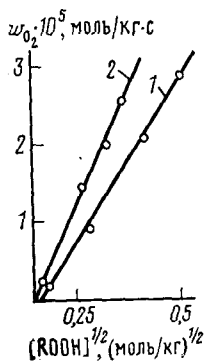


Рис. 15

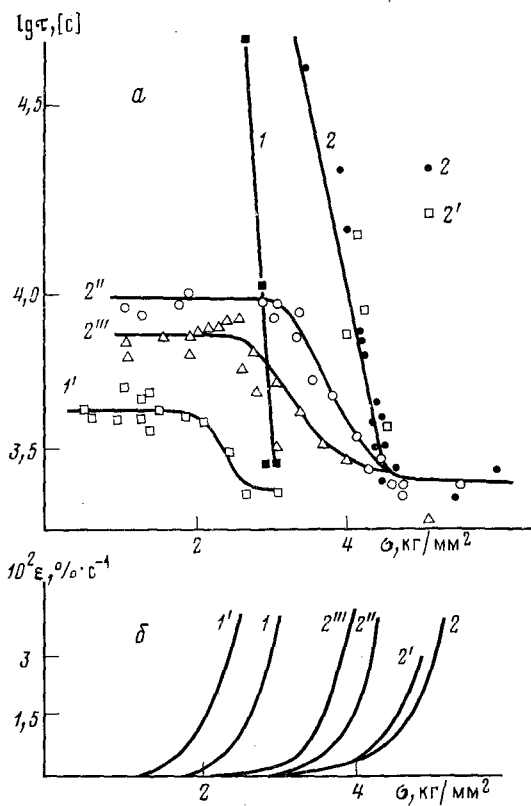


Рис. 16

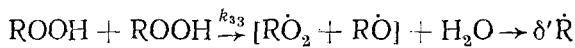
пад ее протекает либо как мономолекулярная реакция



(энергия активации 35 ккал/моль, низкие значения k_3) либо по реакции



в которой образуются быстро рекомбинирующие алкильный и алкоксильный макрорадикалы (мал выход радикалов из клетки, низкие значения δ). При более высоких концентрациях распад гидроперекиси происходит, по-видимому, в межмолекулярных парах, связанных водородной связью:



Этой реакции соответствует максимальная скорость иницирования [86]. Увеличение константы скорости иницирования примерно на порядок с ростом концентрации гидроперекиси наблюдается и в жидкой фазе: в начальной стадии окисления *n*-декана, при распаде *трет*-бутилгидроперекиси [112].

Альтернативное предположение о причинах наличия индукционного периода при неингибированном окислении ПП было сделано в [113]. Авторы работ [114, 115] с помощью метода ЭПР показали, что скорость гибели перекисных радикалов снижается в предварительно окисленном ПП при увеличении концентрации гидроперекиси: при комнатной температуре значение k_6 падает от 170 до 5,2 кг/моль·с при увеличении концентрации гидроперекиси от $2,5 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ моль/кг, причем после накопления гидроперекиси до концентрации $4 \cdot 10^{-2}$ моль/кг величина k_6 изменяется слабо. Если предположить, что константа k_2 остается постоянной по ходу окисления, то изменения k_6 приведут к росту параметра $k_2/k_6^{1/2}$ с глубиной окисления.

В принципе этим может объясняться различие кинетических закономерностей начальной стадии и развившейся реакции. Однако период индукции окисления ПП наблюдается и при высоких температурах (130°C и выше), когда значения k_0 даже в окисленном полимере близки к «химической» константе скорости гибели третичных радикалов в жидкой фазе, и трудно ожидать более высоких значений k_0 в начальной стадии. Поэтому более вероятной представляется нам гипотеза о низкой иницирующей способности гидроперекиси, образующейся на начальной стадии окисления. Так или иначе, установление кинетических закономерностей, свойственных развившейся реакции, связано с накоплением в образцах гидроперекиси до определенной концентрации, практически одинаковой для изотропных и ориентированных образцов (рис. 15).

В разделе III.1. было показано, что скорость образования гидроперекиси падает при ориентации ПП вследствие уменьшения выхода гидроперекиси на моль поглощенного кислорода. Это обстоятельство, по-видимому, и является основной причиной увеличения периода индукции окисления ПП при ориентационной вытяжке [95, 106]. В свою очередь уменьшение выхода гидроперекиси происходит вследствие структурно-физических изменений, возникающих при ориентационной вытяжке, и связано с уменьшением скорости микродиффузии кислорода по полимеру. В результате этого возрастает скорость индуцированного распада гидроперекиси, протекающего без разветвления кинетических цепей. Подчеркнем еще раз, что окисление энтропийно-напряженных образцов происходит медленнее, чем окисление ненапряженных. Релаксация напряжений и восстановление компактных конформаций макромолекул в аморфной фазе ориентированных образцов приводит к сглаживанию структурно-физических различий между изотропными и ориентированными образцами и к возрастанию скорости окисления последних (см. табл. 3). Это имеет важные и интересные следствия для кинетики окисления и долговечности образцов, находящихся под внешней растягивающей нагрузкой.

б) Кинетика окисления, долговечность и механизм разрушения полиолефинов под внешней растягивающей нагрузкой

Механическое нагружение изменяет структуру и молекулярно-динамические свойства полимерных матриц (см. гл. II); поэтому естественно ожидать, что кинетика окисления полимеров под внешней нагрузкой будет отличаться от кинетики окисления ненагруженных образцов. Серия работ, посвященных исследованию этого вопроса, была проведена на ориентированном ПП [59, 72—73, 116—117]. Образцы выдерживали под различными нагрузками до разрушения в условиях интенсивной термоокислительной деструкции и сопоставляли долговечность полимера с концентрацией и распределением продуктов окисления в разрушенных образцах. Было показано, что при окислении ПП под внешней растягивающей нагрузкой существует интервал напряжений, в котором долговечность полимера слабо зависит от нагрузки [59], может даже расти с ее увеличением [117], но при этом оказывается на много порядков ниже долговечности в вакууме, т. е. определяется целиком скоростью процессов термоокислительной деструкции [71—73]. В качестве иллюстрации на рис. 16 приведены (по данным [73]) изотермы долговечности (а) и кривые зависимости скорости установившейся ползучести от напряжения (б) в кислороде и в вакууме для различных образцов ПП. Изотермы долговечности условно можно разбить на три участка: на I участке долговечность определяется скоростью цепной термоокислительной деструкции, на II — суммой скоростей механоиницированной и окислительной деструкции, на III — только скоростью механодеструкции несущих нагрузку макромолекул (которая в некотором интервале уменьшается с ростом напряжения вследствие протекания процессов ориентационного упрочнения полимера). В соответствии с этим долговечность на I участке существенно возрастает при введении ингибиторов [60, 71], а на III — не изменяется (см. рис. 7).

Принципиально важные новые результаты получены в [60, 116] при изучении концентрации и распределения продуктов окисления в окислявшихся под внешней нагрузкой образцах ПП. Было исследовано более 100 образцов, различавшихся степенью вытяжки, исходной структурой (неотожженные и отожженные) и величиной внешнего напряжения ($\sigma=5-70$ МПа). В указанных работах распределение продуктов окисления по пленке определяли, проводя сканирование образца пучком ИК-света, сфокусированным на площадь 1 мм^2 . Приведем основные результаты.

1. С ростом приложенного напряжения при переходе от упругих деформаций к деформациям ползучести происходит изменение концентрации и состава продуктов окисления в зоне разрыва образцов, свидетельствующее об изменении механизма инициирования: инициирование по реакции (0) постепенно сменяется инициированием по реакции (0'). Это сопровождается уменьшением длины кинетических цепей окисления, и при достаточно высоких напряжениях реакция окисления переходит из цепного в нецепной режим. На рис. 17 приведены (по данным [60, 116])

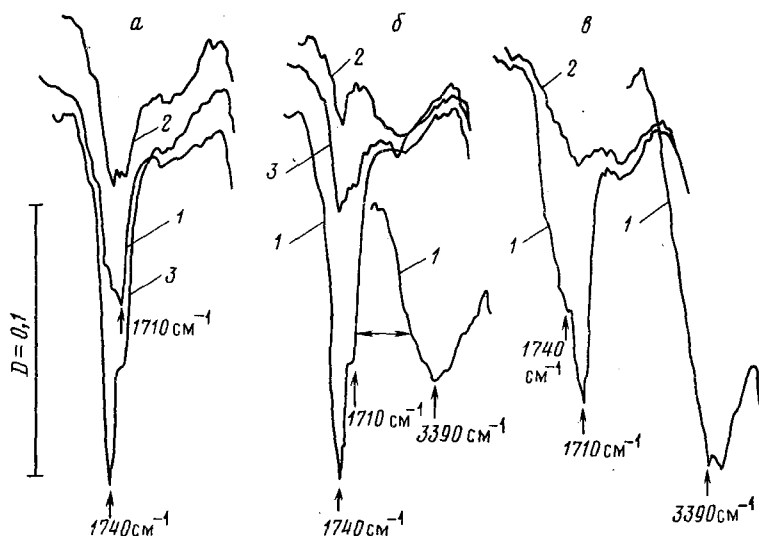


Рис. 17. ИК-спектры окисленных под внешней нагрузкой до разрыва образцов ПП; а: $\lambda=7$, отожженный образец; $\sigma=10$ (1), 13 (2) и 20 МПа (3); б: тот же образец, $\sigma=20$ МПа, 1 — зона разрыва, 2, 3 — матрица; в: $\lambda=4$, неотожженный образец; 1 — зона разрыва, 2 — матрица [60, 116]

ИК-спектры разрушенных образцов в области колебаний карбонильных и гидроксильных групп. При напряжениях, соответствующих упругим деформациям, форма полосы поглощения карбонильных групп в напряженном ПП практически не отличается от формы полосы в полимере, окисляющемся без внешней нагрузки; максимум полосы при 1710 см^{-1} соответствует валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ -связи в кетонах (рис. 17, а, спектр 1). С ростом напряжения происходит смещение максимума в сторону более высоких частот, и при напряжениях, соответствующих пластическим деформациям, максимум наблюдается при 1740 см^{-1} , что свидетельствует о преимущественном образовании альдегидных групп (рис. 17, а, спектр 3).

Изменения в спектре карбонильных групп, происходящие при изменении режима деформации, сопровождаются резким уменьшением концентрации гидроксильных, в том числе гидроперекисных групп. В образцах, окисленных в режиме пластического течения, где альдегидные группы являются практически единственным карбонилсодержащим продуктом окисления, гидроперекись иодометрически не определяется, а соотношение концентрации альдегидных и гидроксильных групп составляет $\sim 1:1$, что соответствует соотношению, которое должно получаться при диспропорционировании перекисных радикалов, один из которых обяза-

тельно концевой. Это означает, что в области пластических деформаций реакция окисления практически переходит в нецепной режим и состоит в образовании, окислении и гибели концевых макрорадикалов.

Полученные данные свидетельствуют об изменении механизма инициирования: при небольших напряжениях инициирование происходит по реакции (0) и ведет к образованию срединных макрорадикалов, дальнейшие цепные превращения которых дают кетонные, альдегидные, гидроперекисные и другие группы. С ростом напряжения все большую роль начинает играть механоиницированный разрыв С—С-связей, ведущий к образованию концевых макрорадикалов. Очевидно, что при этом резко возрастает скорость обрыва кинетических цепей: концевые радикалы подвижнее срединных, образующихся по реакции (0), и гибель их происходит в пластически деформируемой матрице, что, как было показано в разделе III.1, ускоряет процесс. Нецепной характер окисления при высоких напряжениях подтверждается отсутствием влияния ингибиторов на долговечность в этой области напряжений (см. рис. 7).

2. Очень важно обнаруженное в работах [60, 116] обстоятельство, заключающееся в том, что процесс окисления под механическим напряжением носит локальный характер. В месте будущего разрыва в пленке возникает очаг окисления, который распространяется по образцу на расстояние, зависящее от напряжения при окислении и от структуры образца. В результате в зоне разрыва образуется градиент концентрации кислородсодержащих групп. На рис. 17 в группе спектров б и в нижние спектры соответствуют зоне разрыва образцов, верхние — «матрице» (местам, удаленным от зоны разрыва). При фиксированном напряжении градиент концентрации в неотожженных образцах всегда выше, чем в отожженных (рис. 18, кривые 1 и 1а). Для образцов фиксированной структуры градиент концентрации резко возрастает с увеличением напряжения при окислении (рис. 18, кривые 1—3). В результате усредненная по площади 1 мм² концентрация карбонильных групп в зоне разрыва падает с ростом напряжения (рис. 19). Например, в неотожженных образцах при изменении напряжения от 10 до 40 МПа (область упругих деформаций) концентрация карбонильных групп в зоне разрыва падает в 20 раз. Такой же эффект наблюдается и в отожженных образцах. При этом долговечности образцов в интервале напряжений 10—40 МПа очень близки. Приведенные данные означают, что средняя скорость окисления в зоне разрыва падает с ростом напряжения. Поскольку скорость реакций инициирования растет с увеличением напряжения, а скорость гибели радикалов падает в области упругих деформаций (раздел III.1), уменьшение брутто-скорости окисления с ростом напряжения может быть результатом уменьшения скорости продолжения кинетических цепей, вызванного дополнительным обогащением аморфной фазы полимера макромолекулами с вытянутыми конформациями.

В области пластических деформаций концентрация продуктов нецепного окисления растет с напряжением (рис. 19), что связано с увеличением скорости механического инициирования окисления. Уменьшение скорости продолжения кинетических цепей под нагрузкой и возрастание скорости их обрыва в области пластических деформаций и приводят к переходу реакции окисления в нецепной режим.

3. В зоне разрыва образцов в «матрице» могут различаться не только концентрации, но и состав карбонилсодержащих групп: начиная с определенного напряжения, вдали от зоны разрыва преобладают альдегидные группы, а в зоне разрыва наряду с ними часто наблюдаются кетоны (рис. 17, б). Это связано, по-видимому, с тем, что разрыву предшествует образование большего количества микротрещин, выше и ниже створок которых происходит релаксация напряжения; процесс окисления в этих местах развивается в ненапряженном полимере, носит цепной характер и сопровождается образованием кетонов. Как видно из сравнения спектров 2 и 3 группы б (рис. 17), состав продуктов окисления различается в отдельных точках матрицы: в спектре 2 фиксируются только альдегиды, в спектре 3 наряду с ними появляются кетоны. На основании приведен-

ного выше материала в [60] было сделано предположение, согласно которому, в «точке», соответствующей спектру 3, появилась зона разгрузки, что привело к развитию цепного окисления и образованию кетонов. Появление зон разгрузки в напряженном полимере связано с образованием микротрещин. Ускорение окисления с внутренней стороны дугообразных микротрещин, образующихся при диффузионном окислении отожженных ориентированных образцов ПП, наблюдали в работе [118]. Авторы [60] предложили различие в составе и концентрации продуктов окисления, образующихся в напряженных и разгруженных зонах, использовать как основу метода дефектоскопии окисляющегося напряженного ПП; в [116] такая возможность была экспериментально реализована.

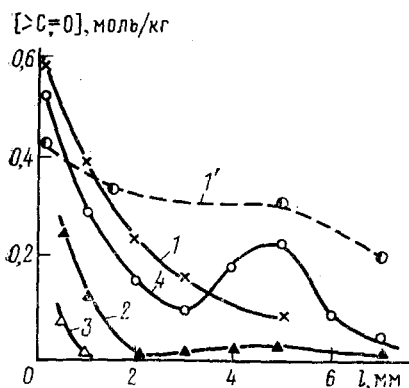


Рис. 18

Рис. 18. Профиль концентрации карбонильных групп в окисленных до разрыва образцах ПП (1—4 — неотожженные образцы, 1' — отожженный образец); температура окисления 130 (1, 1'), 120°С (2—4); $\lambda=8,5$ (1—3), 4 (4); $\sigma=10$ (1, 1'), 20 (2), 29 (3) и 5 (4) МПа [60]

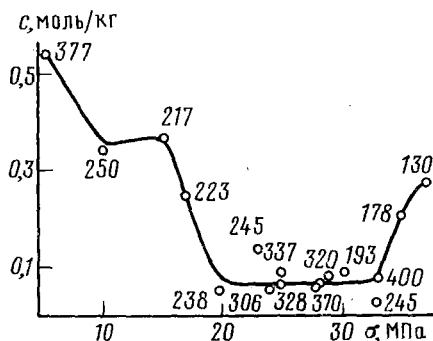


Рис. 19

Рис. 19. Зависимость концентрации карбонильных групп в зоне разрыва от напряжения при окислении; $\lambda=7,5$, неотожженный образец, температура окисления 120°С; цифры около точек соответствуют долговечности образцов в минутах [117]

4. Необходимо особо подчеркнуть, что в матрице образцов различной структуры, окисляющихся под различными напряжениями, к моменту разрыва накапливаются существенно различающиеся концентрации кислородсодержащих групп. Например, разрушение неотожженных образцов часто происходит тогда, когда матрица, удаленная от зоны разрыва, находится еще в индуцированном периоде окисления (см. рис. 18, кривые 2, 3); в зоне разрыва при этом происходит глубокая окислительная деструкция. Напротив, в отожженных образцах к моменту их разрушения матрица оказывается глубоко окисленной (см. рис. 18, кривая 1'). Поразительно, что долговечности неотожженных и отожженных образцов близки; еще более поразительно, что близки и их повторные долговечности (время до разрушения при повторном нагружении частей разрушенного образца), хотя в отожженных образцах матрица с самого начала эксперимента окислена значительно глубже. Авторы работы [116] рассматривают возможные причины указанных эффектов: а) остро локальный характер окисления неотожженных напряженных образцов, б) сглаживание структурных различий между отожженными и неотожженными образцами в зоне развивающейся магистральной трещины; в) глубокая окислительная деструкция, протекающая в отожженном полимере, не затрагивает несущих нагрузку вытянутых макромолекул, которые деструктируют медленнее и по тем же кинетическим законам, что и вытянутые макромолекулы в неотожженном полимере. Это является веским аргументом в пользу представлений, развиваемых в разделе III.1.

5. Существенные различия в концентрациях кислородсодержащих групп, накапливающихся в матрице различных образцов к моменту раз-

рыва, свидетельствуют о том, с какой осторожностью следует подходить к разработке критериев макроскопического разрушения: очень часто в качестве такого критерия для ПП предлагают использовать накопление определенной концентрации карбонильных групп в объеме образцов [119]; результаты работы [116] показывают, что вследствие пространственной локализации процесса окисления в напряженном ПП использование такого критерия привело бы к грубым ошибкам. Из данных [116] вытекает, что при изучении кинетики разрушения напряженных полимеров не следует пользоваться методами, дающими усредненные по образцу значения измеряемой величины.

Обнаруженные в [60, 116] пространственная локализация процесса окисления в напряженном полимере и зависимость режима реакции от величины напряжения ставят новые проблемы перед исследователями, занимающимися прогнозированием сроков службы полимерных изделий в условиях эксплуатации (когда полимер подвергается совместному действию механических напряжений, окисляющих агентов, УФ-облучения и т. п.). Очевидно, что для описания кинетики таких локализованных процессов нельзя пользоваться обычным математическим аппаратом, разработанным для твердофазных реакций (даже с учетом наличия распределений по константам скоростей). Ключевым вопросом становится вопрос о причинах и моменте возникновения пространственной локализации окислительной деструкции. Необходимо выяснить, происходит ли локализация с самого начала окисления напряженного полимера, или какое-то время процесс протекает равномерно по объему образца. Нам представляется, что локализация окисления является «постэффектом» раскрытия створок микротрещин и связана с ускорением процесса окисления в отрелаксированных зонах выше и ниже створок микротрещин; до этого момента деструкцию можно считать протекающей «равномерно» по объему напряженного полимера и образование очага рассматривать как результат накопления случайных разрывов. Для описания кинетики этого процесса, возможно, удастся воспользоваться методом, предложенным в работах [120, 121].

Коротко перечислим основные результаты работ [60, 116]: 1) обнаружено изменение механизма инициирования окисления с ростом механического напряжения; 2) обнаружено изменение режима реакции — переход от цепного к нецепному окислению; 3) установлены границы применимости ингибиторов для повышения долговечности напряженных полимеров; 4) обнаружен очаговый характер процесса окисления в напряженном полимере, требующий применения локальных методов для экспериментального исследования кинетики разрушения; 5) показана возможность дефектоскопии полимера, окисляющегося под внешней нагрузкой, основанная на различии в концентрациях и составе продуктов окисления, которые образуются в зоне трещины и в «неповрежденной матрице».

В 1982 г. появились две работы, в которых изучали кинетику окисления неориентированных образцов ПЭ [122] и ПП [123] под внешней нагрузкой. В работе [122] проводили окисление образцов ПЭ, имеющих форму «лопатонок», ширина широкой и узкой частей различалась в три раза, что соответствовало различающемуся в три раза напряжению в расчете на исходное сечение. Интервал исследованных напряжений составлял 2,9—4 МПа при 70°С и 1,9—3,1 МПа при 90°С. За кинетикой окисления следили по накоплению карбонильных групп в широкой и узкой частях образцов. При самых высоких и самых низких напряжениях различий в скоростях образования карбонильных групп в широкой и узкой частях не наблюдали, при промежуточных напряжениях всегда глубже была окислена широкая часть образцов; именно в ней происходило прорастание магистральной трещины и разрушение образцов, хотя истинное напряжение было выше в узкой части. Иными словами, образцы разрушались не по месту наибольшего напряжения, а по месту наименьшей деформации, где быстрее развивалась термоокислительная деструкция. Данные работы [122] полностью подтверждают результаты и вы-

воды работ [82, 60, 116]. Более низкая скорость окисления напряженного ПЭ в узкой части связана с ориентационными эффектами и имеет, по-видимому, ту же природу, что и уменьшение скорости радиационного окисления ориентированного ПЭ [82]. В работе [123] наблюдали уменьшение скорости фотоокисления изотропного ПП под внешней нагрузкой.

Таким образом, при ориентационной вытяжке и внешнем нагружении полиолефинов брутто-скорость их цепного окисления, как правило, уменьшается. При напряжениях, переводящих реакцию в нецепной режим, брутто-скорость окисления растет с увеличением напряжения вследствие возрастания скорости механического инициирования радикалов.

3. Влияние механических напряжений на кинетику окисления каучуков и резин молекулярным кислородом и озоном

Влияние внешнего нагружения на озонное старение полиолефинов изучено в работах [31, 65, 66], которые рассмотрены выше в разделе III.1. В данном разделе мы остановимся на специфике окисления напряженных каучуков и резин.

Большинство эластомеров содержит двойные связи, которые делают их значительно более реакционноспособными по сравнению с полиолефинами. Эластомеры быстро окисляются на воздухе и особенно в озонно-кислородной смеси, что приводит к потере ими эксплуатационных свойств. В последние годы этот вопрос все больше привлекает внимание ученых в связи с загрязнением атмосферы и повышением содержания агрессивных компонентов в воздухе. На кинетику окислительных процессов в эластомерах существенное воздействие оказывают механические напряжения [124, 125], на что указал еще в 1950 г. Кузьминский [1, 2], назвав это явление «механической активацией». Эффект механической активации не был связан с разрывами макромолекул, т. е. с механической деструкцией; при многократных деформациях (амплитуда 75%, частота 250 цикл/мин) эффект механической активации оказался значительно сильнее, чем при статических деформациях (степень деформации 75%). Однако не было оснований приписывать данный эффект только механической активации окислительных процессов, поскольку динамическое нагружение в равной степени ускоряло разрушение вулканизатов в кислороде и в инертной атмосфере; скорее, этот эффект был связан с образованием и развитием микротрещин.

Впоследствии выяснилось, что механические напряжения могут не только активировать, но и тормозить химические реакции в напряженных эластомерах [67, 126], причем эффект активации авторы приписали понижению энергии активации окислительных и термических процессов, а эффект торможения — уменьшению предэкспоненциального множителя.

Существующие представления о механизме озонного растрескивания напряженных эластомеров критически рассмотрены в книге Ю. С. Зуева [53]. В настоящем обзоре нас интересует влияние механических напряжений на кинетику окислительной деструкции эластомеров.

При озонном старении ненасыщенных вулканизатов происходит раскрытие двойной связи. Влияние структурных напряжений на этот процесс было изучено на модельных соединениях — циклоолефинах [64], а проведенный в [127] расчет позволил количественно объяснить полученные авторами работы [64] результаты. В процессе раскрытия двойной связи происходит пространственное изменение звена $\sim C(1)-C(2) = C(3)-C(4) \sim$, связанное с перегибридизацией атомов $C(2)$ и $C(3)$ из sp^2 - в sp^3 -состояние; длина связи $C(2)-C(3)$ возрастает от 1,333 до 1,534 Å, валентный угол уменьшается от 122,2 до 112,2°, а угол внутреннего вращения уменьшается от 0 до 60°. На рис. 20, показаны изменения расстояния l между валентно-несвязанными атомами $C(1)$ и $C(4)$ в зависимости от координаты реакции для *цис*- и *транс*-фрагментов $\sim C(1)-C(2)=C(3)-C(4) \sim$. Для *транс*-конфигурации расстояние $C(1)-C(4)$ только возрастает в ходе реакции; для *цис*-изомера величина

этого расстояния происходит через минимум. Поэтому скорость реакции озонирования должна быть чувствительна к действию механического напряжения: растягивающие напряжения должны ускорять реакцию в случае *транс*-конфигурации фрагмента и тормозить в случае *цис*- (во втором случае под действием растягивающего напряжения энергия переходного комплекса может возрастать больше, чем энергия исходного состояния, в результате чего должна увеличиваться энергия активации озонирования *цис*-каучука).

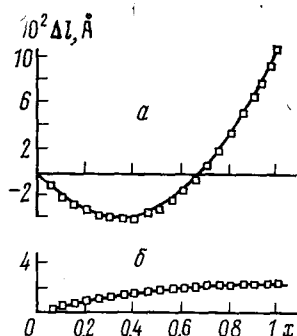


Рис. 20. Изменения расстояния $C(1)-C(4)$ в *цис*- (а) и *транс*- (б) фрагментах $\sim C(1)-C(2)=C(3)-C(4) \sim$ при $sp^2 \rightarrow sp^3$ -переходе $C(2)$ и $C(3)$ -атомов [68]; x — координата реакции

Описанные представления легли в основу интерпретации результатов, полученных при озонировании ненасыщенных полимеров-вулканизатов *цис*- и *транс*-каучуков [68, 128]: растягивающие напряжения действительно увеличивали скорость озонирования *транс*-1,4-полибутадиена, тормозили озонирование *цис*-1,4-полиизопрена (при степенях деформации, превышающих 20%) и не изменяли скорости реакции в случае 1,2-полибутадиена, в котором двойная связь локализована в боковой группе. С рассмотренных позиций авторы работ [68, 128] предложили новое объяснение давно известному, но до сих пор не нашедшему адекватной интерпретации факту существования критической деформации при озонном растрескивании напряженных резин. При окислении эластомеров в них накапливаются кислородсодержащие функциональные группы, распад которых активируется в статически деформированных резинах [41].

Представленный в обзоре материал свидетельствует о том, что механические напряжения вмешиваются в процесс цепного окисления на всех его этапах и могут существенно изменять кинетику и даже режим окислительной деструкции. Механические напряжения могут также приводить к острой пространственной локализации процесса окисления в полимерных образцах. Механические напряжения часто замораживаются в материале в процессе переработки его в изделие, воздействуют на изделие и при его эксплуатации и, наконец, возникают в самом процессе старения, если он протекает в диффузионном режиме. Равномерное по объему окисление образцов в реальных условиях, по-видимому, скорее, исключение, чем правило. Это ставит новые проблемы перед исследователями, занимающимися проблемой прогнозирования сроков службы полимерных изделий в реальных условиях эксплуатации, поскольку методы гомогенной кинетики в данном случае оказываются неприменимыми.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьминский А. С., Майзельс М. Г., Лежнев Н. И. Докл. АН СССР, 1950, т. 71, с. 319.
2. Кузьминский А. С., Майзельс М. Г. Химия и физикохимия высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1952.
3. Iech G. S. J. J. Macromol. Sci., 1972, v. 136, p. 451.
4. Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А. Высокомолек. соед., 1973, т. 15А, с. 1154.
5. Лебедев В. П. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 127.
6. Griva A. P., Denisov E. T. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1976, v. 14, p. 1051.
7. Рапопорт Н. Я., Шляпников Ю. А., Громов Б. А., Дубинский В. З. Высокомолек. соед., 1972, т. 14А, с. 1540.

8. Эмануэль Н. М., Рогинский В. А., Бучаченко А. Л. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 361.
9. Грива А. П., Денисова Л. Н., Денисов Е. Т. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 309.
10. Грива А. П., Денисова Л. Н., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед., 1979, т. 21А, с. 849.
11. Mill T., Montorsi G. Int. J. Chem. Kinetics, 1973, v. 5, p. 119.
12. Ануфриева Е. В., Готлиб Ю. Я., Краковяк М. Г., Скороходов С. С. Высокомолек. соед., 1972, т. 14А, с. 1430.
13. Niki E., Kamiya I. J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 1403.
14. Кауш Г. Разрушение полимеров. М.: Мир, 1980, с. 126.
15. Каргин В. А., Соголова Т. И., Рапопорт Н. Я. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, с. 1562.
16. Kuzmínsky A. S. in Developments in Polymer Stabilisation. v. 4./Ed. by Scott G. London: Applied Science Publishers, 1981, p. 71.
17. Barrie J. A., Platt B. J. Polym. Sci., 1961, v. 49, p. 479.
18. Iasuda H., Peterlin A. Macromol. Chem., 1964, v. 73, p. 180.
19. Brandt W. W. J. Polym. Sci., 1959, v. 41, p. 403.
20. Iasuda H., Peterlin A. J. Appl. Polymer. Sci., 1974, v. 18, p. 531.
21. Peterlin A. J. Macromolec. Sci. (Phys.), 1975, v. 11B (I), p. 57.
22. Васенин Р. М., Шанхаев Э. Г., Чалых А. Е. Докл. АН СССР, 1971, т. 197, с. 876.
23. Williams J. L., Peterlin A. J. Polym. Sci., 1971, A-2, v. 9, p. 1483.
24. Michaels A. S., Bixler J. F. Ibid., 1961, v. 50, p. 393.
25. Курюшкин С. Г., Якимченко О. Е., Шляпников Ю. А., Парийский Г. Б., Топтыгин Д. Я., Лебедев Я. С. Высокомолек. соед., 1975, т. 17Б, с. 385.
26. Рапопорт Н. Я. В кн.: Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений, т. 13. М.: Изд. ВИНТИ АН СССР, 1980, с. 3.
27. Рапопорт Н. Я., Берулава С. И., Коварский А. Л., Мусаелян И. Н., Ершов Ю. А., Миллер В. Б. Там же, 1975, т. 17А, с. 2521.
28. Точин В. А., Сапожников Д. Н., Шляхов Р. А., Масалимов К. Т., Мусаелян И. Н. В кн.: Диффузионные явления в полимерах: Тезисы докладов III Всесоюзн. конф. Рига: Изд. Рижского политехнич. ин-та, 1977, с. 156.
29. Барашкова И. И., Вассерман А. М., Рапопорт Н. Я. Высокомолек. соед., 1979, т. 21А, с. 1683.
30. Попов А. А., Карпова С. Г. Там же, 1980, т. 22А, с. 868.
31. Porov A. A., Krisyuk B. E., Blinov N. N., Zaikov G. E. Europ. Polym. J., 1981, v. 17, p. 169.
32. Егоров Е. А., Жиженков В. В. Высокомолек. соед., 1968, т. 10А, с. 451.
33. Никитин В. Н., Волькенштейн М. В., Волчек Б. З. Ж. техн. физ., 1955, т. 25, с. 2486.
34. Волчек Б. З., Никитин В. М. Там же, 1958, т. 28, с. 1753.
35. Новак И. И., Веттегрень В. И., Петрова С. П. Высокомолек. соед., 1967, т. 11Б, с. 403.
36. Гафуров У. Г., Новак И. И. Механ. полим., 1970, № 1, с. 171.
37. Новак И. И., Шаблыгин М. В., Пахомов П. М., Корсуков В. Е. Там же, 1975, № 6, с. 1077.
38. Пахомов П. М., Шерматов М. Л., Корсуков В. Б., Куксенко В. С. Высокомолек. соед., 1976, т. 18А, с. 132.
39. Даринский А. А., Неелов И. М. Там же, 1978, т. 20А, с. 2381.
40. Pechhold W. Kolloid-Z., Z.-Polymere, 1968, B228, S. 1.
41. Соколовский А. А., Ухова Е. М., Бандурина В. А., Кузьминский А. С. Высокомолек. соед., 1978, т. 20Б, с. 142.
42. Бартенев Г. М., Зуев Ю. С. Прочность и разрушение высокоэластичных материалов. М.—Л.: Энергия, 1964.
43. Andrews E. H. J. Appl. Polym. Sci., 1966, v. 10, p. 47.
44. Salomon G., Van Bloois F. Ibid., 1964, v. 8, p. 1991.
45. De Vries K. L., Simonson E. R., Williams M. L. J. Macromolec. Sci.—Phys., 1970, v. B4, № 3, p. 671.
46. De Vries K. L., Simonson E. R., Williams M. L. J. Appl. Polym. Sci., 1970, v. 14, p. 3049.
47. Degradation and Stabilisation of Polyolefines./Ed. by B. Sedlacek, C. B. Overberger, H. F. Mark, G. Fox. J. Polym. Sci., Polymer Symp., 1977, № 57; цит. по [14], с. 330.
48. Зуев Ю. С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М.: Химия, 1972.
49. Kim C. S. Rubber Chemistry and Technology, 1969, v. 42, № 4, p. 1095.
50. Gent A. N., Hirakawa H. J. Polym. Sci., 1967, A-2, v. 5, p. 157.
51. Gent A. N., McGrath J. E. Ibid., 1965, A-2, v. 3, p. 1475.
52. Braden M., Gent A. M. J. Appl. Polym. Sci., 1960, v. 3, p. 90.
53. Зуев Ю. С. Разрушение эластомеров в условиях, характерных для эксплуатации. М.: Химия, 1980.
54. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
55. Рапопорт Н. Я., Миллер В. Б. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, с. 911.
56. Рапопорт Н. Я., Гониашвили А. Ш., Акутин М. С., Миллер В. Б. Высокомолек. соед., 1977, т. 19А, с. 2211.
57. Рапопорт Н. Я., Миллер В. Б. Там же, 1976, т. 18А, с. 2343.
58. Рапопорт Н. Я., Ливанова Н. М., Миллер В. Б. Там же, 1976, т. 18А, с. 2045.
59. Ливанова Н. М., Рапопорт Н. Я., Миллер В. Б., Мусаелян И. Н. Там же, 1976, т. 18А, с. 2260.
60. Рапопорт Н. Я. Докл. АН СССР, 1982, т. 264, с. 1436.

61. Рапопорт Н. Я., Ливанова Н. М., Григорьев А. Г., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед., 1983, т. 25А, в печати.
62. Попов А. А., Раковски С. К., Шопов Д. М., Рубан Л. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 982.
63. Ferguson K., Whittle E. Trans. Faraday Soc., 1971, v. 67, p. 2619.
64. Попов А. А., Заиков Г. Е. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, с. 1178.
65. Попов А. А., Крисюк Б. Э., Блинов Н. Н., Заиков Г. Е. Там же, 1980, т. 253, с. 1169.
66. Крисюк Б. Э., Попов А. А., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед., 1980, т. 22А, с. 329.
67. Большакова С. И., Кузьминский А. С. Там же, 1979, т. 21Б, с. 145.
68. Роров А. А., Blinov N. N., Krisyuk B. E., Zaikov G. E. Euror. Polym. J., 1982, v. 18, p. 413.
69. Billingham N. C., Calvert P. D., Knight J. B. In: Proc. IUPAC 28th Macromolecular Symposium. Amherst, 1982, p. 291.
70. Гафуров У. Г. Механ. полим. 1978, № 3, с. 544.
71. Ливанова Н. М., Рапопорт Н. Я., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед., 1983, т. 25А, с. 1763.
72. Ливанова Н. М., Рапопорт Н. Я., Миллер В. Б. Высокомолек. соед., 1978, т. 20Б, с. 503.
73. Ливанова Н. М., Рапопорт Н. Я., Миллер В. Б. Там же, 1978, т. 20А, с. 1893.
74. Якимченко О. Е., Гапонова И. С., Гольдберг В. М., Парийский Г. Б., Топтыгин Д. Я., Лебедев Я. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 354.
75. Якимченко О. Е., Кирышкин С. Г., Парийский Г. Б., Топтыгин Д. Я., Шляпников Ю. А., Лебедев Я. С. Там же, 1975, с. 2255.
76. Михайлов А. И., Кузина С. И., Луковников А. Ф., Гольданский В. И. Докл. АН СССР, 1972, т. 204, с. 383.
77. Якимченко О. Е., Анисонян К. Э., Рапопорт Н. Я. Высокомолек. соед., 1981, т. 23А, с. 703.
78. Бреслер С. Е., Журков С. Н., Казбеков Э. Н., Саминский Е. М., Томашевский Э. Е. Ж. техн. физики, 1959, т. 29, с. 358.
79. Иванченко П. И., Денисов Е. Т., Харитонов В. В. Кинетика и катализ, 1971, т. 12, с. 492.
80. Денисов Е. Т., Мицкевич Н. И., Агабеков В. Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. Минск: Наука и техника, 1975.
81. Hori Y., Shimada S., Kashiwabara H. Polymer, 1979, v. 20, p. 406.
82. Рапопорт Н. Я., Гониашвили А. Ш., Акутин М. С., Шибряева Л. С., Пономарева Е. Л., Миллер В. Б. Высокомолек. соед., 1981, т. 23А, № 2, с. 393.
83. Chien J. C. W., Yablener H. J. Polym. Sci., 1968, v. 6, A-1, p. 398.
84. Zolotova N. V., Denisov E. T. Ibid., 1971, v. 9, A-1, p. 3311.
85. Шилов К. Б., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед., 1977, т. 19А, с. 1435.
86. Лебедев Я. С. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, с. 245.
87. Михайлов А. И., Большаков А. И., Лебедев Я. С., Гольданский В. И. Физ. тв. тела, 1972, т. 14, с. 1172.
88. Kaush H. H., De Vries K. G. Int. Fracture, 1975, v. 11, p. 727.
89. Рапопорт Н. Я., Гониашвили А. Ш., Акутин М. С., Миллер В. Б. Высокомолек. соед., 1978, т. 20А, с. 1432.
90. Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Там же, 1976, т. 18А, с. 1160.
91. Клинишонт Э. Р., Милинчук В. К. Там же, 1975, т. 17Б, с. 358.
92. Eda B., Nipote K., Iwasaki M. J. Polym. Sci., 1969, v. B7, p. 91.
93. Татаренко Л. А., Пудов В. С. Высокомолек. соед., 1968, т. 10Б, № 4, с. 287.
94. Шляпникова И. А., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед., 1975, т. 17Б, с. 358.
95. Рапопорт Н. Я., Миллер В. Б. Там же, 1977, т. 19А, с. 1534.
96. Кирышкин С. Г., Шляпников Ю. А. Докл. АН СССР, 1975, т. 220, с. 1364.
97. Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. 1977, т. 19А, с. 1244.
98. Рапопорт Н. Я., Гониашвили А. Ш., Акутин М. С., Миллер В. Б. Там же, 1978, т. 20А, с. 1652.
99. Рогинский В. А., Миллер В. Б. Докл. АН СССР, 1974, т. 215, с. 1164.
100. Рогинский В. А., Шанина Е. Л., Ярков С. П., Миллер В. Б. Высокомолек. соед., 1982, т. 24А, с. 1241.
101. Бреслер С. Е., Казбеков Э. Н., Фомичев Ф. Н., Сеч Ф., Смейтак П. Физ. тв. тела, 1963, т. 5, с. 675.
102. Бутягин П. Ю. Докл. АН СССР, 1961, т. 140, с. 145.
103. Кирышкин В. П., Клинишонт Э. Р., Милинчук В. К. Высокомолек. соед. 1976, т. 18А, с. 1465.
104. Kaush H. H., Becht J. Deformation and Fracture of High Polymers/Ed. by Hassel J. A., Jaffee R. I. New York: Plenum Press, 1974, p. 317.
105. Радциг В. А., Райнов М. М. Высокомолек. соед., 1976, т. 18А, с. 2022.
106. Рапопорт Н. Я., Гониашвили А. Ш., Акутин М. С., Миллер В. Б. Там же, 1979, т. 21А, с. 2071.
107. Лисицин А. П., Ефремов В. Я., Михайлов Н. В. Высокомолек. соед., 1971, т. 16Б, с. 123.
108. Winslow F. N., Hellman M. Z., Matreyek W., Stills S. M. Polym., Eng. Sci., 1966, v. 6, p. 1.
109. Yamada K., Kamezawa M., Takayanagi M. J. Appl. Polym. Sci., 1981, v. 26, p. 49.
110. Рапопорт Н. Я., Шибряева Л. С., Миллер В. Б. Высокомолек. соед., в печати.
111. Faulkner D. G. Polym. Eng. Sci., 1982, v. 22, p. 466.

112. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой среде. М.: Наука, 1965.
113. Шанина Е. Д., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомолек. соед., 1979, т. 21Б, с. 892.
114. Рогинский В. А., Шанина Е. Л., Миллер В. Б. Там же, 1978, т. 20А, с. 265.
115. Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Там же, 1978, т. 20Б, с. 145.
116. Рапопорт Н. Я., Ливанова Н. М., Григорьев А. Г., Заиков Г. Е. Там же, в печати.
117. Ливанова Н. М., Рапопорт Н. Я., Григорьев А. Г., Заиков Г. Е. Там же, в печати.
118. Рапопорт Н. Я., Шляпников Ю. А. Там же, 1975, т. 17А, с. 738.
119. Rech L., Stivala S. S. In: Element of Polymers Degradation. New York: McGraw Hill, 1971, p. 229.
120. Добродумов А. В., Ельяшевич А. М. Физ. тв. тела, 1973, т. 15, с. 1891.
121. Готлиб Ю. А., Добродумов А. В., Ельяшевич А. М., Светлов Ю. Е. Там же, 1973, т. 15, с. 801.
122. Luston J., Gal E., Celch K. In: Proceedings of IUPAC Macro-82 (N28), Amherst, p. 308.
123. Пеева Л., Евтимова С. Тезисы докл. XV Коллоквиума Придунайских стран по естественному и искусственному старению полимеров. М.: Изд. ИХФ АН СССР, 1982, с. 54.
124. Кузьминский А. С. Высокомолек. соед., 1977, т. 19А, с. 2191.
125. Кузьминский А. С., Кавун С. М., Кирпичев В. П. Физико-химические основы получения, переработки и использования эластомеров. М.: Химия, 1976.
126. Кузьминский А. С., Седов В. В., Киришентейн Н. И. Каучук и резина, 1975, № 5, с. 40.
127. Попов А. А., Разумовский С. Д., Парфенов В. М., Заиков Г. Е. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 282.
128. Парфенов В. М., Попов А. А., Крашенинникова Г. А., Заиков Г. Е. Докл. АН СССР, 1980, т. 218, с. 396.

Институт химической физики
АН СССР, Москва