

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 9

СЕНТЯБРЬ — 1985

ТОМ LIV

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

Настоящий номер посвящен 70-летию со дня рождения выдающегося советского ученого академика Николая Марковича Эмануэля, который возглавлял журнал «Успехи химии» с 1972 года до последних дней своей жизни.

Научные интересы Н. М. Эмануэля охватывали многие области науки: химическая физика жидкофазного окисления органических веществ; элементарные реакции и кинетические закономерности процессов в конденсированной фазе; старение и стабилизация полимеров; кинетика биологических, главным образом патологических, процессов.

В номере представлены статьи ряда учеников академика Н. М. Эмануэля. Эти статьи показывают широту его мышления и удивительное научное предвидение перспектив развития тех или иных областей науки.

УДК 547.91.222

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА СТАРЕНИЯ И СТАБИЛИЗАЦИИ ЭЛАСТОМЕРОВ

Эмануэль Н. М.

С позиций химической физики рассмотрено старение и стабилизация эластомеров. Обсужден обобщенный способ аппроксимации кинетических кривых зависимостей, характеризующих старение эластомеров под действием кислорода, света, озона и механических напряжений. Проанализированы различные принципы и способы стабилизации эластомеров.

Библиография — 75 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1393
II. Обобщенный способ аппроксимации кинетических зависимостей	1395
III. Термоокислительное старение эластомеров	1396
IV. Фотоокислительное старение эластомеров	1403
V. Озонное старение эластомеров	1412
VI. Влияние механических напряжений на кинетику реакций эластомеров	1416
VII. Роль радикальных реакций при истирании вулканизатов	1417

I. ВВЕДЕНИЕ

Химия сегодняшнего дня — это прежде всего новые материалы для различных областей техники, сельского хозяйства и быта. Эластомеры занимают одно из ведущих мест среди материалов, ассортимент изделий на их основе чрезвычайно широк [1]. Мировое производство каучуков в 1984 г. составило 14 млн. тонн [2].

Главный недостаток большинства эластомеров — быстрое старение в условиях эксплуатации. Так, металлы с учетом антикоррозионных мероприятий служат 15 и более лет. Эластомеры и изделия, изготовленные

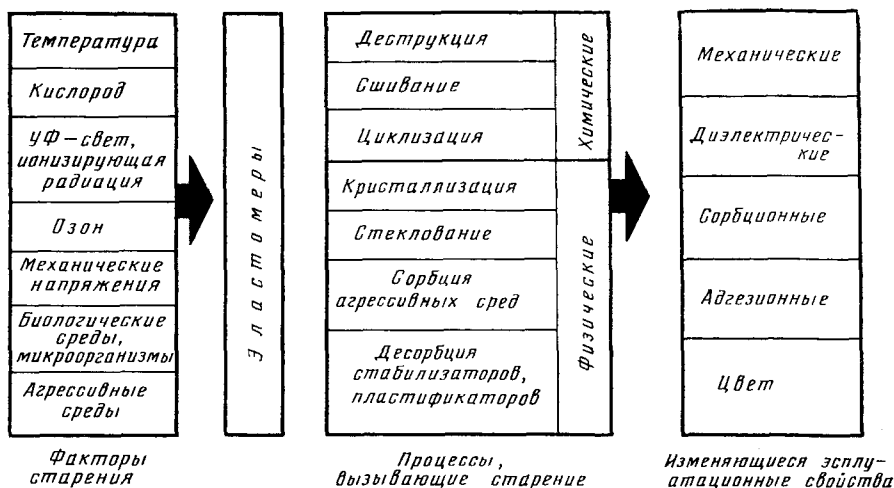


Рис. 1. Действие внешних факторов и изменение эксплуатационных свойств изделий в результате старения эластомеров

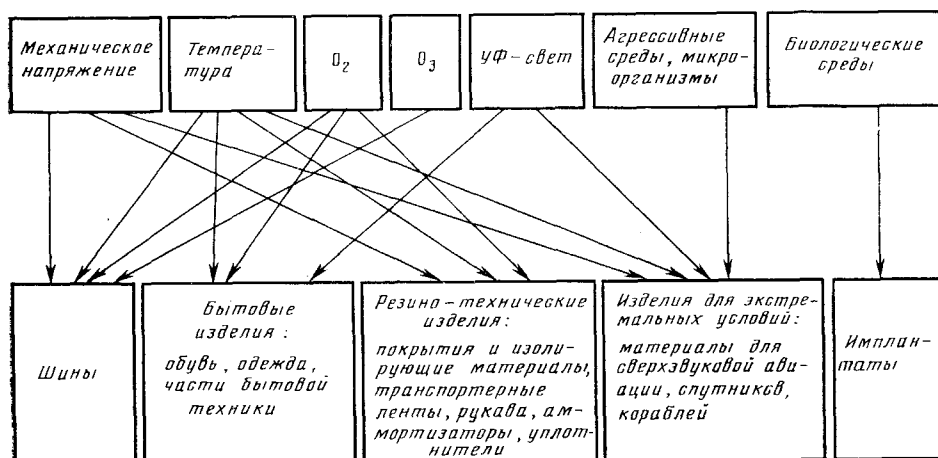


Рис. 2. Основные виды изделий на основе эластомеров и внешние факторы, вызывающие их старение

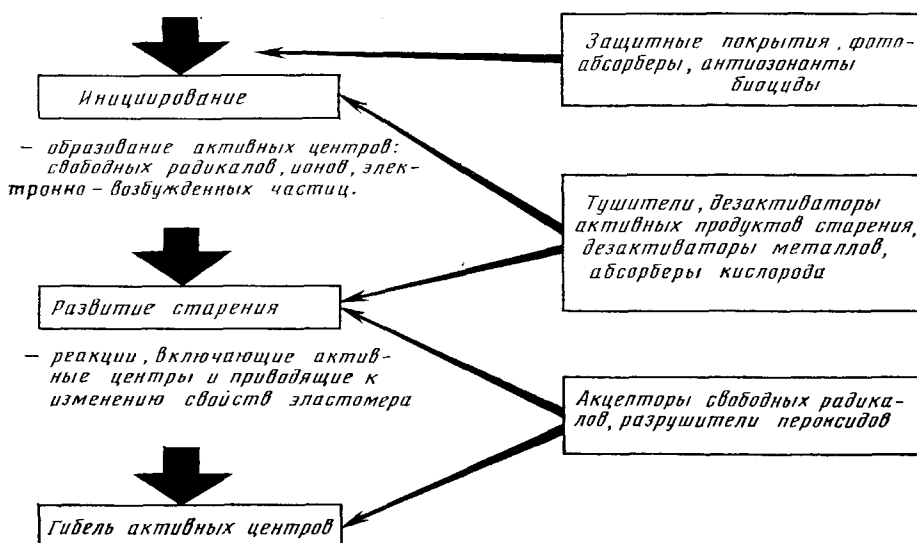


Рис. 3. Основные элементарные стадии старения эластомеров, типы стабилизаторов и направление их действия

на их основе, имеют в большинстве случаев гораздо более короткий срок службы.

Как известно, старение есть процесс, развивающийся во времени, т. е. изучение его механизма составляет предмет химической кинетики. Знание механизма старения дает возможность рационально решать задачи увеличения сроков службы изделий и прогнозировать их работоспособность в различных условиях.

В последние годы широким фронтом развивались исследования кинетики и механизма старения и стабилизации полимерных материалов. На базе этих исследований родилось новое направление в химии высокомолекулярных соединений — химическая физика старения и стабилизации полимеров [3—5]. Оно включает изучение не только элементарных реакций и макроскопических стадий старения и стабилизации, но и роль в этих процессах физической организации полимера, динамики молекулярных движений и других физических факторов, определяющих эксплуатационные свойства полимерных материалов.

В процессе переработки, хранения и эксплуатации эластомеры подвергаются действию многочисленных внешних факторов, которые вызывают инициирование и развитие химических и физических процессов, приводящих к изменению эксплуатационных свойств (рис. 1). В настоящее время можно указать, какие именно факторы старения действуют на те или иные изделия, включающие эластомеры (рис. 2). Известны также основные элементарные стадии старения, типы стабилизаторов и направление их действия (рис. 3).

Цель данного обзора — показать состояние основных направлений химической физики старения и стабилизации эластомеров.

II. ОБОБЩЕННЫЙ СПОСОБ АППРОКСИМАЦИИ КИНЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ

При изучении старения эластомеров как в естественных, так и в искусственных условиях получают различные кинетические зависимости изменения показателей эксплуатационных свойств материалов или показателей, косвенно связанных с этими свойствами (например, поглощение кислорода при термоокислительном старении, уменьшение массы образца при термической деструкции и т. д.).

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по кинетике старения полимеров, в том числе и эластомеров. Известны различные типы кинетических кривых. На рис. 4 для иллюстрации приведено несколько экспериментальных кривых старения различных эластомеров [6—11]. При формально-кинетическом описании старения полимеров представляет интерес получить обобщенные кинетические кривые, которые позволили бы, с одной стороны, классифицировать массив экспериментальных данных, с другой стороны, решить ряд практически важных задач, например, прогнозирования поведения эксплуатационных свойств при старении.

Известны математические функции, удовлетворительно описывающие каждый из указанных типов кинетических кривых. Выбор той или иной функции может проводиться, либо исходя из знания механизма процесса, либо на основе аналогий или эмпирического подбора путем аппроксимации экспериментальных данных по известным методам регрессионного анализа.

При старении в полимерном материале протекают разнообразные химические и физические процессы, однако в реальных условиях хранения и эксплуатации только некоторые из них приводят к изменению эксплуатационных свойств. Поэтому в целом ряде случаев изменение эксплуатационных свойств возможно связать с протеканием определенных процессов.

Уменьшение напряжения разрыва σ при высокотемпературном старении полимерных материалов в основном вызвано реакциями деструкции и удовлетворительно описывается уравнением:

$$\varphi = \exp(-\alpha t) \quad (1)$$

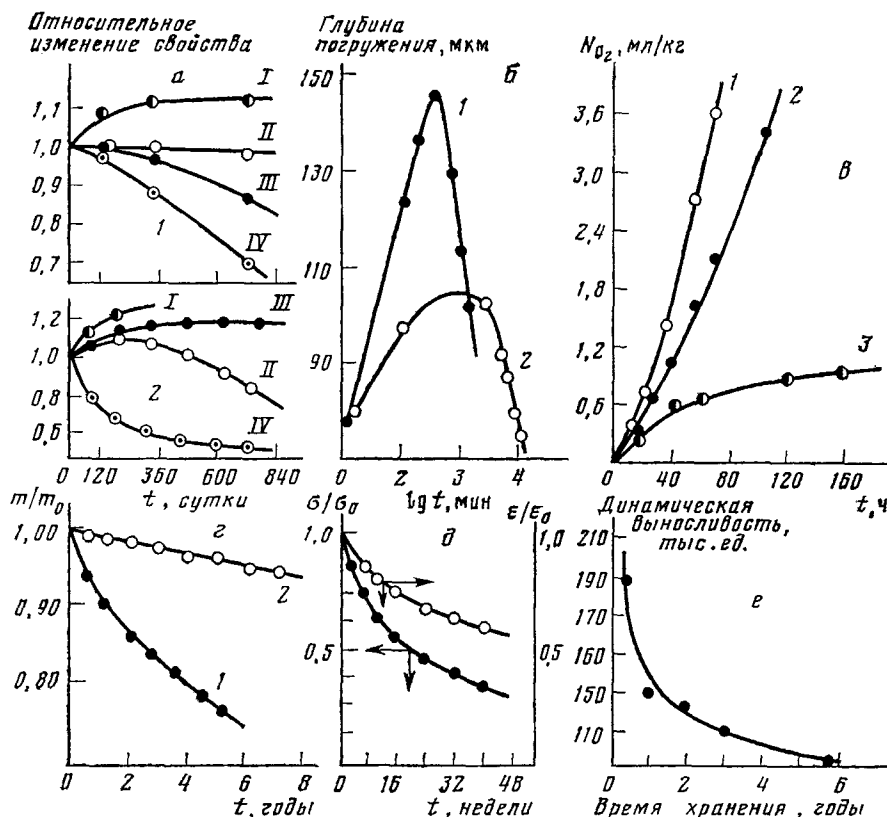


Рис. 4. Кинетические зависимости, полученные при старении различных эластомеров: а — изменение механических свойств образцов каучуков при естественном старении на климатической станции: 1 — бутылкаучук, 2 — бутадиенакрилонитрильный каучук (I — модуль Юнга, II — разрывное напряжение, III — микротвердость, IV — деформация при разрыве) б — изменение микротвердости резин на основе бутадиенитрильного каучука в трансформаторном масле при истирании: 1 — 170, 2 — 120°; в — поглощение кислорода латексом натурального каучука, содержащего 2% 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилакрилата, при 70°: 1 — без антиоксиданта, 2 — антиоксидант введен механически, 3 — антиоксидант химически связан с макромолекулами каучука; г — изменение массы полидиметилсилоксана (1) и сегментированного полиуретана (2) после имплантации в подкожную клетчатку кроликов; д — изменение механических свойств образцов фторсиликонового эластомера (Dow Corning, USA) при 200°; е — изменение динамической выносливости протекторной резины на основе бутадиенстирольного каучука при хранении в неотапливаемом помещении

где $\varphi = (\sigma/\sigma_\infty - 1)(\sigma_0/\sigma_\infty - 1)^{-1}$, α — коэффициент трансформации, σ_0 и σ_∞ — начальное и предельное напряжение. На рис. 5 приведена обобщенная кинетическая кривая уменьшения φ при старении различных пластмасс и эластомеров [12].

При старении эластомеров возрастает деформация, вызванная как реакциями сшивания, так и деструкцией. Накопление остаточной деформации ε описывается уравнением:

$$\varphi = 1 - \exp(-\alpha t) \quad (2)$$

где $\psi = (\varepsilon/\varepsilon_0 - 1)(\varepsilon_\infty/\varepsilon_0 - 1)^{-1}$, и обобщенная кинетическая кривая для ряда эластомеров приведена на рис. 6.

III. ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЕ СТАРЕНИЕ ЭЛАСТОМЕРОВ

В настоящее время накоплен большой массив данных по термоокислительному старению эластомеров, часть из которых обобщена в монографиях и обзорах [13—21]. Наиболее часто при термоокислительном старении изучают кинетику поглощения кислорода.

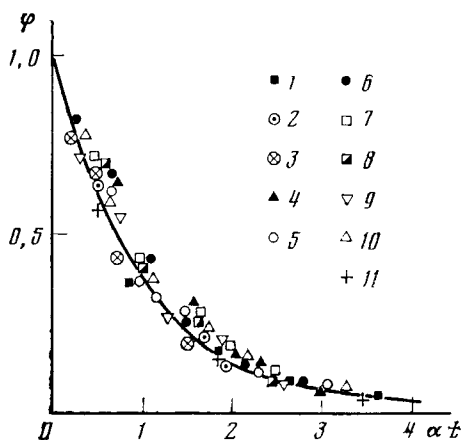


Рис. 5

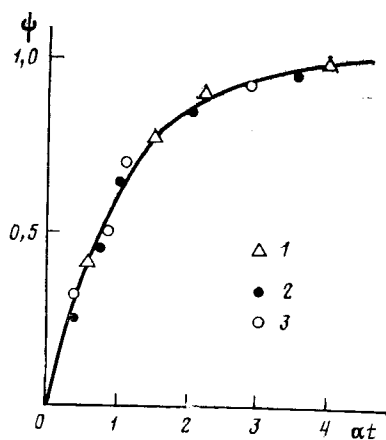
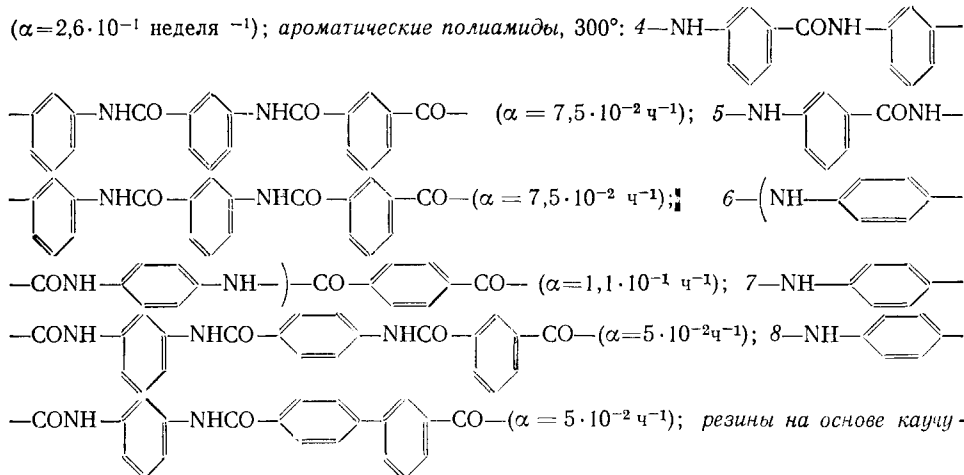


Рис. 6

Рис. 5. Обобщенная кинетическая кривая уменьшения разрывного напряжения при старении различных пластмасс и эластомеров: 1 — полиимидный композит, 300° ($\alpha = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$); 2 — фенилон, 220÷250° ($\alpha = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$); 3 — каптон-Н-пленка, 300° ($\alpha = 2,6 \cdot 10^{-1} \text{ неделя}^{-1}$); ароматические полиамиды, 300°:



ков: 9 — бутадиенстирольного, 90° ($\alpha = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$); 10 — бутадиеннитрильного, 20° ($\alpha = 0,1 \text{ год}^{-1}$); 11 — изопренового, 100° ($\alpha = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$)

Рис. 6. Обобщенная кинетическая кривая увеличения остаточной деформации при старении различных резин на основе полимеров: 1 — бутадиенстирольного, вакуум, 90° ($\alpha = 0,1 \text{ сут}^{-1}$); 2 — бутадиенстирольного, 120 атм, 70° ($\alpha = 0,2 \text{ сут}^{-1}$); 3 — бутадиен-акрилонитрильного, СКН-18, аммиак, 20° ($\alpha = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ сут}^{-1}$)

1. Формальная кинетика термоокислительного старения

Анализ экспериментальных данных по поглощению кислорода при термоокислительном старении различных полимеров как в открытых, так и в замкнутых системах показал, что встречается три основных типа кинетических кривых: кривые автоускоренного типа, кривые экспоненциально убывающие со временем и S-образные кинетические кривые [22].

Для поглощения кислорода при термоокислении эластомеров при температурах $< 200^\circ \text{C}$ характерны кинетические кривые первого типа; они описываются уравнением:

$$N_{\text{O}_2} = a(t - \tau)^2 \quad (3)$$

где N_{O_2} — количество поглощенного полимером кислорода, a — константа, τ — период индукции. Параметры a и τ зависят от строения полимера, давления кислорода и температуры. Это уравнение справедливо для неглубоких степеней окисления.

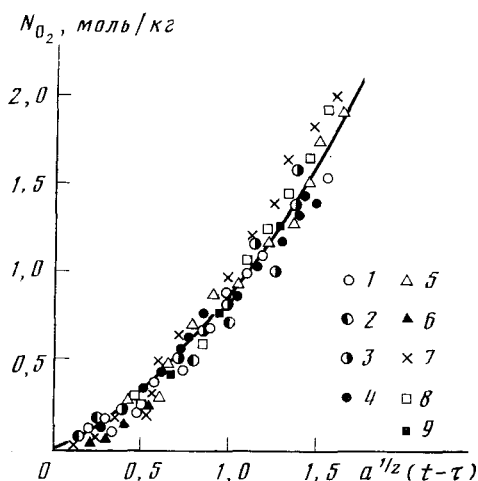


Рис. 7

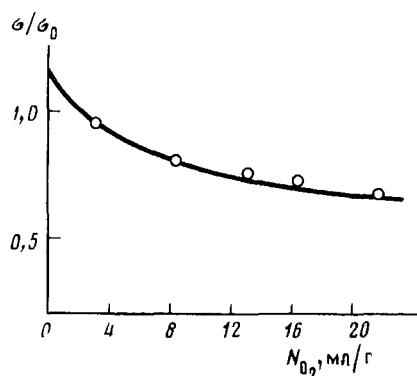


Рис. 8

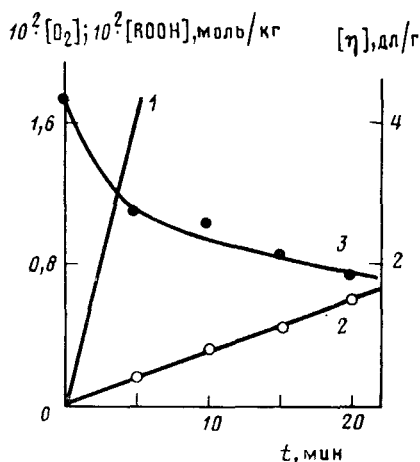


Рис. 9

Рис. 7. Обобщенная кинетическая кривая поглощения кислорода при окислении различных полимеров: 1 — полиэтилен (90°), 2 — полипропилен (130°), 3 — сополимер этилена с пропиленом (130°), 4 — поли-4-метилпентен — 1 (130°), 5 — вулканизат натурального каучука (110°), 6 — полистирол (160°), 7 — полигептен (100°), 8 — полинонен-1 (100°)

Рис. 8. Изменение относительной величины разрывного напряжения вулканизата бутадиенстирольного каучука в зависимости от количества поглощенного кислорода при 110° и давлении кислорода 1 атм

Рис. 9. Кинетика поглощения кислорода (1), накопления гидропероксидов (2) и изменения характеристической вязкости цис-1,4-полиизопрена (3) при 80° $[ДАК]_0 = 0,06$ моль/л

На рис. 7 приведена обобщенная кинетическая кривая поглощения O_2 при окислении различных полимеров, в том числе и эластомеров при $90-200^\circ C$. Аналогичного типа кинетические кривые могут быть получены для термоокисления вулканизатов с различным содержанием технического углерода [23], вулканизатов с различным строением основной цепи сетки [24], а также кинетические кривые, снятые при разных парциальных давлениях кислорода [25] и для вулканизатов с различным количеством связанной серы [26].

В [27] для полиолефинов было получено уравнение, связывающее изменение механических свойств (разрывного напряжения и удлинения при разрыве) с поглощением кислорода и накоплением кислородсо-

Таблица 1

Термоокислительная стойкость карбоцепных полимеров

Полимер	T_{18}^* , $^\circ C$	Полимер	T_{18}^* , $^\circ C$
Полипропилен	135	Поли-4-метилпентен-1	165
Полиизопрен	135	Полиэтилен	170
Полибутадиен	155	Полистирол	205
Полиметилметакрилат	160	Поливинилхлорид	210

* Температура, соответствующая поглощению 0,1 моль/кг кислорода за 15 минут.

державших групп в полимере. На рис. 8 представлены аналогичные экспериментальные данные, полученные при термоокислении вулканизата бутадиенстирольного каучука [21].

Термоокислительную стойкость полимеров было предложено характеризовать температурой, при которой происходит поглощение 0,1 моль/кг кислорода на воздухе в течение 15 мин [27] (табл. 1). Значение 0,1 моль/кг выбрано в соответствии с тем, что при таких количествах поглощенного кислорода в заметной степени начинается изменение химических и физических свойств полимеров.

2. Особенности твердофазных реакций при термоокислительном старении эластомеров

Кинетические исследования термоокислительного старения эластомеров всегда базировались на теоретических представлениях о процессах жидкофазного окисления углеводов. В результате многочисленных исследований было установлено, что жидкофазное окисление углеводов — цепной вырожденно-разветвленный процесс [4, 28—30].

Однако термоокисление эластомеров, как и других полимеров, несмотря на сходство кинетических закономерностей и продуктов реакции, имеет ряд отличий от жидкофазного окисления углеводов. В эластомерах могут находиться доменные структуры — сегрегированные в микрогетерофазу структурно подобные группы, в наполненных эластомерах — фаза «жесткого» адсорбированного на наполнителе каучука [31, 32]. Такая неоднородность физической структуры эластомеров и протекание реакций в твердой фазе создает следующие особенности термоокислительного старения твердых эластомеров.

1. Неоднородность пространственного распределения активных центров и реагентов (кислорода, радикалов, стабилизаторов).

2. Структурно-кинетическая неоднородность, т. е. распределение областей, различающихся частотами и амплитудами молекулярных движений, которые влияют на кинетику радикальных процессов.

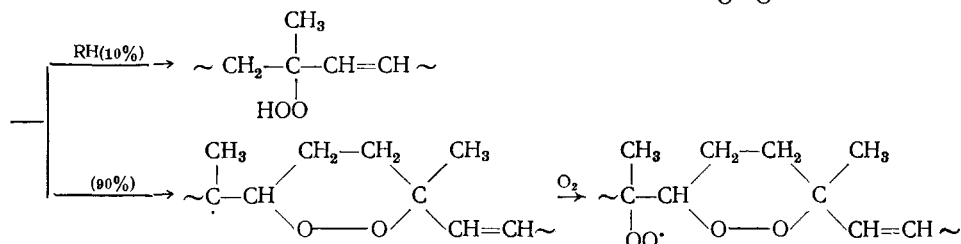
3. Медленное перемещение сегментов макромолекул в полимерах уменьшает скорость выхода радикалов из клетки по сравнению с жидкостью, поэтому вероятность рекомбинации радикалов в клетке эластомеров выше, чем в жидкости, т. е. клеточный эффект выражен ярче.

4. Более медленная диффузия кислорода в полимерах по сравнению с жидкими углеводородами обуславливает специфику реакций алкильных макрорадикалов, которые не только реагируют с кислородом, как это происходит в окисляющихся углеводородах, но и вступают в целый ряд других реакций: изомеризуются, отрывают H от соседних C—H-связей, реагируют с гидропероксидами [33].

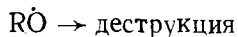
5. В жидкости радикалы \dot{R} и \dot{RO}_2 перемещаются за счет диффузии; в твердых полимерах диффузия свободнорадикальных частиц осуществляется медленно, и могут реализоваться другие механизмы перемещения свободной валентности — эстафетная миграция и перенос свободной валентности низкомолекулярными радикалами и молекулами [1, 34, 35]. Соотношение между этими механизмами зависит от условий окисления и от строения эластомера.

3. Механизм термоокислительной деструкции полидиенов

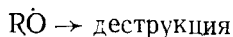
При термоокислительной деструкции *цис*-1,4-полиизопрена только часть поглощенного кислорода расходуется на образование гидропероксидных групп (рис. 9). Это связано с продолжением цепи окисления по двум направлениям [36, 37]: а) по реакции внутримолекулярного присоединения пероксидного радикала по двойной связи с образованием циклического пероксида с константой скорости k_p ; б) по реакции отрыва водородного атома α -метиленовой группы с образованием гидропероксида (k'_p).

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad | \\ \sim \text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2 \sim \xrightarrow{\text{RO}_2} \sim \text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H} \sim \rightleftharpoons \\ | \qquad \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \rightleftharpoons \sim \text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH} \sim \xrightarrow{\text{O}_2} \sim \text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\begin{array}{c} | \\ \text{O}-\text{O} \end{array}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH} \sim \rightarrow \end{array}$$


В результате окисления возникают пероксидные макрорадикалы, содержащие по соседству со свободной валентностью пероксидные мостики. Такие структурные фрагменты, идентифицированные методом ЯМР, неустойчивы и являются центрами деструкции полиизопрена, которая осуществляется по схеме:



Кинетические закономерности окислительной деструкции полиизопрена в присутствии ингибиторов были изучены в работе [38]. Оказалось, что в присутствии ингибитора (фенола, ароматического амина) появляется новый источник деструкции — реакция пероксидного макро-радикала с радикалом ингибитора In:


$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \sim \text{C} - \text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \searrow \text{O} - \text{O} \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_2 \\ \searrow \text{CH} = \text{CH} \sim \end{array} \\ | \\ \text{O} \cdot \end{array}$$
$$\sim \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \end{array}, \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \end{array} \quad \text{CH}=\text{CH} \sim$$

4. Стабилизация эластомеров

1400

Таблица 2

Кинетические параметры обрыва цепей на фенольных антиоксидантах в реакциях ингибированного окисления *цис*-1,4-полиизопрена (80°C , $p_{\text{O}_2} = 10^5 \text{ Па}$)

Антиоксидант	f	$k_7 \cdot k_8^{-1/2}$, (кг/моль с) $^{1/2}$
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил-4-метилфенол	2,0	$42,6 \pm 10,4$
2,2-Метилен-бис-(4-метил-6- <i>трет</i> -бутилфенол)	2,6	$42,1 \pm 9,9$
4,4-Метилен-бис-(2,6-ди- <i>трет</i> -бутилфенол)	2,7	$37,9 \pm 12,9$
1,3,5-Триметил-2,4,6-три-(4-окси-3,5-ди- <i>трет</i> -бутил)бензол	1,9	$28,9 \pm 6,4$
Эфир 4-окси-3,5-ди- <i>трет</i> -бутил-фенилпропионовой кислоты и пентаэритрата	2,0	$38,8 \pm 4,5$

щих цепи: доноры электронов и доноры протонов. Пространственно замещенные фенолы и ароматические амины в матрице полидиеновых эластомеров, как было показано методом ИК-спектроскопии, находятся в виде слабых π -комплексов с двойными связями [40].

Механизм действия антиоксиданта при окислении эластомеров зависит от его концентрации в полимере. В интервале концентраций от

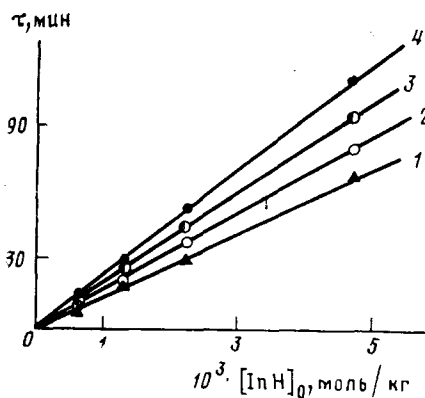


Рис. 10

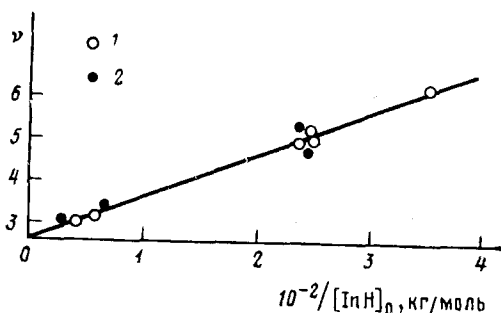


Рис. 11

Рис. 10. Зависимость индукционного периода окисления *цис*-1,4-полиизопрена от начальной концентрации антиоксидантов (80° , давление кислорода 10^5 Па): 1 — 1,3,5-триметил-2,4,6-три-(4-окси-3,5-ди-*трет*-бутилбензил) бензол; 2 — эфир 4-окси-3,5-ди-*трет*-бутилфенилпропионовой кислоты и пентаэритрата; 3 — 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-*трет*-бутилфенол; 4 — 4,4-метил-бис-(2,6-ди-*трет*-бутилфенол)

Рис. 11. Зависимость длины цепи ингибированного окисления *цис*-1,4-полиизопрена (v) от обратной величины концентрации антиоксидантов (80° , давление кислорода 10^5 Па): 1 — 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол; 2 — 2,2-метил-бис-(4-метил-6-*трет*-бутилфенол)

$4,5 \cdot 10^{-4}$ до $4,5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг окисление *цис*-1,4-полиизопрена в присутствии пространственно затрудненных фенолов протекает в цепном режиме с обрывом цепей на молекулах ингибитора; эффективность антиоксидантов в полимере близка к таковой для углеводородных сред (табл. 2) [38].

Скорость цепного ингибированного окисления равна:

$$W_{\text{O}_2} = \frac{k_2 [\text{RH}] W_0}{f k_7 [\text{InH}]_0} \quad (4)$$

где W_0 — скорость иницирования, f — коэффициент ингибирования, т. е. число кинетических цепей, обрываемых одной молекулой антиоксиданта.

На рис. 10 и 11 приведены зависимости индукционного периода окисления от начальной концентрации антиоксидантов и длины цепи ингибированного окисления v от обратной величины концентрации антиоксидантов.

Таблица 3

Кинетические характеристики ингибиторов окисления и деструкции *цис*-1,4-полиизопрена (80° , $p_{O_2} = 10^5$ Па)

Ингибитор	$k_7 \cdot k_8^{-1/2}$, (кг/моль с) $^{1/2}$	$10^{-3} \frac{W_{\text{дест}} [\text{InH}]_0}{W_0^2 \epsilon}$
	43	5,5
	36	2,5
	52	2,1
	333	0,27
	3,9	1,4
	4,4	1,4

В интервале концентраций от $4,5 \cdot 10^{-3}$ до $4,5 \cdot 10^{-2}$ моль/кг скорость окисления равна [38]

$$W_{O_2} = \frac{aW_0}{[\text{InH}]_0} + bW_0 \quad (5)$$

где a и b — коэффициенты. Первый член в уравнении (5) отражает протекание цепного процесса окисления с продолжением цепи по реакции RO_2 и RH ; второй член связан с участием радикалов ингибитора в продолжении цепи.

Скорость деструкции *цис*-1,4-полиизопрена зависит от скорости иницирования и от начальной концентрации антиоксиданта:

$$W_{\text{дест}} = k_{\text{дест}} \frac{cW_0^2}{fk_7 [\text{InH}]_0} \quad (6)$$

где $k_{\text{дест}}$ — константа скорости деструкции, c — коэффициент.

Коэффициент пропорциональности между $W_{\text{дест}}$ и $W_0^2/[\text{InH}]_0$ является мерой торможения антиоксидантом процесса деструкции. Между $k_7(RO_2 + \text{InH})$ и $W_{\text{дест}}[\text{InH}]_0/W_0^2$ нет симбатности. Таким образом, для подбора эффективных стабилизаторов важно знать их способность обрывать кинетические цепи и подавлять окислительную деструкцию.

В табл. 3 приведены кинетические характеристики ингибиторов фенольного и аминного типа в реакциях окисления и деструкции *цис*-1,4-полиизопрена.

В последние годы термоаналитические методы (ДСК, ДТА и ТГА) с успехом используются для определения эффективности действия стабилизаторов в эластомерах [41].

Термоокислительную стойкость каучуков, содержащих одинаковое количество различных антиоксидантов, оценивают по двум параметрам: по времени появления экзотермического пика окисления в изотермических условиях (период индукции τ) и по температуре начала этого пика при динамическом нагреве (T_0).

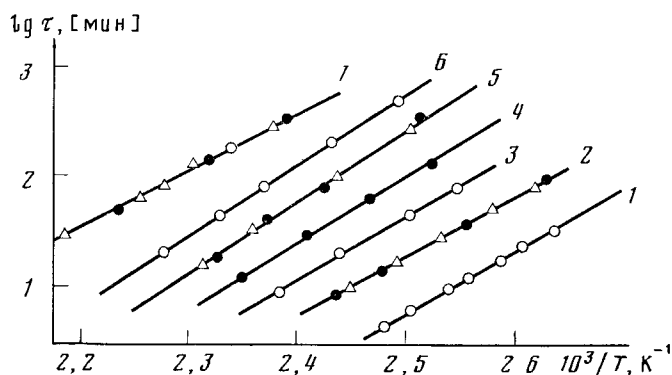


Рис. 12. Зависимость между $\lg \tau$ и $1/T$ для различных композиций: 1 — полиизопрен; 2 — очищенный натуральный каучук (НК), НК+2,6-ди-*трет*-бутил-*n*-кризол; 3 — НК+1,7,10,16-тетраокси-4,13-диазаацклооктадекан; 4 — НК+N-фенил- β -нафтиламин; 5 — НК+N-изопропил-N-фенил-*n*-фенилендиамин, НК+цикдиэтилдитиокарбамат; 6 — сырой НК; 7 — НК+N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамин, НК+n-(*n*-толуенсульфамида)дифениламин

На рис. 12 приведены линейные зависимости между $\lg \tau$ и обратной температурой, причем прямые, полученные для различных образцов, практически параллельны. Аналогичные результаты получены в [42]. По этим данным была построена обобщенная зависимость $\lg \tau = 1/(T + \Delta T)$, где ΔT — фактор, определяемый как разность температур $T_{\text{от}} - T_{\text{обр}}$ (рис. 13). Найденные зависимости открывают широкие возможности не только для оценки эффективности действия стабилизаторов, но также для прогнозирования сроков службы полимерных изделий.

IV. ФОТООКИСЛИТЕЛЬНОЕ СТАРЕНИЕ ЭЛАСТОМЕРОВ

1. Механизм фотоокислительного старения

Фотоокисление эластомеров — цепной свободнорадикальный процесс с вырожденным фоторазветвлением на гидропероксидах. Это подтверждается видом кинетических кривых накопления продуктов реакции — кетонов и спиртов, которые носят S-образный характер, в то время как кривая изменения концентрации гидропероксидных групп имеет экстремальный характер, причем максимум концентрации гидропероксидов соответствует максимальной скорости накопления продуктов окисления (рис. 14).

Обрыв кинетической цепи может быть квадратичным (например, в полибутадиене) или линейным (например, в полиизопрене). Это проявляется в разном характере зависимости скорости окисления от интенсивности света (рис. 15). Длина цепи окисления полиизопрена почти не зависит от интенсивности света и составляет ~ 100 звеньев, в то время как для полибутадиена при уменьшении скорости инициирования, например от $8 \cdot 10^{-7}$ до $8 \cdot 10^{-9}$ моль/кг·с, длина цепи возрастает от 100 до 1000 звеньев [43].

Линейный обрыв цепи в некоторых каучуках свидетельствует о распаде пероксидных радикалов с образованием низкомолекулярных радикалов. В отличие от более широко известной схемы окисления, в соответствии с которой обрыв цепи осуществляется при прямом взаимодей-

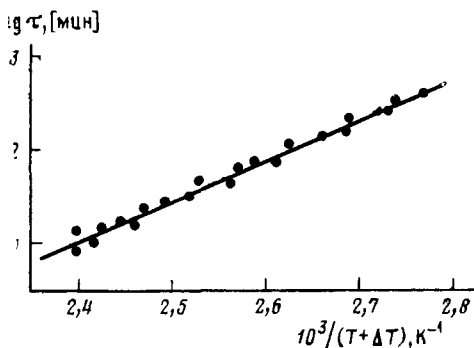


Рис. 13

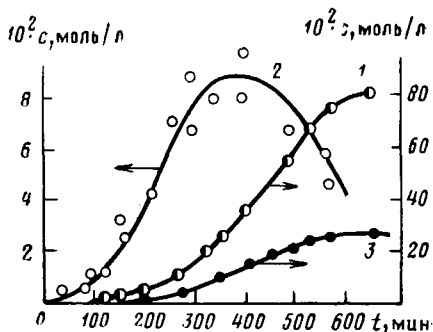


Рис. 14

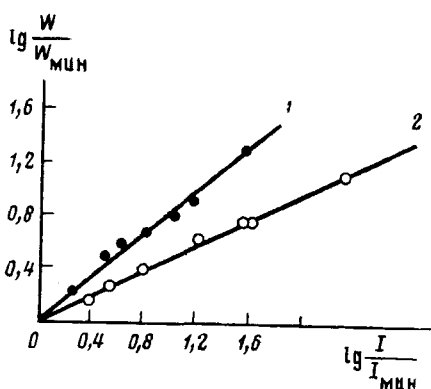


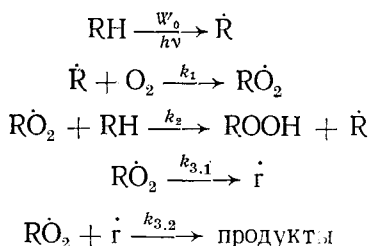
Рис. 1

Рис. 13. Обобщенная зависимость $\lg \tau$ от $1/(T + \Delta T)$, где $\Delta T = T_{\text{от}} - T_{\text{об}}$ — разность температур начала экзотермического пика для эталона и образца

Рис. 14. Кинетические кривые накопления гидроксильных (1), карбонильных (2) и гидропероксидных (3) групп при облучении пленок (0,1 мм) из полиизопрена светом с $\lambda = 300$ нм

Рис. 15. Зависимость скорости окисления от интенсивности света I при сенсibilизированном фотоокислении полиизопрена (1) и полибутадиена (2); $W_{\text{мин}}$ и $I_{\text{мин}}$ — минимальные значения скорости и интенсивности

ствии макрорадикалов, в этом случае схема имеет вид:



где $\dot{\text{r}}$ — низкомолекулярный радикал. Выражение для скорости окисления имеет вид:

$$W = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = \frac{k_2[\text{RH}]}{k_{3.1}} W_0 \quad (7)$$

В общем случае зависимость скорости окисления от скорости иницирования (т. е. от интенсивности света) имеет сложный характер, так как при больших скоростях иницирования с процессом распада радикалов, проводящего к линейному обрыву цепи, конкурируют реакции прямого взаимодействия макрорадикалов, приводящие к появлению зависимости типа $W \sim W_0^{1/2}$. Изменение характера зависимости скорости окисления от скорости иницирования наблюдается, например, при фотоокислении блочных и статистических сополимеров бутадиена и стирола [44].

При комнатных температурах свободные радикалы, образующиеся при фотоокислении полидиенов, малоустойчивы, поэтому кинетика их превращения изучена при низких температурах [45]. Облучение каучуков УФ-светом приводит к появлению сигналов ЭПР со слабым разрешением (рис. 16), которые относят к концевым аллильным радикалам.

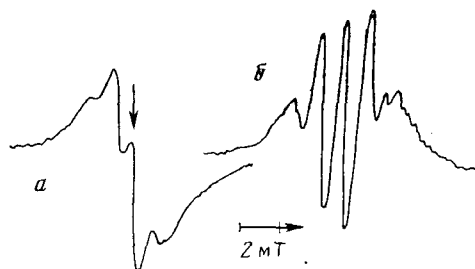


Рис. 16. Спектры ЭПР облученного УФ-светом *цис*-полибутадиена при 77 К: *а* — первая производная, *б* — вторая производная; стрелкой указано положение сигнала ДФПГ

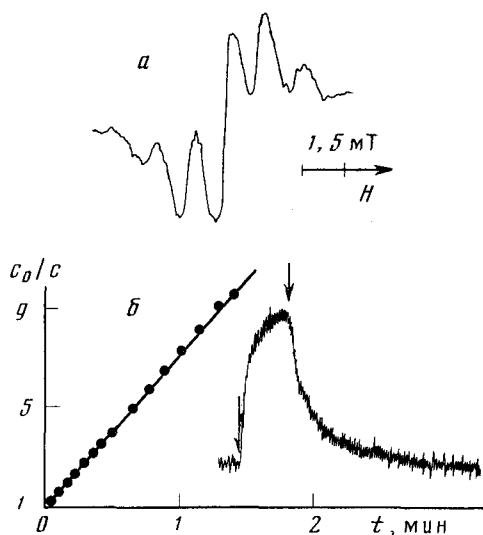
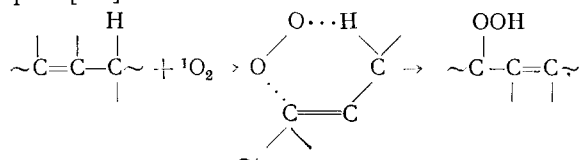


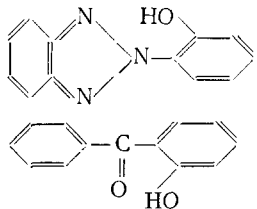
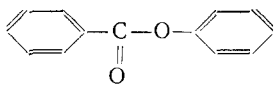
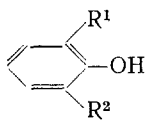
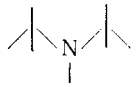
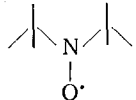
Рис. 17. Спектр ЭПР радикалов, регистрируемых при сенсibilизированном окислении полибутадиена (*а*) и кинетика их накопления и гибели при включении и выключении света (*б*); моменты включения и выключения света отмечены стрелками

При нагревании они могут превращаться в аллильные, а в присутствии кислорода — в пероксидные радикалы [46].

Изучение природы и кинетики превращения радикалов непосредственно в условиях протекания фотоокисления показало, что аллильные радикалы являются основными свободнорадикальными частицами, регистрируемыми методом ЭПР (рис. 17). Гибель свободной валентности в полибутадиене осуществляется при рекомбинации аллильных, а не пероксидных радикалов, как это обычно бывает при окислении насыщенных полимеров [47]. Эту особенность следует учитывать при стабилизации эластомеров.

Альтернативный рассмотренному выше цепному свободнорадикальному механизму, механизм сенсibilизированного окисления с участием синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$, состояние $^1\Delta_g$), обсуждаемый рядом авторов [48], оказывается неэффективным. Получившая широкое распространение гипотеза о ключевой роли синглетного кислорода в процессах фотоокисления полимеров основана на представлениях о высокой реакционной способности двойных связей по отношению к синглетному кислороду в растворах [49]:



Тип стабилизатора	Основной фрагмент	Эффективность в полидиенах	Основной механизм	Дополнительный механизм	Фактор, лимитирующий эффективность
Бензотриазолы и бензофенолы		низкая	тушение	экранирование (большие толщины)	—
Фенилбензоаты и фенилсалициаты		низкая	перегруппировка в бензоаты	экранирование (большие толщины)	—
Ароматические амины	$\text{Ar}-\text{NH}-\text{Ar}$	низкая	взаимодействие	—	светостойкость
Пространственно-затрудненные фенолы		средняя	взаимодействие с радикалами	—	светостойкость
Пространственно-затрудненные амины		высокая	окисление с образованием ингибиторов	—	светостойкость нитро- сильных радикалов
Стабильные нитрокислородные радикалы		высокая	взаимодействие с радикалами	—	светостойкость
Комплексы (диалкилдитиокарбаматы) металлов	ML_n , где $\text{L}=\text{R}_2\text{N}-\overset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{S}-$	средняя	разложение гидропероксидов	взаимодействие с радикалами; экранирование	низкая светостойкость
Азофенолы и азоамины	$\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}-\text{X}$, где $\text{X}=\text{OH}, \text{NH}_2$	высокая	взаимодействие с радикалами	экранирование (большие толщины)	низкая светостойкость

Однако в эластомерах реакционная способность двойных связей оказалась значительно (в 10^2 — 10^3 раз) ниже [50]. Это является основной причиной того, что путь с участием $^1\text{O}_2$ не может конкурировать с радикально-цепным механизмом окисления материалов на основе полидиенов.

2. Светостабилизация эластомеров

В настоящее время установлены следующие основные механизмы действия светостабилизаторов полимерных материалов: а) экранирование (способность поглощать УФ-свет); б) тушение возбужденных состояний полимера или добавок; в) дезактивация примесей; г) разложение гидропероксидов; д) взаимодействие со свободными радикалами.

Экспериментальные данные по действию стабилизаторов в полидиенах свидетельствуют о том, что наиболее эффективными светостабили-

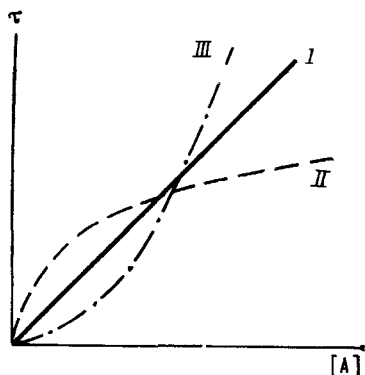


Рис. 18

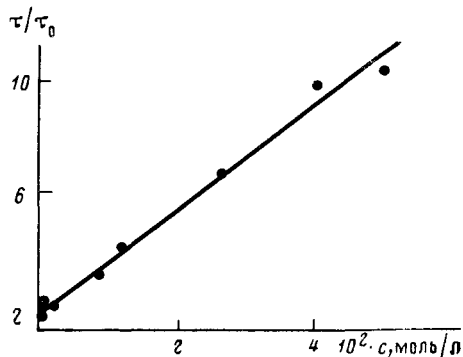


Рис. 19

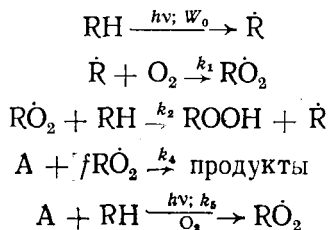
Рис. 18. Типы зависимостей периодов индукции при фотоокислении эластомеров от концентрации светостабилизаторов [A]

Рис. 19. Зависимость величины индукционного периода фотоокисления бутадие-стирольного каучука ДССК-30 от концентрации 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилокси-пиперидин-1-оксида

заторами являются светостойкие антиоксиданты (табл. 4). Важную роль играет также экранирование.

Преобладание этих двух механизмов приводит к тому, что для большинства наиболее эффективных для полидиенов светостабилизаторов характерными оказываются три типа концентрационных зависимостей периодов индукции при фотоокислении эластомеров (рис. 18). В соответствии с теорией критических явлений, при ингибированном окислении [51] первого типа (рис. 18, кривая I), близкая к линейной зависимость индукционного периода τ от концентрации стабилизатора [A] наблюдается в том случае, если величина параметра k_{ROOH}/W_0 , характеризующего соотношение скоростей вырожденного разветвления и иницирования на примесях, не превышает 10^7 л/моль. Именно такая зависимость характерна для относительно светостойких, слабо поглощающих антиоксидантов класса стабильных нитроксильных радикалов в полидиенах (рис. 19) вследствие большой величины W_0 .

Второй тип зависимости τ от [A] (с насыщением, кривая II на рис. 18), наблюдается, когда стабилизатор фотохимически нестабилен и может иницировать фотоокисление:



В этом случае

$$\tau = \frac{1}{k_5 (1 + m/f)} \ln \left\{ 1 + \frac{k_5 (1 + m/f) [A]}{W_0} \right\} \quad (8)$$

где m — число радикалов, образующихся из стабилизатора A , f — коэффициент ингибирования. Пример такой зависимости приведен на рис. 20.

Третий тип зависимости, которому отвечает кривая III на рис. 18, характерен для случая, когда одно и то же вещество выполняет функцию и антиоксиданта, и УФ-адсорбера. Концентрационная зависимость

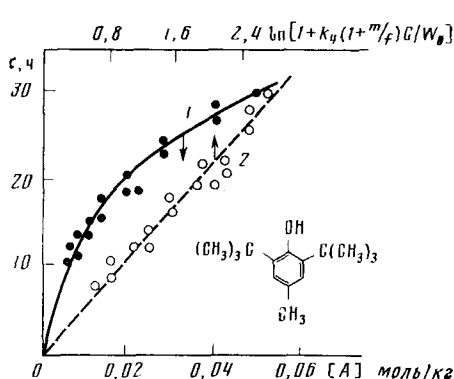


Рис. 20

Рис. 20. Зависимость индукционного периода фотоокисления пленки блок-сополимера бутадиена и стирола ИСТ-30 от концентрации 4-метил-2,6-ди-трет-бутилфенола (1) и ее линейная анаморфоза в координатах уравнения (8) (2)

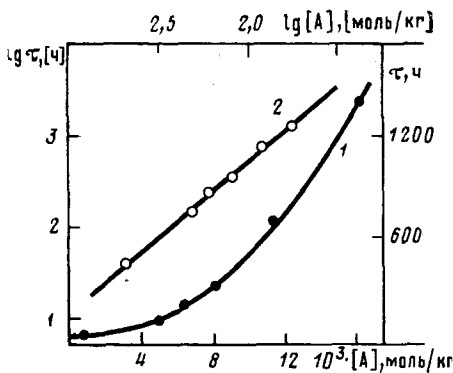


Рис. 21

Рис. 21. Зависимость величины индукционного периода фотоокисления пленки блок-сополимера бутадиена и стирола ИСТ-30 от концентрации 3-метил-4-оксифенилазо (азобензола) (1) и ее логарифмическая анаморфоза (2)

τ описывается уравнением

$$\tau = \frac{2,3f [A]^2 \epsilon l}{W_0} \quad (9)$$

где ϵ — коэффициент поглощения, l — толщина пленки полимера. Соответствующая этому типу экспериментальная кривая приведена на рис. 21.

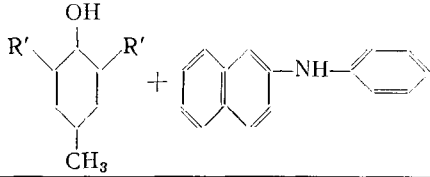
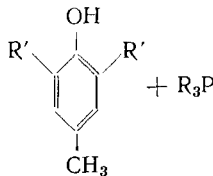
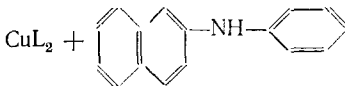
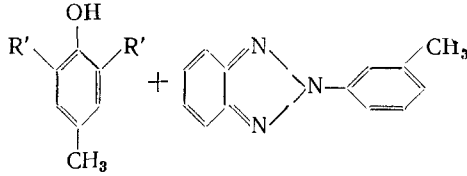
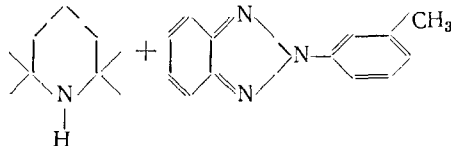
а) Синергизм при светостабилизации полимеров

На практике для стабилизации эластомеров, как и других полимерных материалов, широко используют синергические смеси стабилизаторов, классификация которых, а также механизмов синергизма даны в табл. 5 [52—57].

При фотоокислении полимеров синергизм способны проявлять системы, действующие по двум фундаментальным принципам: с взаимодействием и без взаимодействия компонентов. Основными среди возможных механизмов являются физические, связанные с тушением возбужденных состояний антиоксидантов, диффузией антиоксиданта из защищенного УФ-адсорбером объема в окисляющийся поверхностный слой, а также с влиянием добавок на распределение стабилизаторов в полимерах.

Количественный анализ диффузионного механизма синергизма проведен для не поглощающего свет антиоксиданта и сильно поглощающего УФ-адсорбера, равномерно распределенных по толщине образца [55]. Интенсивность света в пленке полимера уменьшается при удалении от облучаемой поверхности пропорционально $\exp(-\epsilon s x)$, где x — расстояние от поверхности, s — концентрация. По этому же закону меняется скорость фотохимических процессов по толщине образца, и можно считать, что фотохимические процессы протекают в узкой приповерхностной зоне шириной $1/\epsilon s$. Антиоксидант, имеющийся в полимере, расходуется

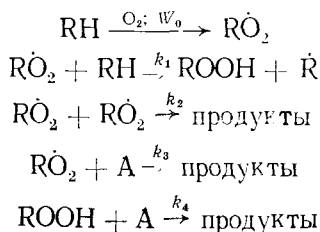
Основные механизмы действия синергических систем

Механизм	Общая схема действия	Пример системы
Термоокисление		
Регенерация активного ингибитора	$\begin{array}{c} \text{A}^1 - \dot{\text{R}} \\ \uparrow \\ + \text{A}^2 \end{array}$	
Снижение критической концентрации ингибитора	$\begin{array}{l} \text{RO}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \dot{\text{R}} \\ \text{ROOH} \rightarrow \text{RO}_2 \\ \text{RO}_2 + \text{A}^1 \rightarrow \text{продукты} \\ \text{ROOH} + \text{A}^2 \rightarrow \text{продукты} \end{array}$	
Образование нового стабилизатора	$\text{A}^1 + \text{A}^2 \rightarrow \text{A}^3$	
Фотоокисление		
Тушение возбужденных состояний антиоксиданта	$\begin{array}{c} \text{A} - \text{A}^* \rightarrow \text{продукты} \\ \uparrow \\ \text{Q} \end{array}$	
Диффузия антиоксиданта из защищенного УФ-адсорбером объема в фотоокисляющийся поверхностный слой	$[\text{A}]_{\text{эфф}} = [\text{A}]_{\text{ср}} L/l$	

Обозначения: L — толщина образца, l — толщина поверхностного слоя, A^* — возбужденное состояние стабилизатора, Q — тушитель, $\text{R}' = \text{C}(\text{CH}_3)_3$.

в этой зоне с гораздо большей скоростью, чем в более глубоких слоях. Возникающий градиент концентраций приводит к появлению диффузионного потока антиоксиданта из объема в поверхностный слой, причем этот поток снижает скорость фотопроцесса в зоне реакции, а глубоко расположенные слои образца служат «резервуаром» антиоксиданта.

Для процесса окисления, который описывается следующей общей схемой:



с учетом диффузии антиоксиданта в зону, где протекает окисление, получена система уравнений

$$\frac{\partial [\dot{R}O_2]}{\partial t} = W_0 \exp(-\varepsilon c x) - f_p k_3 [\dot{R}O_2] [A] - 2k_2 [\dot{R}O_2] \quad (10)$$

$$\frac{\partial [A]}{\partial t} = -k_4 [ROOH] [A] - f_p k_3 [\dot{R}O_2] [A] - \frac{\partial^2 [A]}{\partial x^2} D \quad (11)$$

$$\frac{\partial [ROOH]}{\partial t} = k_1 [RH] [\dot{R}O_2] - f_r k_4 [ROOH] [A] \quad (12)$$

с начальными условиями

$$[A]_{t=0} = [A]_0; [\dot{R}O_2]_{t=0} = 0; [ROOH]_{t=0} = 0$$

и граничными условиями

$$\left. \frac{\partial [A]}{\partial x} \right|_{x=0, x=l} = 0; \left. \frac{\partial [\dot{R}O_2]}{\partial x} \right|_{x=0, x=l} = 0; \left. \frac{\partial [ROOH]}{\partial x} \right|_{x=0, x=l} = 0$$

где l — толщина пленки, D — коэффициент диффузии антиоксиданта, ε и c — коэффициент поглощения и концентрация УФ-адсорбера, f_p и f_r — коэффициенты ингибирования и разветвления.

В общем виде система может быть решена численно, а при ряде физических обоснованных упрощающих допущений — и в аналитической форме. Наибольший интерес с точки зрения практики представляют два характерных случая.

1. Режим быстрой диффузии, когда концентрация A практически одинакова по толщине образца. Для сильно поглощающих образцов, при использовании A , реагирующих со свободными радикалами, имеем:

$$\tau = \left\{ \frac{([A]_0 - [A])}{W_0} \right\} f_p \varepsilon c l \quad (13)$$

В случае для A , реагирующих с пероксидами, получим:

$$\tau = \left\{ \frac{([A]_0 - [A])}{(k_2 [RH])} \right\} f_r \varepsilon c l \left(\frac{2k_3}{W_0} \right)^{1/2} \quad (14)$$

2. Диффузионно-контролируемый режим. В результате диффузии происходит «подпитка» антиоксидантом поверхностного слоя, однако это не приводит к выравниванию концентрации A по толщине образца. Соответствующие выражения для τ имеют вид:

$$\tau = \pi D \{ f_p \varepsilon c ([A]_0 - [A]) / 2W_0 \}^2 \quad (15)$$

$$\tau = [2\pi D k_3 / W_0] \{ f_r \varepsilon c ([A]_0 - [A]) / (2k_3 [RH]) \}^2 \quad (16)$$

Как следует из теоретических зависимостей, светостойкость образца зависит от общей концентрации стабилизаторов, соотношения компонентов (оптимальным является соотношение 1:1), толщины образца, а в диффузионно-контролируемом режиме — и от интенсивности света. Эти зависимости проверены экспериментально. Как видно на примере результатов, приведенных на рис. 22, наблюдается хорошее соответствие между теорией и экспериментом.

б) Синергизм при тушении светостабилизаторами возбужденных состояний антиоксидантов

Если антиоксидант фотохимически активен, то синергизм возможен при использовании в качестве второго компонента светостабилизатора, способного дезактивировать возбужденные состояния антиоксиданта. В присутствии смеси тушителя Q и антиоксиданта A зависимость индукционного периода от концентраций имеет вид

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \ln(1 + \beta [A] \eta) / \eta \ln(1 + \beta [A]) \quad (17)$$

где $\beta = k_5(1 + m/f)/W_0$, k_5 — константа скорости фотохимической реакции антиоксиданта, $\eta = [A^*]_Q/[A^*]$ — коэффициент, характеризующий снижение константы скорости фотохимического инициирования с участием А в присутствии Q. На рис. 23 показана зависимость относительного значения периода индукции фотоокисления пленок полибутадиена от относительной концентрации тушителя, иллюстрирующая этот механизм синергизма.

Недавно на основании детального изучения растворимости и распределения добавок в полимерах предложен новый принцип построения синергических систем, основанный на использовании добавок, влияю-

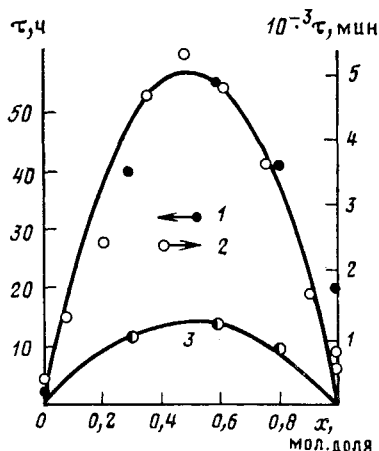


Рис. 22

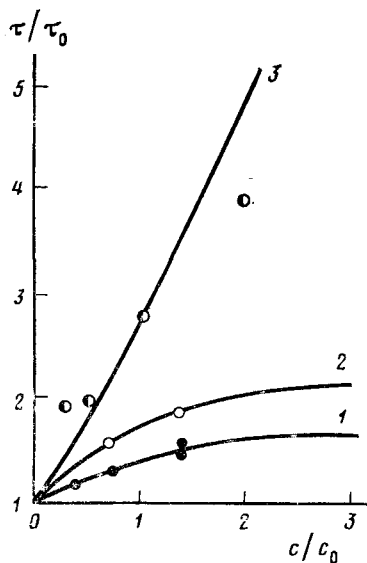


Рис. 23

Рис. 22. Зависимость индукционного периода от мольной доли антиоксиданта при фотоокислении пленок полибутадиена толщиной 60 (1) и 10 мкм (3), содержащих смесь 2-окси-4-гептоксибензофенона и 4-метил-2,6-ди-трет-бутилфенола, а также пленок полихлоропрена, содержащих смесь 2-окси-4-гептоксибензофенона и бис(2-окси-3-трет-бутил-5-метилфенил)метана (2)

Рис. 23. Зависимость периода индукции от концентрации тушителя. Кривые — теоретические расчеты при $\beta [A_0] = 2$ (1), 4 (2) или 20 (3); точки — экспериментальные данные для смеси 2-окси-4-гептоксибензофенона и бис(2-окси-3-трет-бутил-5-метилфенил)метана (1, 2) или 2,6-ди-трет-бутил-4-фенилфенола (3)

щих на распределение стабилизатора в полимерах. В качестве таких добавок могут выступать как относительно инертные в химическом отношении вещества (например, поверхностно-активные вещества), так и некоторые стабилизаторы. При этом наиболее высокая эффективность синергической смеси достигается при использовании в качестве дополнительно вводимых добавок светостабилизаторов [57].

в) Влияние надмолекулярной структуры на эффективность светостабилизаторов.

В настоящее время широкое применение находят термоэластопласты. Эти материалы занимают по своим свойствам промежуточное положение между пластиками и эластомерами и представляют собой блок-сополимеры. При значительном различии свойств блоков, они образуют различные фазы с довольно резкой межфазной границей [58, 59]. К таким материалам относятся, например, блок-сополимеры диенов со стиролом. В этом случае на кинетику фото процессов влияет распределение стабилизаторов между фазами и их миграция из одной фазы в другую. Для блок-сополимеров диенов со стиролом различие в реакционной способности добавок в «жесткой» и эластомерной фазе столь су-

ственно, что это свойство можно использовать для изучения распределения и миграции добавок.

Так, например, уже после кратковременного облучения УФ-светом образцов сополимеров, содержащих стабильные нитроксильные радикалы, в полидиеновой фазе они расходуются практически полностью, а в полистирольной — не более чем на 10% (рис. 24, а и б). При выдерживании образца в темноте концентрация нитроксильных радикалов в полистирольной фазе снижается, а в полидиеновой — возрастает (рис. 24, в), и при длительном хранении восстанавливается исходное распределение добавки. Эти данные позволили оценить распределение стабилизатора между фазами и определить значение коэффициента диффузии в «жесткой» фазе.

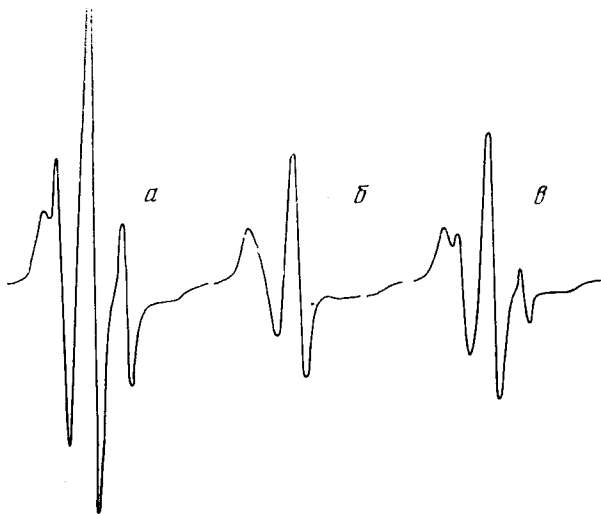


Рис. 24. Спектры ЭПР 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидил-1-оксила до (а) и после облучения в течение 2,5 мин УФ-светом (б), а также после выдерживания облученного образца в темноте в течение 100 мин (в)

Светостойкость сополимера зависит от соотношения объемов «жесткой» и эластомерной фаз. Для эффективной стабилизации необходимо применять добавки, преимущественно концентрирующиеся в жесткой фазе, где они более устойчивы к действию света и откуда они способны диффундировать в окисляющуюся эластомерную фазу и обеспечивать ее фотостабилизацию. Межфазную диффузию стабилизатора следует учитывать также при выборе условий ускоренных испытаний эластомеров на светостойкость.

V. ОЗОННОЕ СТАРЕНИЕ ЭЛАСТОМЕРОВ

Озон является активным фактором старения эластомеров, содержащих двойные связи в главной цепи макромолекул. Озон образуется в местах, где работают электродвигатели, проводится электросварка и применяются источники УФ-света. В атмосфере больших городов, промышленных предприятий образуются значительные количества агрессивных газов, выделяемых с выхлопными газами автомобилей и дымами предприятий. Из этих газов в особых метеорологических и географических условиях под действием солнечного света образуется фотохимический смог, одним из компонентов которого является озон. Концентрация озона в фотохимическом смоге (до $5 \cdot 10^{-1}$ мг/м³) является достаточной для протекания старения большинства резино-технических изделий [60].

По мере присоединения озона к макромолекулам эластомера наблюдается образование и разрастание поверхностных трещин, накопление в

поверхностном слое кислородсодержащих групп. Поглощение озона растянутыми образцами эластомеров существенно отличается от поглощения недеформированными образцами [61]. Скорость поглощения озона образцами в отсутствие растягивающих напряжений после нескольких минут экспозиции уменьшается. Образующийся на поверхности слой, в котором двойные связи прореагировали, тормозит дальнейшее поглощение озона. В случае растянутых образцов скорость поглощения озона остается близкой к начальной, так как образующиеся трещины под влиянием механических напряжений раскрываются и непрерывно регенерируют новую поверхность.

1. Кинетика и механизм деструкции полимеров под действием озона

При действии озона на полимеры наблюдается уменьшение молекулярной массы и накопление кислородсодержащих функциональных групп (кислот, кетонов, пероксидов и т. д.) [62]. В табл. 6 приведены эффективные константы скорости реакции озона с функциональными группами и значения числа разрывов цепи на один акт реакции (n) в растворе в CCl_4 . Для полимеров наблюдается тенденция: с увеличением константы скорости реакции озона с полимером уменьшается число разрывов на каждый акт реакции.

В табл. 7 приведены константы скорости реакции озона с эластомерами, нанесенными на мелкозернистый силикагель с целью исключения диффузионных ограничений. Значения этих констант скорости хорошо коррелируют с константами скорости для соответствующих полимеров в растворе (рис. 25). Это позволяет прогнозировать озоностойкость эла-

Таблица 6

Константы скорости реакции озона с различными полимерами
 $k_{\text{эфф}}$ и число разрывов цепи n на один акт реакции в растворе
с CCl_4 при 20°C [62]

Полимер	$k_{\text{эфф}}$, л/моль·с	n
Полифенил	$5,0 \cdot 10^{-2}$	—
Полинафталин	$2,0 \cdot 10^3$	—
Поликарбонат	3,0	—
Полиизобутилен	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,05
Полиэтилен	$4,6 \cdot 10^{-2}$	0,1
Сополимер этилена с пропиленом	$6,0 \cdot 10^{-2}$	0,06
Полипропилен	$8,0 \cdot 10^{-2}$	0,1
Полистирол	0,3	0,01
Поливинилциклогексан	0,8	—
Полифенилацетилен	$1,4 \cdot 10^3$	—
Полибутадиен	$6,0 \cdot 10^4$	0,06
Полиизопрен	$4,4 \cdot 10^5$	0,002
Полихлоропрен	$1,0 \cdot 10^4$	—

Таблица 7

Значение констант скоростей реакции озона с эластомерами,
нанесенными на мелкозернистый силикагель при 20°C

Эластомер	$10^{-4} \cdot k_{\text{эфф}}$, кг/моль·с
Натуральный каучук	10,5
Полиизопрен	10,5
Полибутадиен	5,1
Сополимер бутадиена со стиролом (СКС-30 АРКП)	4,6
Полихлоропрен	1,0
Бутилкаучук	10,5

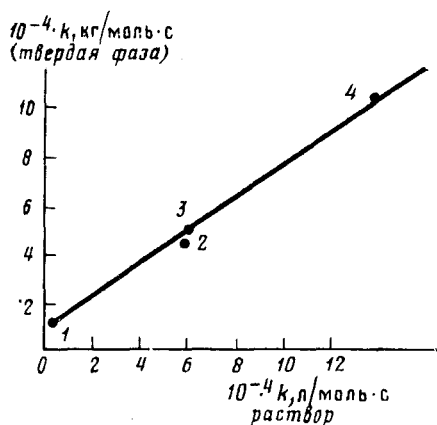


Рис. 25

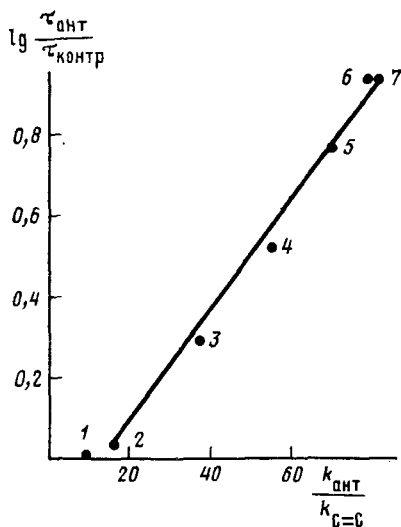
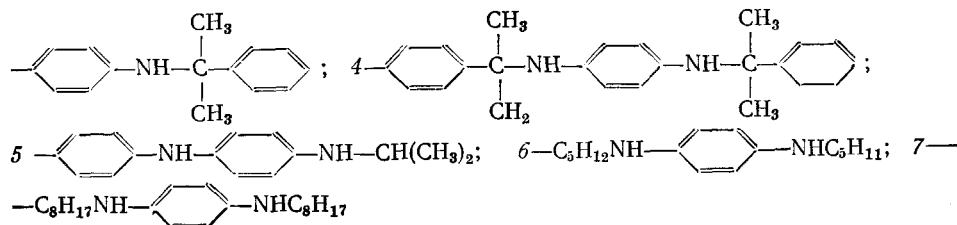


Рис. 26

Рис. 25. Корреляция между константами скорости реакции озона с полидиенами в растворе и в твердой фазе: 1 — полихлоропрен, 2 — сополимер бутадиена со стиролом, 3 — *цис*-полибутадиен, 4 — *цис*-полиизопрен

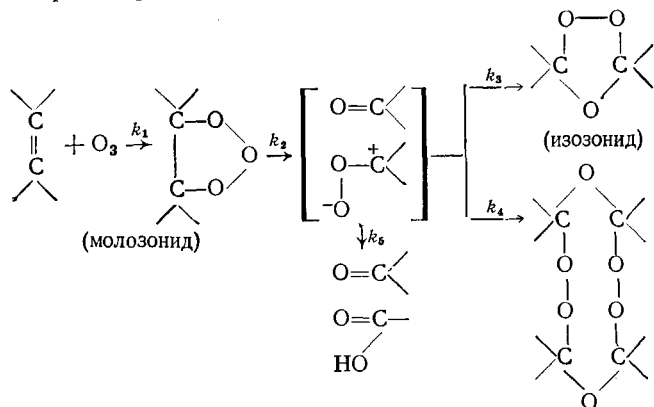
Рис. 26. Логарифмическая зависимость оптимального времени $\tau_{\text{ант}}$ появления трещин от относительной константы скорости взаимодействия озона с антиозонантами в растворе в CCl_4 ; $k_{\text{ант}}$ и $k_{\text{с=с}}$ — константы скорости реакции озона с антиозонантом и двой-

ной связью соответственно: 1 — контроль; 2 — $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_7\text{H}_{14}\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$; 3 — $\text{CH}_3\text{O}-$



стомерных материалов с помощью модельных экспериментов, проведенных в растворе.

Деструкция фрагментов эластомеров с ненасыщенными связями происходит через образование молозонидов и цвиттер-ионов по схеме:



Разрыв макромолекул происходит только за счет реакции с константой k_5 ; вклад этой реакции не превышает 1—2%. Основным продуктом реакции является изозонид.

2. Защита полимерных материалов от действия озона

Для защиты эластомеров от действия озона используются антиозонанты и воск. Антиозонанты включают соединения двух классов: *n*-фенилендиаминов и дигидрохинолинов. Имеются различные объяснения защитного действия *n*-фенилендиаминов по отношению к озону:

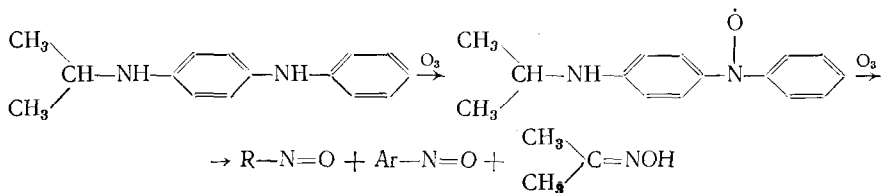
а) антиозонант реагирует с озоном, диффундируя к поверхности изделия и образуя защитный слой, являющийся физическим барьером [63]. Указанный механизм не объясняет эффективности применения антиозонантов в эластомерах, подвергаемых динамическому нагружению, когда защитный слой не может сохранять сплошность;

б) антиозонант реагирует с продуктами присоединения озона к полимеру, предотвращая распад образующихся озонидов [64—66] или связывая концы разорванных цепей [67, 68]. Эта гипотеза не имеет пока достаточно убедительных экспериментальных подтверждений;

в) антиозонант является катализатором разложения озона на поверхности эластомеров. Этот механизм не согласуется с кинетикой процесса;

г) антиозонант — мощный конкурент двойных связей эластомера в реакции с озоном. Этот механизм, несмотря на удовлетворительное согласование со многими экспериментальными данными [69], не позволяет объяснить, почему не эффективны другие добавки, активно реагирующие с озоном [70].

Озон образует с *n*-фенилендиамином нитроксильные радикалы, которые далее превращаются в нитрозоалкилы, нитрозоарилы и оксимы [71]:



Дигидрохиноны менее активны, чем *n*-фенилендиамины, однако антиозонанты этих классов обнаруживают синергизм во влиянии на озоностойкость [72].

Из перечисленных объяснений защитного действия антиозонантов экспериментально наиболее подтвержденным является последний: антиозонант перехватывает озон на поверхности эластомера. На рис. 26 приведена логарифмическая зависимость относительного времени до появления трещины от относительной константы скорости взаимодействия озона с антиозонантом в растворе в CCl_4 [69].

Защитное действие восков основано на двух эффектах [73]: создание барьерного слоя на поверхности, уменьшающим проницаемость полимера по отношению к озону, и взаимодействие с озоном. Для защитных восков также имеет место корреляция между временем до появления трещины и константами скорости взаимодействия озона с восками (табл. 9).

Таблица 9

Константы скорости взаимодействия озона с защитными восками в растворе в CCl_4 при 23° С и время до появления трещины при атмосферном старении на СКИ-3 [73]

Воск	$k \cdot 10^3$, л/моль·с	τ , сут	
		Батуми	Ташкент
Парафин	4	30	32
МЭВ-1	42	54	60
МЭВ-2	60	180	90
МЭВ-4	70	100	65
Церезит-80	6	119	59
МЭВу-2	107	687	105

VI. ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИЙ ЭЛАСТОМЕРОВ

Обнаружено и количественно изучено влияние напряжений на реакционную способность макромолекул эластомеров в различных типах реакций. Влияние напряжений может быть ускоряющим, замедляющим и нейтральным. Теоретическая интерпретация экспериментальных данных с позиций метода переходного состояния и конформационного анализа приведена в работе [74].

В реальных изделиях перенапряжения могут возникать в области дефектов (например, в устье трещины); именно здесь и следует ожидать проявления описанных выше эффектов.

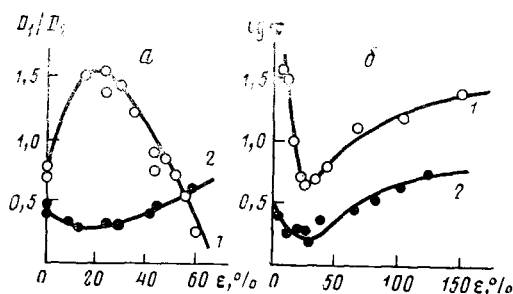


Рис. 27. а — Изменение оптической плотности D_{1720}/D_{1640} (1) и D_{1640}/D_{1375} (2) от величины деформации *цис*-полиизопрена при реакции с озоном ($[O_3] = 7 \cdot 10^{-8}$ моль/л, 20°); б — изменение времени химической релаксации *цис*-полиизопрена от величины деформации в атмосфере озона: 1 — $[O_3] = 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л, 2 — $[O_3] = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 20°

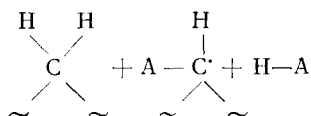
Одним из наиболее опасных реагентов является озон атмосферы, действие которого сопровождается образованием микро- и макротрещин. На рис. 27 приведены данные по влиянию растягивающих напряжений и деформаций на скорость роста трещин, долговечность, степень окисления и время химической релаксации эластомеров. При увеличении нагрузки на начальном этапе наблюдается рост указанных параметров до деформации $\sim 20\%$. Затем наблюдается замедление процесса деструкции — с ростом растягивающих напряжений растет устойчивость по отношению к озонному старению. В этом состоит принципиальное отличие от хорошо известной зависимости долговечности полимеров от нагрузки — экспоненциальное падение долговечности с ростом σ (уравнение Журкова).

Явление «критической» деформации можно объяснить изменением реакционной способности двойной связи. Этот эффект обусловлен конкуренцией двух противоположных процессов: образованием трещин, ускоряющим деструкцию, и снижением реакционной способности двойной связи в устье трещины. Первый фактор проявляется уже при самых малых деформациях. Вклад второго возможен лишь при появлении перенапряжений, поэтому при малых деформациях преобладает первый фактор, а при более высоких — второй [74].

Наиболее ярко критическая деформация проявляется у эластомеров с *цис*-структурой: натурального каучука и его синтетического аналога — полиизопрена, а также полибутадиена. Во всех этих случаях растягивающие деформации не увеличивают жесткости эластомеров, поэтому объяснить снижение скорости окислительной деструкции с ростом деформации изменением физических свойств невозможно. Замедляющее влияние физического фактора может проявляться лишь в системах, в которых по мере растяжения происходит уменьшение молекулярной подвижности, как, например, у бутадиен-стирольного каучука с *транс*-структурой; однако, для таких систем критическая деформация выражена в значительно меньшей степени. Основной причиной, видимо, является то, что они имеют *транс*-конфигурацию мономерных звеньев, двойная связь которых не уменьшает реакционную способность под влиянием нагрузок.

Протекание многих реакций эластомеров сопровождается перегибридизацией атома углерода основной цепи из sp^2 - в sp^3 -состояние. Это могут быть как свободнорадикальные процессы, так и реакции, проте-

кающие по механизмам S_N1 и S_N2 . Одним из наиболее распространенных процессов такого типа является отрыв атома водорода:



где А — акцептор водорода (молекула, радикал или атом, например, O_3 , O_2 , RO_2 , HO , CCl_3 , Cl , Br , стабильные нитрокислородные радикалы и др.). Эта реакция весьма существенна в процессе термоокислительной деструкции эластомеров (иницирование, продолжение цепи и др.).

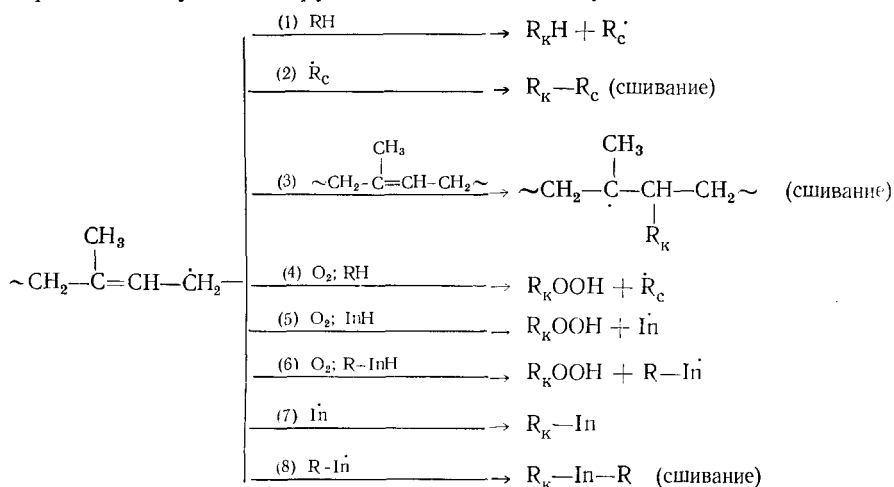
Проведенные в последнее время исследования показали, что скорость рассматриваемого класса реакций повышается под действием внешних растягивающих напряжений. Получено универсальное уравнение, связывающее скорость реакции с величиной нагрузки и температурой [74]:

$$\ln \left(\frac{v_\sigma}{v_0} \right) = \frac{\alpha \sigma}{RT} \quad (18)$$

где v — скорость реакции, индексы σ и 0 относятся к полимерному образцу под нагрузкой и без нее соответственно, σ — напряжение, α — коэффициент пропорциональности, зависящий от природы акцептора и от надмолекулярной структуры образца.

VII. РОЛЬ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ ИСТИРАНИИ ВУЛКАНИЗАТОВ

Антиоксиданты оказывают существенное влияние на скорость истирания вулканизатов с полисульфидными поперечными связями в режиме «скатывания», причем низкомолекулярные антиоксиданты увеличивают, а связанные с сеткой антиоксиданты уменьшают скорость процесса [75]. Эти данные объясняются следующей схемой превращения концевых макрорадикалов, возникающих при механических разрывах вулканизационной сетки в зоне очага разрушения, который образуется при отдираании лоскута и закручивании его в «сетку».



где R_K и R_C — концевой и срединный радикалы соответственно.

Реакции (2), (3), (8) приводят к образованию новых сшивок и тем самым к заживлению дефектов сетки, что и является причиной замедления истирания в отсутствие низкомолекулярных антиоксидантов.

При наличии низкомолекулярных антиоксидантов концевые макро-радикалы в зоне растущего очага разрушения стабилизируются в реакциях с антиоксидантами и тем самым предотвращают процессы заживления дефектов сетки [75].

Проблема старения и стабилизации эластомеров составляет крупный раздел полимерного материаловедения — науки о создании полимерных

материалов, сохранении и регулировании их физических свойств. Химические процессы изменяют структуру и физические свойства полимеров; в свою очередь, структурно-физические свойства полимера сильно влияют на направление и скорость его химических превращений.

Таким образом, химико-физический подход к проблемам полимерного материаловедения наилучшим образом соответствует специфике этой области, он сочетает проблемы физики и химии эластомерных материалов, открывает новые пути и принципы управления их свойствами и стабильностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 1937.
2. Поллер З. Химия на пути в третье тысячелетие. М.: Мир, 1982, 400 с.
3. Эмануэль Н. М. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 2113.
4. Эмануэль Н. М. Там же, 1981, т. 50, с. 1721.
5. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 360 с.
6. Honskus J. Skripta University 17 listopadu, Praha, 1968.
7. Зуев Ю. С. Физ.-хим. механика материалов, 1971, т. 7, с. 41.
8. Scott G. Mater. Plast. et Elast., 1977, № 5, p. 298.
9. Гумаргалиева К. З. В сб.: Центральное бюро научно-технической информации. Мед-пром. СССР, М., 1981, № 2.
10. Bartholomeev E. R. Rubber Chem. Technol., 1959, v. 32, p. 1587.
11. Фролова Б. В. В сб.: Пневматические шины из синтетического каучука. М.: НИИП, 1979.
12. Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers/Ed. by Jellinek H. H. G. Amsterdam: Elsevier, 1978.
13. Buist G. W. Ageing and Weathering of Rubber. London, 1956.
14. Кузьминский А. С., Лежнев Н. И., Зуев Ю. С. Окисление каучуков и резин. М.: Госхимиздат, 1957.
15. Batemann L. In: Chemistry and Physics of Rubberlike Substances. London, 1963, p. 136.
16. Scott G. Atmospheric Oxidation and Antioxidants. Amsterdam; Elsevier, 1965.
17. Кузьминский А. С., Кавун С. М., Кирпичев В. П. Физико-химические основы получения, применения и переработки эластомеров. М.: Химия, 1976.
18. Пиотровский К. Б., Тарасова З. Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. М.: Химия, 1980.
19. Bevilacqua E. M. J. Polym. Sci., 1961, v. 49, p. 495.
20. Mayo R. R., Egger K., Irwin K. C. Rubber Chem. and Technol., 1968, v. 41, p. 271.
21. Shelton J. R. Rubber and Plastics News, 1983, № 10, p. 92.
22. Эмануэль Н. М., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П., Шляпников Ю. А., Моисеев Ю. В. Докл. АН СССР, 1985, т. 280, с. 416.
23. Кузьминский А. С., Лежнев Н. И. Докл. АН СССР, 1952, т. 83, с. 111.
24. Parker C. R., Chappmann D. A. Rubber Chem. and Technol., 1972, v. 45, p. 467.
25. Shelton J. R., Cok W. L. Ind. Eng. Chem., 1953, v. 45, p. 392.
26. Cok W. L., Shelton J. R. Ibid., 1954, v. 46, p. 2237.
27. Эмануэль Н. М. Докл. АН СССР, 1984, т. 275, с. 408.
28. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
29. Эмануэль Н. М., Гал Д. Окисление этилбензола. М.: Наука, 1984.
30. Гагарина А. Б., Некипелова Т. Д., Эмануэль Н. М. Докл. АН СССР, 1982, т. 264, с. 1412.
31. Краус Дж. В кн.: Усиление эластомеров/Под ред. Крауса Дж. М.; Химия, 1968, с. 128.
32. Fujiwara S., Fujioto K. J. Macromol. Sci. Chem., 1970, v. 4, p. 1119.
33. Шилов Ю. Б., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед., 1977, т. А19, с. 1244.
34. Денисов Е. Т. Эстафетная модель цепного окисления полимеров. Препринт ИХФ АН СССР. Черногоровка, 1973. 12 с.
35. Денисов Е. Т. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 1090.
36. Golub M. A., Hsu M. S. Rubber Chem. and Technol., 1975, v. 48, p. 953.
37. Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед., 1983, т. А25, с. 781.
38. Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т. Там же, 1983, т. А25, с. 1035.
39. Пантелеева И. Л., Ильина Е. А., Кавун С. М. Там же, 1984, т. А26, с. 1471.
40. Pecsok R. L. J. Degrad. and Stab., 1981, v. 3, p. 161.
41. Goh S. H. Thermochim. Acta, 1984, v. 75, p. 323.
42. Shelton J. K. Rubber Chem. and Technol., 1954, v. 27, p. 120.
43. Иванов В. Б., Кузнецова М. Н., Ансерт Л. Т., Шляпникох В. Я. Высокомолек. соед., 1978, т. А20, с. 465.
44. Иванов В. Б., Буркова С. Г., Морозов Ю. Л., Шляпникох В. Я. Там же, 1978, т. Б20, с. 852.
45. Милинчук В. К., Клишипонт Э. Р., Пшежецкий С. Я. Макромолекулы. М.: Химия, 1980, с. 128.
46. Cartensen P. In: ERS Applied Polymer Research. N. Y.: Acad. Press, 1973, p. 159.

47. Иванов В. Б., Буркова С. Г., Морозов Ю. Л., Шляпинтох В. Я. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 1330.
48. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление и фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978.
49. Trozzolo A. M., Winslow H. F. *Macromolecules*, 1968, v. 1, p. 98.
50. Ivanov V. B., Shlyapintokh V. Ya. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1978, v. 16, p. 899.
51. Эмануэль Н. М., Гагарина А. Б. Успехи химии, 1966, т. 35, с. 619.
52. Иванов В. Б., Ефремын А. Ф., Розенбойм Н. Л., Шляпинтох В. Я. *Высокомолек. соед.*, 1983, т. А25, с. 1209.
53. Карпухина Г. В., Эмануэль Н. М. Докл. АН СССР, 1984, т. 276, с. 1163.
54. Иванов В. Б., Розенбойм Н. А., Ангерт Л. Г., Шляпинтох В. Я. Там же, 1978, т. 241, с. 609.
55. Петросян Р. А., Багдасарян Р. В., Ордуханян К. А. *Арм. хим. журн.*, 1974, т. 27, с. 635.
56. Ivanov V. B., Losovskaya E. L., Shlyapintokh V. Ya. *Polym. Photochem.*, 1982, v. 2, p. 55.
57. Ivanov V. B., Losovskaya E. L., Shlyapintokh V. Ya. XXV Microsymposium on Macromolecules, Prague, 1983, p. 17.
58. Ношей А., Мак-Грант Дж. Блок-сополимеры: критический обзор. М.: Мир, 1980.
59. Балашов Б. Б., Ефремын А. Ф., Иванов В. Б., Тарасова З. Н., Шляпинтох В. Я. *Высокомолек. соед.*, 1984, т. 26, с. 1427.
60. *Ozone and Other Photochemical Oxidants*/Ed. by Shedow K. Washington: Nat. Acad. Sci., 1977, p. 14.
61. Разумовский С. Д. Докл. АН СССР, 1982, т. 268, с. 129.
62. Razumovskii S. D., Zaikov G. E. *Developments in Polymer Stabilization*, London — N. Y.: Appl. Sci. Publ., 1983, v. 6, p. 239.
63. Andries E. H. *Rubb. Chem. Technol.*, 1979, v. 52, p. 823.
64. Lorenz O. H., Parks C. R. *Ibid.*, 1963, v. 36, p. 201.
65. Зыев Ю. С. Каучук и резина, 1965, № 8, с. 12.
66. Cox W. *Rubb. Chem. Technol.*, 1969, v. 32, p. 364.
67. Murry R. W., Story D. R. *Rubb. Age*, 1961, v. 89, p. 115.
68. Ангерт Л. Г. Каучук и резина, 1974, № 8, с. 22.
69. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. 322 с.
70. Braden M., Gent A. V. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1962, v. 6, p. 449.
71. Anries J. C., Ross D. B. *Rubb. Chem. Technol.*, 1975, v. 48, p. 41.
72. Виноградова Т. Н., Зимченко Н. П. Защита шинных резин от воздействия озона и утомления. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1969.
73. Маврина Р. М., Ангерт Л. Г. Повышение озоно- и атмосферостойкости резиновых изделий с помощью защитных восков. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1983.
74. Роров А. А., Заиков Г. Е. *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1983, v. C23, p. 1.
75. Ильина Е. А., Кавун С. М., Евстратов В. Ф. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, с. 1410.

Институт химической физики
АН СССР, Москва