

УДК 541.64.

© 1991 г.

СТАРЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Зайков Г. Е.

Представлены новейшие данные о кинетических закономерностях деструкции полимеров и путях стабилизации полимерных материалов различных классов. Рассмотрены достижения в области термической, термоокислительной, озонной, фотоокислительной, радиационной, механических, гидролитической и биологической деструкции полимеров, обсуждены проблемы прогнозирования стойкости полимеров, их смесей и некоторых композиционных материалов в условиях хранения и эксплуатации. Описаны новые методы исследования процессов деструкции. Рассмотрено влияние специфики твердого состояния на протекание реакций в полимерной матрице.

Библиография — 145 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2220
II. Влияние межмолекулярных взаимодействий на кинетику процессов деструкции в твердом полимере	2221
III. Влияние надмолекулярной структуры полимера на термоокислительные процессы	2222
IV. Новый метод изучения структурно-физических особенностей полимерных матриц	2223
V. Проблемы стабилизации полимеров в процессе их переработки. Стабилизация при высоких температурах	2224
VI. Взаимодействие полимеров с компонентами, загрязняющими атмосферу	2227
VII. Озонное старение каучуков и резин	2228
VIII. Фотодеструкция и светостабилизация ряда полимеров	2229
IX. Кинетика и механизм окислительных реакций напряженных полимеров	2233
X. Радиационное старение полимеров	2236
XI. Гидролитическая деструкция гетероцепочных полимеров	2236
XII. Взаимодействие полимеров с биосредами	2238
XIII. Защита материалов полимерными покрытиями	2240
XIV. Прогнозирование свойств полимерных изделий	2242
XV. Старение и стабилизация термостойких полимеров	2244
XVI. Заключение	2244

I. ВВЕДЕНИЕ

Проблемы старения и стабилизации полимеров продолжают оставаться актуальной задачей для химиков-исследователей и практиков, работающих в области высокомолекулярных соединений. Продление времени «жизни» полимерных изделий в условиях их эксплуатации и хранения равносильно увеличению производства этих изделий и улучшению их качества. Достаточно точное прогнозирование времени надежной эксплуатации позволяет полнее использовать полимерные изделия без риска их выхода из строя.

На первый план сейчас выходят вопросы охраны окружающей среды от полимерных отходов. С этой целью разрабатываются научные основы процессов разложения использованных полимеров до мономеров с последующей их полимеризацией или пиролиза полимеров до низкомолекулярных соединений с утилизацией полученных продуктов. Поскольку до сих

пор значительную (во многих странах основную) часть полимерных отходов сжигают в специальных печах или на свалках, вопросы охраны окружающей среды оказываются тесно связанными с проблемами пиролиза и горения полимеров. Немаловажное значение имеет также вторичная переработка использованных полимеров в новые полимерные изделия.

Вновь обретает актуальность использование процессов деструкции для модификации полимерных изделий с целью улучшения их эксплуатационных свойств (прежде всего с целью изменения свойств поверхности), а также создание полимеров с регулируемым «временем жизни».

Проблема предотвращения деструкции полимеров впервые в нашей стране была поставлена во второй половине 1940-х годов [1–3]. Дальнейшее развитие она получила в работах Неймана М. Б. с сотр. [4–6]. Впоследствии ей был придан строгий количественный характер [7, 8]. С 1966 по 1984 гг. работы по этой проблеме у нас в стране возглавил академик Эмануэль [9, 10], расширивший масштаб исследований и организовавший международное сотрудничество [11, 12].

II. ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССОВ ДЕСТРУКЦИИ В ТВЕРДОМ ПОЛИМЕРЕ

Еще в работах Н. М. Эмануэля и сотр. [9, 10] было показано, что твердый полимер обладает рядом особенностей, обусловленных прежде всего подвижностью полимерной цепи. Было предложено понятие «полихроматической кинетики» реакций в полимерной матрице, когда наряду с молекулярно-массовым распределением следует учитывать зависимость констант скорости элементарных химических реакций от диффузионных свойств системы, доступности реагирующих связей, оптимальности структуры активированного комплекса и т. д. «Полихроматичность» кинетики реакций объясняется в основном энергетическими затруднениями (достаточно широким разбросом в значениях энергий активации данной элементарной реакции).

В последние годы предложена новая модель [12–15], согласно которой полихроматичность кинетики реакций в полимерной матрице объясняется изменением энтропийного члена, входящего в выражение для константы скорости. Количество и распределение межмолекулярных связей различной природы (донорно-акцепторных, электростатических, ван-дер-ваальсовых и т. д.) в образце полимера определяет распределение неассоциированных и ассоциированных мономерных звеньев по длине блоков.

На основе теории активированного комплекса было получено выражение для константы скорости реакции разрыва полимерной цепи

$$k = k_0 \exp [(\alpha_1 - \alpha)n], \quad (1)$$

где k_0 — константа скорости реакции без учета изменения гибкости цепи, α и α_1 — коэффициенты, характеризующие потерю гибкости неассоциированного участка цепи длиной в n мономерных звеньев в исходном и переходном состояниях соответственно. Член $\exp(\alpha_1 - \alpha)$ зависит преимущественно от энтропии системы, так как α и α_1 характеризуют потерю гибкости цепи.

Константа k_0 обычно близка к аналогичной константе скорости реакции с участием низкомолекулярных соединений. Как следует из уравнения (1), энергия активации не зависит от длины блока; с изменением длины блока изменяется предэкспоненциальный член константы скорости реакции. В исходном состоянии энтропия системы распределяется отсутствием свободного вращения звеньев цепи.

Так как на практике имеет место распределение неассоциированных мономерных звеньев по длине блоков, то кинетика реакции может быть

полихроматической. Она зависит от предыстории образца, поскольку распределение по блокам определяется условиями синтеза, переработки и эксплуатации образца, находящегося в стационарном, но не в равновесном состоянии. С увеличением температуры изменяются как константы скорости протекающих реакций, так и соотношение блоков различной длины. Эти представления позволяют по-новому объяснить наблюдавшуюся многими исследователями зависимость скорости процесса и «наблюдаемой энергии активации» от температуры.

При достижении блоком неассоциированных мономерных звеньев определенной длины в системе возникает термодинамическая возможность разрыва цепи по середине блока. Это позволяет иначе трактовать наблюдаемый в ряде случаев переход процесса деструкции от разрыва цепи по концам (низкие температуры) к разрыву «по закону случая» (высокие температуры) и осуществления реакций в спицах полимерах лишь начиная с определенной температуры.

III. ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРА НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Вопрос о характере и роли надмолекулярной структуры аморфных полимеров связан с физико-химическими особенностями поведения полимерных изделий. В последние годы появилось достаточно много данных о роли надмолекулярных структур в полимерных реакциях.

Рядом ученых [16–23] выдвинута идея о роли структурной микротетерогенности в химических реакциях, протекающих в полимерной матрице. Создана модель гетерофазных процессов в твердом полимере. Предполагают, что полимер состоит из множества малых по размеру образований, а реакции в полимере происходят на их поверхности.

Роль структурной микротетерогенности в химических реакциях была рассмотрена при изучении модельной полимерной цепной реакции с участием пероксида бензоила. На примере стеклообразного поликарбоната [16], триацетата целлюлозы [17], полипропилен [18] и расплавленного полиэтилена [19] было показано, что превращение макромолекул может включать последовательно протекающие сопряженные неоднородные реакции, которые происходят в двух структурных зонах глобулярных агрегатов: в относительно плотной оболочке и в более рыхлой объемной микроФазе (модель «икры»).

Исследование окисления полиэтиленоксида показало, что микротетерогенность предопределяет гетерофазный режим окисления [20, 21]. Предложенная структурно-кинетическая модель реакции позволила найти кинетическое уравнение, описывающее изменение концентрации гидропероксида $[ROOH]$

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = W_{\max}^{ROOH} [ROOH]^{\frac{1}{2}} (C + [ROOH])^{-\frac{1}{2}} - aW_i k_{[ROOH][A]} [ROOH] t \quad (2)$$

и соответствующее интегральное выражение для $[ROOH]t$, которое согласуется с экспериментальными данными. В уравнении (2) W_{\max}^{ROOH} — максимальная скорость накопления $[ROOH]$, достигаемая в момент полной потери гидропероксидом функции разветвляющего агента; C — составная константа; W_i — скорость инициирования (инициирование протекает по гетерогенному механизму на границе раздела структурных зон); $aW_i t$ — концентрация накапливающегося в расплаве альдегида, который реагирует с $ROOH$ и обеспечивает достижение $[ROOH]_{\max}$; $k_{[ROOH][A]}$ — константа скорости реакции альдегида с $ROOH$. Данный результат важен тем, что он стимулирует внимание исследователей на выяснении роли надмолекулярных структур в автоокислении полимеров. Идеи, касающиеся роли

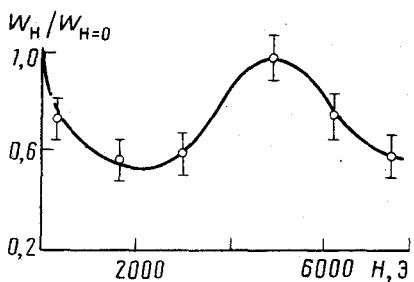


Рис. 1

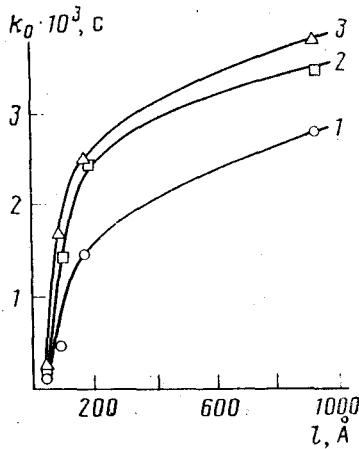


Рис. 2

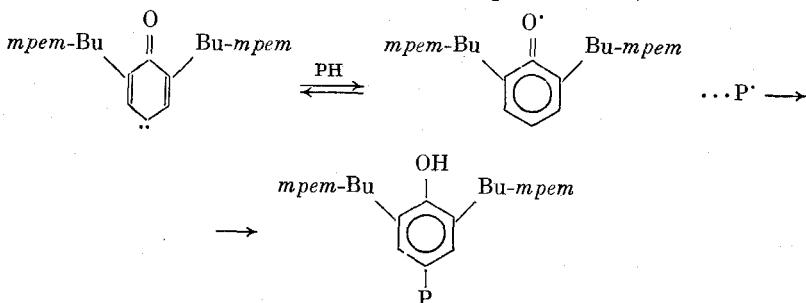
Рис. 1. Зависимость начальной скорости превращения карбенов в ПММА от напряженности магнитного поля [24]. $W_{H=0}$ — начальная скорость при $H=0$

Рис. 2. Зависимость средней константы скорости превращения карбенов при 100 (1), 113 (2) и 125 К (3) от расстояния между частицами аэросила в наполненном ПММА [25]

микрогетерогенности при гетерофазном окислении полимеров, не нашли пока признания у большинства специалистов в области термоокислительной деструкции макромолекул. Однако в пользу этой гипотезы уже имеются определенные доказательства. Если в дальнейшем будет показано, что процесс в полимере идет именно так, то придется пересмотреть многие качественные данные, полученные ранее. Например, многие константы скоростей процессов в полимерной матрице могут оказаться не истинными константами элементарного акта, а всего лишь эффективными брутто-константами.

IV. НОВЫЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРНО-ФИЗИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

В работах [24, 25] предложен новый метод изучения структур полимерных матриц с использованием реакций триплетных карбенов. Эти реакции в полимере протекают через стадии образования промежуточных радикальных пар в результате переноса атома водорода от C—H-связей макромолекул на карбен и их последующей рекомбинации.



Здесь РН — макромолекула полимерной матрицы.

Кинетика превращения триплетных карбенов отражает структурно-физические особенности матрицы на уровне эффективных расстояний в ра-

дикальных парах (порядка 3–5 Å). Недавно обнаружено влияние внешнего магнитного поля на скорость этого процесса при низких температурах [24, 25]. В случае полиметилметакрилата (ПММА), например, при температуре 77 K максимальная скорость наблюдается в нулевом поле и поле 5000 Э (рис. 1) [24]. Магнитный эффект можно объяснить структурными особенностями ПММА [24, 25], предположив, что в данном радикальном процессе образуются промежуточные радикальные пары двух типов, которые различаются геометрической конфигурацией.

Структурно-физическое модифицирование матрицы может быть зарегистрировано по изменению кинетических параметров реакции карбенов. Например, по мере роста содержания инертного наполнителя (аэросила) в ПММА до 65 мас.% константа скорости термического превращения карбенов уменьшается на порядок. Введение наполнителя вызывает модифицирование физической структуры полимера в граничном слое. Кинетический анализ рассмотренной клеточной реакции позволяет оценить толщину граничного слоя в наполненных полимерах. Из рис. 2 видно, что при расстоянии между частичками аэросила менее 200 Å, что соответствует эффективной толщине граничного слоя, наблюдается резкое падение скорости реакции [25].

Описанный метод позволяет оценить структурные особенности композиционных материалов (в данном конкретном случае – толщину граничного слоя). Это определяет перспективность его использования в будущем.

V. ПРОБЛЕМЫ СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ, СТАБИЛИЗАЦИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В последние годы все большее внимание исследователей привлекают вопросы стабилизации полимерных материалов в условиях переработки, когда главным фактором, вызывающим деструкцию, является перемешивание (иначе говоря быстрая сдвиговая деформация) расплава [11]. Рекомендовано использовать два типа стабилизаторов: амины из класса стерически затрудненных пиперидинов и органические фосфиты [9].

Эти стабилизаторы снижают глубину механодеструкционных процессов в полимерах при их переработке в экструдере и значительно уменьшают расход основного стабилизатора – антиоксиданта, вводимого для предотвращения окислительной деструкции полимерного изделия в процессе его эксплуатации и хранения.

Сейчас переработку полимеров стараются осуществлять в инертной атмосфере, что значительно уменьшает проблемы, связанные с механоокислительной деструкцией. Ввиду высокой цены стабилизаторов возникает вопрос о снижении их нерационального расходования на испарение, вымывание, выпотевание и т. д. В связи с этим возрос интерес исследователей к проблемам растворимости стабилизаторов в полимере, к диффузии добавок, впесенных в полимерный материал [7, 26–30].

Недавно показано [27], что растворимость антиоксидантов изменяется в зависимости от температуры по очень сложным законам и иногда даже снижается с ростом температуры. Причиной этого являются фазовые переходы в полимере; при переходе через температуру плавления химикаты добавки к полимеру изменяется теплота растворения полимера и наблюдаются релаксационные явления, приводящие к необратимому изменению структуры полимера при высоких температурах (выше температуры стеклования полимера T_c).

В последние годы обнаружена такая особенность процессов растворения добавок (в том числе стабилизаторов), как зависимость растворимости от содержания полярных групп в алифатических полиамидах. При переходе от полиэтилена к полиамидам-6 и -6,6 растворимость антиокси-

дантов, как правило, проходит через максимум: при небольшом содержании амида-групп их рост приводит к увеличению растворимости, а при высоком — к уменьшению. Причиной этого является конкуренция между ростом растворимости вследствие сорбции антиоксиданта (фенола или амина) на полярных группах полиамида и ее снижением из-за повышения общей плотности полимера, сшитого водородными связями амид-амид [28].

Значительный интерес представляют исследования по высокотемпературной стабилизации полимеров при $T > 200^\circ\text{C}$. В этих условиях обычные стабилизаторы (фенолы, амины) превращаются в инициаторы термической и термоокислительной деструкции [8, 9, 11] из-за слабости связей $\text{PhO}-\text{H}$ или $\text{Am}-\text{H}$. Ранее в качестве высокотемпературных стабилизаторов предлагали использовать соли органических кислот и металлов переменной валентности [31], которые, будучи заранее введенными в полимер, при высоких температурах разлагались до металлов или оксидов металлов в низшей степени окисления. Кислород взаимодействует с этими продуктами термолиза значительно быстрее, чем с полимером. Таким образом, диспергированные металлы и их оксиды предохраняют полимер от окисления до тех пор, пока сами не достигнут высшей степени окисления. Однако данный способ стабилизации не всегда эффективен, так как сами оксиды переходных металлов могут быть катализаторами термоокислительных процессов [8–11].

Возможно, более перспективны стабилизаторы нового типа [30]: полимерные или олигомерные вещества, подвергающиеся деструкции в условиях окисления с образованием свободных радикалов — переносчиков свободной валентности. Одним из таких стабилизаторов является полифениленфенилстибин [26].

Макрорадикалы, возникающие на полимерной цепи, практически неподвижны. Именно поэтому обрыв цепи за счет рекомбинации макрорадикалов протекает крайне медленно даже при повышенных температурах [29, 30]. Введение низкомолекулярных радикалов, способных перемещаться в полимерной матрице за счет диффузии, приводит к повышению скорости квадратичного обрыва цепи, т. е. снижению скорости термоокислительной деструкции. Из рис. 3 видно, что небольшие добавки стибина $-\left[-\text{C}_6\text{H}_4\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)\right]_n-$ снижают скорость окисления, тогда как при высоких концентрациях стибина эта скорость возрастает. Если скорость генерации легких радикалов, преимущественно участвующих в обрыве цепи, ниже скорости образования активных макрорадикалов в самой реакции окисления полимера, эти легкие радикалы тормозят реакцию. Однако избыток легких радикалов способствует окислению благодаря их участию в реакциях продолжения цепи. Антиоксиданты такого типа начинают работать только выше некоторой температуры, называемой температурой разложения [26].

Предложенный способ стабилизации полимеров при высоких температурах [30] пригоден не только в процессе переработки, но и в условиях эксплуатации термостойких полимеров.

В последнее время стали принимать во внимание не только химизм реакций, приводящих к торможению процессов окисления, но и физические факторы, связанные с особенностями распределения низкомолекулярных добавок в полимерной матрице и влиянием этих добавок на структуру расплава полимера. Именно эти эффекты обеспечивают в ряде случаев ускорение реакций окисления полимера при введении больших концентраций восстановителя. Так, на рис. 4 показана зависимость периода индукции окисления полипропилена в присутствии гессипола (пространственно-затрудненного фенола) от концентрации дилаурилтиодипропионата (стабилизатора полимера) (рис. 4). Подобно дилаурилтиодипропионату ведет

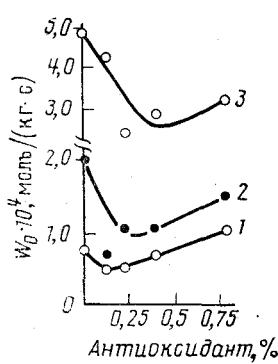


Рис. 3

Рис. 3. Изменение скорости окисления полидифенилфенилоксида при 653 (1), 673 (2) и 693 К (3) в зависимости от весовой концентрации полифенилфенилстибина [26]

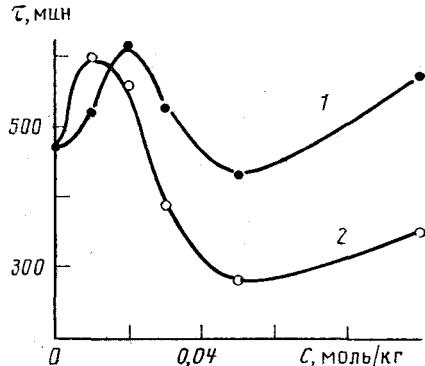


Рис. 4

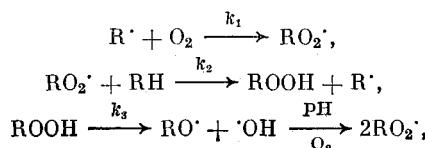
Рис. 4. Зависимость периода индукции окисления полипропилена в присутствии 0,1 моль/кг природного стабилизатора гессипола от концентрации дилаурилтиодипропионата (1) и гептадекана (2) ($T=473$ К, $P_{O_2}=300$ мм рт. ст.) [29]

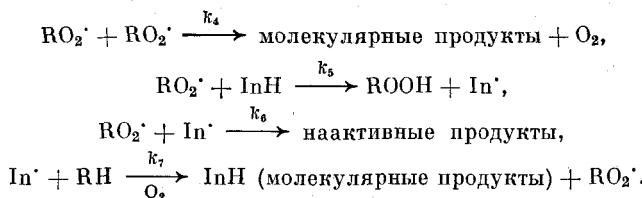
себя углеводород гептадекан, моделирующий углеводородную часть молекулы дилаурилтиодипропионата [29]. Физический смысл этого явления заключается в следующем. При растворении гессипола в полимере его молекулы располагаются в так называемых «потенциальных ямах». Количество этих «ям» лимитировано растворимостью. Поэтому при введении другой добавки — дилаурилтиодипропионата (или гептадекана) — часть молекул гессипола «выбивается» из потенциальных ям этими добавками и окисляется, что приводит к ускорению общего процесса окисления.

Установление механизма высокотемпературного ингибиционного окисления является одним из наиболее важных направлений в исследовании химии деструкции полимеров [8]. И хотя этот процесс является очень неудобным для изучения, поскольку одновременно протекает значительное число простых реакций (к настоящему времени обнаружено несколько десятков таких реакций, включая окисление самого стабилизатора) [32—36], однако потребности практики заставляют все больше внимание обращать именно на высокотемпературное окисление, поскольку высокие температуры требуются не только при переработке полимеров, неизбежно сопровождающейся деструкцией, но и при использовании экспресс-методов испытания полимеров на термическую и термоокислительную стабильность.

В настоящее время разрабатываются способы количественного описания высокотемпературного ингибиционного окисления полимеров [32—36]. Для этого измеряют и анализируют поглощение кислорода, накопление гидропероксида ($ROOH$) и расход ингибитора (InH) в течение всего периода индукции. Простая кинетическая схема [34, 35], в которой предусмотрена реакция передачи кинетической цепи ингибиторным радикалом (In^\cdot), позволяет описать изменения концентрации трех ключевых продуктов реакции — кислорода, гидропероксида и ингибитора.

Схема 1



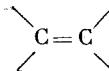


Таким образом, решен важный для механизма ингибионного окисления полимеров вопрос: что происходит (как усложняются кинетические закономерности) при переходе от низких температур, где механизм достаточно прост и уже установлен на количественном уровне [37–42], к высоким [32–36].

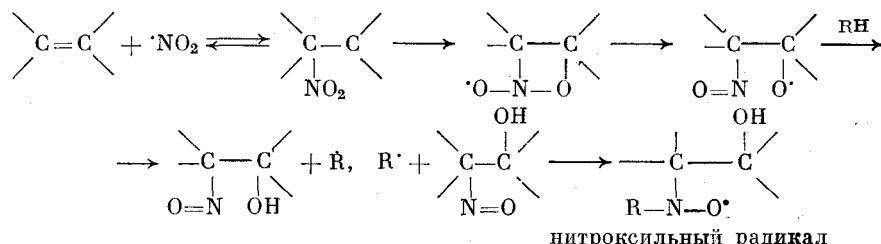
VI. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИМЕРОВ С КОМПОНЕНТАМИ, ЗАГРЯЗНЯЮЩИМИ АТМОСФЕРУ

В последние годы стали появляться количественные исследования, касающиеся влияния компонентов, загрязняющих окружающую среду, на деструкцию полимеров. Особое внимание уделяется изучению взаимодействия оксидов азота и серы с полимерами [43–46]. Наиболее подробно изучена кинетика и механизм реакций с участием оксидов азота. В частности, показано [44–46], что взаимодействие диоксида азота с двойными связями макромолекул (в том числе каучуков и резин) может быть одним из важных путей инициирования свободно-радикальных реакций старения полимеров в загрязненной промышленными отходами атмосфере [44–46].

Взаимодействие NO_2 с макромолекулами, содержащими связи

 изучено многими методами – ЭПР, УФ-, ИК-спектроскопии и др. Найдено, что одними из основных продуктов реакции являются нитроксильные радикалы. Обычно принимаемая для реакций в растворах двухстадийная схема (образование нитроксильного радикала, превращение его в α -нитро- β -нитрозосоединение и акцептирование последним второго нитроксильного радикала) не может объяснить образование в твердой фазе радикалов $(\text{R})_2\text{NO}^\cdot$ [44].

Сейчас предложен механизм, в котором предполагается протекание последовательных «псевдоклеточных» реакций, характеризующихся минимальным пространственным перемещением свободной валентности и образованием радикалов $(\text{R})_2\text{NO}^\cdot$ [45].



Радикал R^\cdot образуется в непосредственной близости от нитрозогруппы $(\text{R})_2\text{N}-\text{O}^\cdot$ и продуктом клеточной реакции может быть диалкилнитроксильный макрорадикал. Образование в полиметилметакрилате в присутствии NO_2 радикалов $(\text{R}'-\text{C}=\text{O})-(\text{NO}^\cdot)-\text{R}$ указывает на распад алкильных макрорадикалов, сопровождающийся разрушением сложноэфирных групп с отщеплением $(\text{C}=\text{O})-\text{OCH}_3$.

Взаимодействие NO_2 с макромолекулами, содержащими двойные связи, формально описывается кинетическим уравнением [46]

$$\frac{[\text{NO}_2]_0}{[\text{NO}_2]_t} - 1 = k_{\text{эфф}}, \quad (3)$$

которое отражает особенности протекания реакций в твердой фазе. Реакции каучуков с NO_2 сопровождаются уменьшением концентрации С—Н-групп, образованием нитро- ($\text{R}-\text{NO}_2$) и нитратных ($\text{R}-\text{O}-\text{NO}_2$) групп.

Таким образом, показано [43–46], что образование радикалов $(\text{R})_2-\text{NO}^{\cdot}$ в реакциях NO_2 с полимерами, содержащими двойные связи, представляет собой свободно-радикальный клеточный процесс, в котором в качестве промежуточного нестабильного продукта выступает алcoxильный радикал, обладающий высокой активностью в реакциях передачи и распада с разрывом полимерной цепи. Это приводит к старению полимерного материала.

VII. ОЗОННОЕ СТАРЕНИЕ КАУЧУКОВ И РЕЗИН

В настоящее время наметился заметный прогресс в кинетическом описании процессов озонного растрескивания эластомеров [47–50]. Усовершенствование методов эксперимента позволило установить причины наблюдавшегося ранее разброса экспериментальных результатов и выяснить закономерности кинетики роста трещин и релаксации напряжений в образцах [47].

Кривые зависимости удельной поверхности растущих трещин (S_t) от времени t при разных концентрациях озона напоминают по форме хорошо известные закономерности скорости автоокисления углеводородов [8] и эластомеров [9]. Однако, как известно, озонное старение каучуков и резин, в отличие от процесса окисления кислородом, имеет нецепной характер [50] и не требует индукционного периода. Химические реакции, ответственные за его протекание, идут по молекулярным механизмам. Наблюдаемый индукционный период зависимости S_t от t обусловлен явлением обновления поверхности, которое впервые обнаружили авторы работы [48]. В этом случае разорванные озоном цепи «уходят» внутрь изделия, а на поверхность выходят полимерные цепи каучуков, не подвергшиеся деструкции озоном. Кинетика роста трещин удовлетворительно описывается уравнением прямой, смещённой относительно начала координат. Анализ кинетических данных позволил найти аналитическую связь между поверхностью трещин и параметрами опыта в любой выбранный момент времени [49].

$$S_t = a + d [\text{O}_3]^m \left\{ t - \frac{\gamma [\text{O}_3]}{V_r ([\text{O}_3]_0 - [\text{O}_3]_b)} \right\}, \quad (4)$$

где S_t — удельная поверхность трещин, a , d и m — эмпирические константы, γ — коэффициент обновления поверхности; V_r — скорость ввода газовой смеси в реакционный объем; $[\text{O}_3]_0$ и $[\text{O}_3]_b$ — концентрации озона на входе и выходе из испытательной камеры соответственно.

Исследование кинетики спада усилия в образце при озонировании каучуков различных типов показало [48], что рост трещин и релаксация напряжений — это, по существу, два несовпадающих процесса. На кривых спада усилия отсутствуют индукционные периоды, а скорости спада усилия максимальны в начале процесса, в то время как скорости роста трещин, наоборот, возрастают во времени.

Сейчас принято считать [47], что процесс спада усилия в образце включает два слагаемых — объемное и поверхностное. Первое обусловлено уменьшением площади сечения образца растущими трещинами. Этот про-

цесс заметен на глубоких стадиях старения. Второе же слагаемое связано с разрывом C=C-связей макромолекул поверхностного слоя. Этот процесс доминирует на ранних стадиях реакции [49].

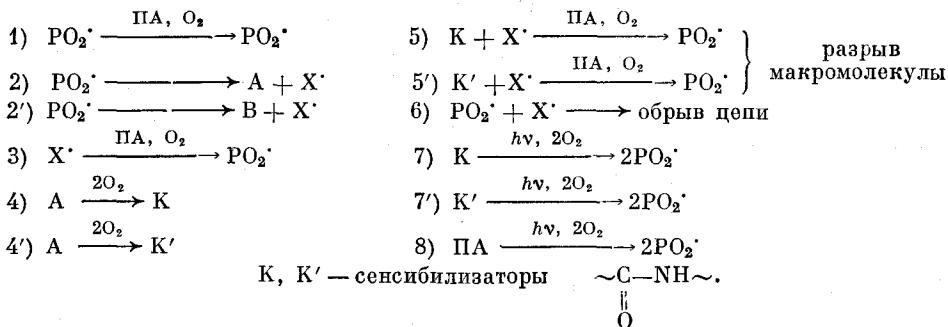
Полученные количественные данные об озонном старении эластомеров позволяют увеличить точность прогноза времени надежной эксплуатации каучуков и резин в атмосфере озона [11].

VIII. ФОТОДЕСТРУКЦИЯ И СВЕТОСТАБИЛИЗАЦИЯ РЯДА ПОЛИМЕРОВ

В области фотодеструкции и светостабилизации полимеров получены новые данные о механизме фотопревращения полиамидов [51–56], установлены механизмы основных реакций фотопревращения таких полимеров, как поливинилхлорид (ПВХ) [57], целлюлозы и ее производные [58, 59]. На примере фотоокисления целлюлозы проанализировано влияние структурно-физических факторов, а также кислотно-основных свойств среды на светостойкость полимеров [58].

Новые экспериментальные данные позволили дополнить и обобщить предложенный ранее механизм фотоокисления алифатических полиамидов (ПА). Обобщенный механизм, представленный ниже на схеме 2, основан на следующих положениях. Photoокисление ПА является цепным процессом, развитие которого определяется специфическим чередованием реакций с участием пероксидных макрорадикалов PO_2^{\cdot} и низкомолекулярных радикалов X^{\cdot} (по-видимому, это HO_2^{\cdot} или $\text{O}_2^{\cdot-}$) [51]. Важным направлением превращений радикалов PO_2^{\cdot} является элиминирование из них легких радикалов X^{\cdot} [52]. При этом образуется нестойкий промежуточный продукт А (или В), который легко окисляется кислородом воздуха, превращаясь в кетоимид (К) и его кинетический аналог (К'), являющиеся переносчиками кинетической цепи и способные играть роль фотоинициаторов окисления [53].

Схема 2



Для кетоимида характерно максимальное оптическое поглощение при 360 нм. Природа его кинетического аналога К', поглощающего свет в области 313 нм, пока не известна. Продукты К и К' легко реагируют с радикалами X^{\cdot} , что приводит к разрывам макромолекул и продолжению кинетической цепи [54]. Обрыв цепи происходит при рекомбинации радикалов PO_2^{\cdot} и X^{\cdot} [55]. Инициирование цепи обеспечивается реакциями фотолиза продуктов К и К', собственных амидных групп полимера и введенного в него сенсибилизатора, вклад которых различен и зависит от длины волны света [56].

Предложенный механизм позволяет количественно описать фотоокисление ПА при УФ- и длинноволновом облучении. Корреляция расчетных и экспериментальных величин скорости фотоокисления ПА (W_{O_2}) показана на рис. 5.

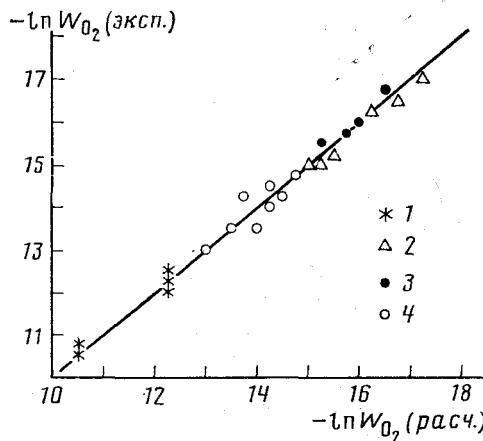


Рис. 5. Корреляция между экспериментальными и расчетными значениями $-\ln W_02$ при фотоокислении полиимида, облучаемого светом с длиной волны 254 (1), 365 (2) и 313 нм (3), а также при фотоинициировании процесса бензофеноном (4) [51]

Получены уравнения [56], позволяющие определить концентрации PO_2^\cdot , K и K' (цифровые индексы констант скоростей соответствуют номерам реакций, W_0 — скорость инициирования цепей):

$$[\text{PO}_2^\cdot] = \sqrt{\frac{k_3}{k_2 k_6} k_7 [K] W_0}, \quad (5)$$

$$[K] = \frac{k_2 k_3}{k_2 k_5} \frac{k_4}{(k_4 + k_4')}, \quad (6)$$

$$[K'] = \frac{k_2 k_3}{k_2 k_5'} \frac{k_4'}{(k_4 + k_4')}, \quad (7)$$

На основе этого механизма ведется направленный поиск новых светостабилизаторов. Эта задача продолжает быть достаточно актуальной, поскольку даже лучшие из известных фотостабилизаторов не позволяют снизить скорость фотоокисления более, чем в 5 раз.

Пока остается не вполне ясным, почему весь процесс в соответствии с приведенной выше схемой удается описать в рамках представлений о кинетике обычных гомогенных реакций. До сих пор не вскрыты особенности системы, связанные с ее твердофазностью, хотя они, по-видимому, должны существовать [8]. Лишь в последнее время при исследовании хемилюминесценции [51, 52] были установлены некоторые закономерности, указывающие на гетерогенный характер процесса фотоокисления.

Роль таких факторов как структура, молекулярная подвижность и pH среды в процессах старения полимеров были вскрыты при исследовании фотостарения целлюлозы [58, 59]. Впервые показано, что скорость фотостарения целлюлозы пропорциональна содержанию доступной аморфной фазы. Это значит, что фотоокисление идет не во всей аморфной фазе, а лишь в той ее части, которая доступна для низкомолекулярных веществ. При уменьшении содержания доступной аморфной фазы от 30 до 0% скорость фотостарения снижается в 14 раз [59].

Другой важный фактор старения — молекулярная подвижность. Ее можно изменять, например, путем пластификации целлюлозы водой.

Увеличение содержания воды от 0 до 50% приводит к уменьшению скорости старения в 6 раз. Этот эффект, по мнению авторов [58, 59], обусловлен резким увеличением скорости рекомбинации радикалов (т. е. обрыва цепей окисления) при увеличении молекулярной подвижности макромолекул. Другим возможным объяснением [9] является снижение реакционной способности пероксидных радикалов в реакциях продолжения цепей при их гидратации молекулами воды ($\text{PO}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$).

Чрезвычайно большое значение имеет третий фактор фотостарения целлюлозы — pH среды. Было найдено [58], что в зависимости от pH среды скорость фотостарения целлюлозы может изменяться на 2–3 порядка, причем минимальная скорость наблюдается в области pH 5. Это объясняется катализитическим характером реакций радикалов и продуктов на стадии продолжения цепи процесса окисления.

Варьируя структуру, молекулярную подвижность и pH среды, можно добиться повышения светостойкости целлюлозы в 100–1000 раз. Это показывает, какое практическое значение может иметь использование указанных факторов.

Несмотря на большое число работ по деструкции и стабилизации ПВХ [60], вопрос о его фотодеструкции и светостабилизации еще очень далек от своего разрешения. В последние годы установлены основные закономерности фотодегидрохлорирования и фотоокисления ПВХ — главных процессов, протекающих при фотостарении этого полимера [57].

В соответствии с предложенным новым механизмом, фотодегидрохлорирование ПВХ представляет собой фотоцепной процесс с длиной кинетической цепи в несколько десятков звеньев, в котором продолжение цепи осуществляется путем фотохимического превращения алкильных и полиеновых радикалов (схема 3)

Схема 3



где W_0 — скорость инициирования, α_i — вероятность образования новых радикалов, $k_{\text{эфф}}$ — эффективная константа скорости реакции:

$$k_{\text{эфф}} = \varphi \varepsilon I.$$

Здесь φ — квантовый выход превращения радикалов, ε — экстинкция поглощения радикалов, I — интенсивность света.

Из приведенной кинетической схемы фотодегидрохлорирования ПВХ легко получить выражения [57], по которым можно рассчитать при известных кинетических параметрах скорость дегидрохлорирования.

$$W_j = \gamma \eta \alpha_j W_0, \quad (9)$$

где

$$\eta = \frac{k_1 k_{\text{эфф}}}{k_r + (k_1 + k_r) k_r, k_{\text{эфф}}^{-1}} \quad (10)$$

$$\gamma = \sum_{j=1}^n [R_j]_{\text{пл}} / \sum_{j=1}^n [R_j]_{\text{жест}} \quad (11)$$

Здесь индексы «пл» и «жест» относятся к пластифицированному и жесткому ПВХ соответственно.

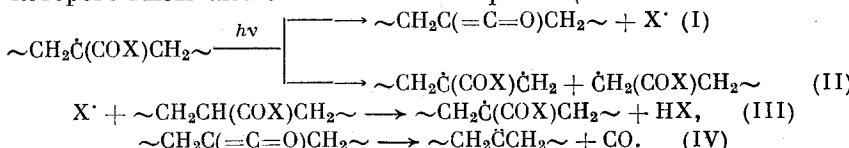
Ключевыми параметрами в соответствии с предложенным механизмом являются значения коэффициента экстинкции ϵ и квантового выхода φ превращения радикалов, а также интенсивность света I . Зная, кроме того, долю жестких областей в пластифицированном ПВХ, где устойчивы радикалы R_j^{\cdot} , можно описать зависимость скорости дегидрохлорирования от содержания пластификатора.

Фотоокисление ПВХ протекает как процесс с очень малой длиной цепи и формально линейным ее разрывом [57]. Доказана возможность миграции свободной валентности в твердом ПВХ на значительные расстояния с помощью низкомолекулярных радикалов. Полученные данные свидетельствуют о возможности использования для светостабилизации ПВХ светостойких антиоксидантов, а также тушителей возбужденных состояний, что открывает новые пути повышения светостойкости.

В последние годы появилось большое число работ по фоторадикальному старению полимеров [61–67], т. е. по изменению функционального состава и структуры высокомолекулярных соединений в результате химических реакций электронно-возбужденных радикалов и ион-радикалов.

Получено много данных о квантовой эффективности фотохимических реакций макрорадикалов в различных карбо- и гетероцепных полимерах, о влиянии энергии фотона на квантовую эффективность этих реакций [68–77]. Эффективность процессов фотодиссоциации макрорадикалов может быть удовлетворительно описана в рамках свободно-объемной модели. Детально исследованы механизм и кинетика фоторадикального старения поликацетамида и поликарболовой кислоты при 77 К. Установлено, что основным направлением реакций электронно-возбужденных анион-радикалов в этих полимерах является эжекция электрона, квантовый выход которой возрастает с увеличением энергии фотона. Активными центрами фоторадикального старения поликарболовой кислоты и поликацетамида являются нейтральные макрорадикалы (срединные и концевые). При этом возбужденные срединные макрорадикалы вступают только в реакции диссоциации. Обнаружено протекание фоторадикальных цепных реакций с участием срединных макрорадикалов при деструкции большого числа различных полимеров, в том числе поликарболовой кислоты и поликацетамида. При этом в поликарболовой кислоте, например, фотораспад срединных макрорадикалов может происходить по двум направлениям: с разрывом и без разрыва основной цепи полимера.

Последняя из этих двух реакций, являясь фотохимической стадией продолжения цепи и сопровождается эффективным разрушением функциональных групп и образованием продукта (кетена), дальнейшие реакции которого вызывают сшивание полимерных цепей.



Найдены квантовые выходы этих реакций.

Использование приведенных выше данных вместе с экспериментально найденными эффективными константами скоростей рекомбинации макрорадикалов позволило с хорошей точностью описать кинетику изменения концентраций начальных, промежуточных и конечных продуктов фоторадикального старения полиакриловой кислоты [61–67].

Экспериментально обнаружен важный факт, согласующийся с приведенной выше схемой: изменяя дозу поглощенного света, можно направленно влиять на изменение ММР полимера, в котором имеются срединные макромолекулы. При малых дозах ММР определяется реакцией (II), а при больших дозах — реакцией (IV) и последующим образованием спирок в результате реакций с участием кетена.

Помимо уже хорошо известного явления кинетической неэквивалентности, наблюдавшегося ранее [57] при протекании фоторадикальных процессов в различных полимерах, в последнее время обнаружено нивелирующее действие энергии фотона на кинетическую неэквивалентность сульфонильных макрорадикалов [52, 53].

Наиболее интересными направлениями будущих исследований в области фоторадикального старения полимеров, по-видимому, следует считать изучение фотохимии макрорадикалов, участвующих в запрещенных переходах (имеется возможность значительного расширения области спектральной чувствительности), и рассмотрение фоторадикальных цепных реакций, прежде всего пространственного распределения их продуктов.

IX. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ НАПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Изучение влияния механических напряжений на структуру, динамику и реакционную способность полимеров позволило получить ряд новых неожиданных результатов [78–83].

Структурные напряжения энергетического характера повышают или понижают скорость химической реакции в зависимости от изменения линейного размера реакционного центра в ходе реакции [79].

$$\ln \frac{k_\sigma}{k_0} = \frac{\gamma\sigma}{RT}, \quad (12)$$

где k_σ и k_0 — константы скорости химической реакции полимера в напряженном и ненапряженном состояниях соответственно; σ — напряжение; γ — коэффициент чувствительности реакции к напряжению, равный произведению константы γ_a , характерной для каждой конкретной реакции, и коэффициента β , учитывающего неравномерность распределения нагрузки по связям ($\beta \geq 1$).

Установление количественной зависимости между константой скорости реакции и напряжением позволило классифицировать различные химические реакции по их чувствительности к силовому воздействию, а также исследовать надмолекулярную структуру полимеров [78, 79, 81, 82].

По чувствительности к деформационным напряжениям все химические реакции делятся на три группы.

1. Процессы, не чувствительные к воздействию напряжений, для которых $\gamma_a = 0$.

2. Химические реакции с высокой чувствительностью к нагрузкам, для которых $\gamma_a \geq (0,5 \div 1,0) \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$. К ним относятся процессы, сопровождающиеся разрывом основной макропод鏈и, например, гидролиз полiamидов. Обработка литературных данных [79] с помощью уравнения (12) дает оценочную величину $\gamma_a \approx 2 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$.

3. Реакции, обладающие невысокой чувствительностью к напряжениям, для которых $0 < \gamma_a < 0,5 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$. К их числу относятся реакции озона с насыщенными полиолефинами ($\gamma_a = 0,33 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$) и полиамидоимидами ($\gamma_a = 0,05 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$).

Изучение надмолекулярной структуры полимеров с использованием уравнения (12) позволило количественно оценить неравномерность распределения нагрузки по связям в ориентированных полиолефинах – полиэтилене высокой и низкой плотности и в полипропилене ($\beta = 2 \div 6$).

Особенно детально таким методом была изучена надмолекулярная структура изотропных полиамидоимидов, содержащих флуореновый цикл (ПАИ-1), нитрильную группу (ПАИ-2) и парафениленовую группу (ПАИ-3). В этом случае коэффициент β изменяется в диапазоне от 40 до 120 в зависимости от химической структуры полиамидоимида. Наиболее упорядоченной является структура ПАИ-1, для которого характерна наименьшая величина β и наименьшая плотность, что обеспечивает оптимальную возможность образования межмолекулярных водородных связей.

Необратимая перестройка надмолекулярной структуры полимеров влияет на зависимость скорости их озонного окисления от нагрузки [81]. Особенно значительное влияние такой перестройки наблюдается при озонном окислении ориентированных полиолефинов, испытывающих воздействие растягивающих нагрузок в режиме релаксации напряжения. Дополнительная ориентация приводит к совершенствованию фибрillлярной структуры и уменьшению скорости озонного окисления [82].

Физические и эксплуатационные свойства полимеров, скорость и механизм протекающих в них химических реакций в значительной степени определяются релаксационными свойствами макромолекул и подвижностью низкомолекулярных добавок [78], поскольку полимерные изделия, как правило, эксплуатируются в условиях механических напряжений, температурного и окислительного воздействия. Для решения многих научных и практических задач важно выявить влияние этих факторов на молекулярную подвижность ориентированных полимеров.

На начальном этапе растяжения предварительно ориентированных образцов (ε до 6% для полиэтилена и до 10% для полипропилена) молекулярная подвижность цепей в аморфных областях растет, причем интенсивность таких изменений зависит от ММР, степени ориентационной вытяжки и степени окисления [79]. Деформация образцов со средней молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением при высоких степенях вытяжки сопровождается уменьшением молекулярной подвижности.

Озонное окисление вызывает значительный рост жесткости аморфных областей [81], что приводит (при небольших степенях окисления) к улучшению механических свойств полимерного материала.

Исследование влияния температуры ориентации (T_{op}) на структуру и прочность пленок смесей полипропилена с полиэтиленом высокой плотности (ПЭВП) показало, что при $T_{op} > T_{pl}$ кристаллитов ПЭВП в полимерной матрице происходят значительные изменения. Появляется новая кристаллическая модификация ПЭ, резко падает прочность на разрыв, снижаются T_{pl} кристаллитов ПЭ и степень его кристалличности. Совокупность экспериментальных данных свидетельствует о том, что T_{op} полиолефинов должна быть близка к T_{pl} наиболее легко плавящегося компонента смеси, но не должна превышать ее [78].

Озонно-кислородное окисление полимеров существенно изменяет такие структурно-физические характеристики полимерной матрицы как температура плавления кристаллитов компонентов полимерной смеси, полидисперсность, степень кристалличности компонентов [82, 83]. В результате окисления происходит небольшое снижение T_{pl} и возрастание

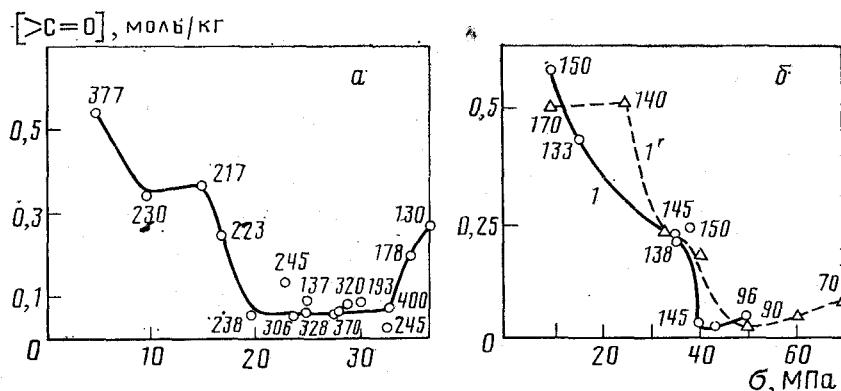


Рис. 6. Зависимость средней концентрации карбонильных групп, накопленных к моменту разрыва образца, от напряжения при окислении ориентированного полипропилена: *a* – степень вытяжки $\lambda=7,5$, температура окисления 120°C ; *b* – $\lambda=8,5$, температура окисления 130°C [78]

полидисперсности полиэтилена, а также существенное уменьшение $T_{\text{пл}}$ и полидисперсности полипропилена. При действии озона на смесь полипропилена, с полиэтиленом аморфизации подвергается только кристаллическая структура первого из них вплоть до полного исчезновения кристалличности [79].

В последнее время выявлены неожиданные эффекты, связанные с влиянием механических напряжений на кинетику окисления полиолефинов [60]. Окисление ориентированных, и особенно ориентированных и напряженных полиолефинов происходит в пространственно разделенных очагах реакции. Число последних и особенности их распределения в пространстве дают основание полагать, что они возникают вокруг частиц посторонних включений, инициирующих окисление полимера [82]. Роль таких частиц могут играть продукты превращения катализаторов полимеризации, находящиеся в полимере в следовых количествах, а также ионы металлов, попавшие в полимер в результате коррозии аппаратуры (например, реактора полимеризации). Этим, в частности, определяется различная термоокислительная стабильность одного и того же полимера, синтезированного с применением различных катализитических систем [8, 9].

Механические напряжения при окислении прежде всего изменяют проницаемость матрицы. В области низких напряжений скорость трансляционной диффузии низкомолекулярных радикалов, являющихся переносчиками свободной валентности от «точек» инициирования по матрице полимера, падает (рис. 6) [78]. Это приводит к резкому падению брутто-скорости окисления под нагрузкой. Однако при увеличении напряжения выше определенного предела начинает превалировать механическое инициирование радикалов, распределенное по объему полимера значительно более равномерно, чем инициирование на посторонних включениях [82]. Скорость окисления полимера при этом вновь возрастает. С ростом механического напряжения меняется не только скорость, но и режим окисления: происходит переход от разветвленного цепного процесса к нецепному окислению концевых макрорадикалов. Описанные эффекты приводят к тому, что к окисляющимся напряженным полиолефинам не применим критерий разрушения в виде фиксированной средней концентрации разрывов или концевых кислородсодержащих групп [78].

Предложены модели разрушения окисляющихся напряженных полиолефинов, позволяющие в ряде случаев прогнозировать долговечность

полимеров различных марок в различных условиях эксплуатации [78–84]. Получены аналитические выражения, связывающие долговечность полимера с числом центров инициирования в образцах и со скоростью их роста. Число центров зависит от условий полимеризации, очистки и формирования, а скорость их роста — от структуры полимера и условий окисления. Все это дает возможность разработать новые принципы повышения стабильности полимеров без применения традиционных стабилизаторов: для этого необходима тщательная очистка от загрязнений, повышение степени предварительной вытяжки и т. д.

X. РАДИАЦИОННОЕ СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

В работах [85–87] подробно изучены явления усадки и растрескивания полиолефинов, и в частности полиэтилена при радиационном окислении.

В толстых пленках (пластины, кабельная изоляция) за счет диффузионно-контролируемой подачи кислорода создается резко выраженная сэндвичевая структура, состоящая из наружного окисленного и внутреннего неокисленного слоев. Образующиеся в окисленном слое кислород-содержащие соединения меняют конформацию исходных молекул. При этом возникают механические напряжения, приводящие к растрескиванию полимера на глубину окисленного слоя. Толщина окисленного слоя и, следовательно, глубина трещин зависят от мощности ионизирующего излучения.

В тонких пленках, окисляющихся равномерно по толщине (кислород достаточно быстро «пронизывает» образец) растрескивания не происходит, но наблюдается усадка, связанная с накоплением в процессе окисления полярных групп. Усадка тонких и растрескивание толстых пленок определяются одними и теми же процессами структурной перестройки: растрескивание начинается в тот момент, когда усадка достигает некоторой критической величины [85–87].

Для обоих изученных явлений, усадки и растрескивания, характерен пост-эффект, не связанный с пост-радиационным окислением. Процессы структурной перестройки, вызывающие усадку и растрескивание, запаздывают по сравнению с окислением. Характерное время запаздывания составляет ~ 1 мес. [88].

Была построена кинетическая модель, позволяющая с единых позиций описать явления усадки и растрескивания как результат радиационного окисления [85–88]. На основе этой модели разработана методика оценки гарантийных сроков эксплуатации кабельной изоляции из полиэтилена, которая в настоящее время проходит проверку в кабельной промышленности.

XI. ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Все гетероцепные полимеры, реагируя с водой, подвергаются деструкции [89–91]. Реакции гидролиза катализируются кислотами и основаниями. В разбавленных растворах кислот и щелочей (так называемая область pH) скорость таких реакций увеличивается пропорционально концентрации сольватированных ионов H^+ и OH^- [89]. В более концентрированных растворах кислот и щелочей зависимость скорости гидролиза от состава среды имеет более сложный характер. Так, например, скорость гидролиза амидов возрастает с увеличением концентрации ионов $H_2O_2^+$ и достигает максимального значения в случае алифатических амидов при 15%-ной концентрации H_2SO_4 (для ароматических амидов при $\sim 50\%$ -ной H_2SO_4) и затем уменьшается. Снижение скорости деструкции при более высоких концентрациях серной кислоты связывают с образованием пере-

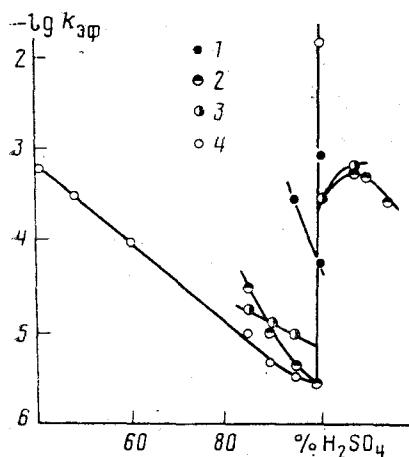


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость констант скоростей реакций деструкции полиамида от концентрации H_2SO_4 при 80°C [89]: 1 – полибензамид, 2 – поли-*n*-фенилентерефталатамид, 3 – поли-*m*-фенилентерефталатамид, 4 – поликапроамид

Рис. 8. Распределение микронеоднородностей в ПЭТФ-волокнах по размерам при разных сроках имплантации [96]. 1 – исходный материал, 2 – 3 месяца, 3 – 8 лет

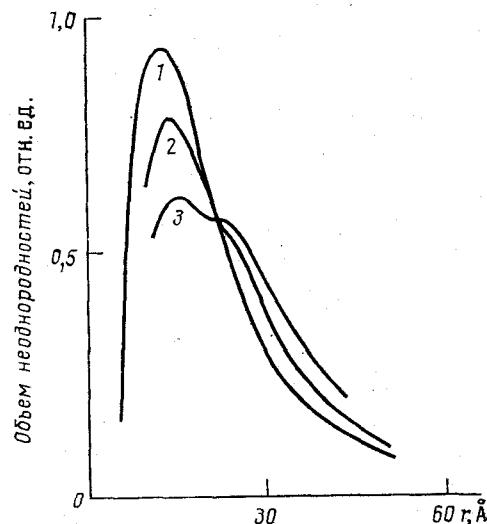


Рис. 8

акционноспособной протонированной формы амидной связи [91]. В связи с этим было высказано мнение [89], что растворы полиамидов в концентрированной серной кислоте должны быть стабильны.

Однако недавно было показано [90, 91] (рис. 7), что константы скоростей деструкции алифатических и ароматических полиамидов уменьшаются с ростом содержания H_2SO_4 лишь до 99,5%, а при дальнейшем его увеличении до 100% резко возрастают. Такое изменение реакционной способности не имеет аналогов в химии низкомолекулярных амидов. Как полагают [91], это связано с тем, что полимерное состояние вещества способствует созданию высоких локальных концентраций протонированных амидных связей в растворе, в результате чего свойства среды в непосредственном окружении поликатиона изменяются.

Полученные результаты важны для химии ароматических волокнообразующих полиамидов, так как концентрированная серная кислота является единственным доступным растворителем этих полимеров.

В последнее время на количественном уровне показано, что минеральные кислоты играют роль катализаторов поликлодегидратации поли-*o*-оксиамидов в растворе. При введении в смесь, содержащую поли-*o*-оксиамиды в сухом *N*-метил-2-пирролидоне, минеральных кислот (серной, фосфорной) одновременно протекают две реакции – гидролиз и циклодегидратация [91]. Меняя условия проведения реакции, можно направлять ее в ту или иную сторону. Эти данные позволяют прогнозировать стойкость поли-*o*-оксиамидов в агрессивных средах. Они перспективны и с точки зрения синтеза этих полимеров, так как позволяют изменить условия реакции (например, снизить температуру) так, чтобы направить ее в сторону циклодегидратации.

Аналогичные результаты получены для большого числа полиамидов, полиимидов, полибензоксазолов и других полимеров [90, 91].

XII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИМЕРОВ С БИОСРЕДАМИ

В последнее время проведен комплексный анализ структуры, свойств и стабильности сегментированных полиэфиуретанов медицинского назначения [92–95]. Использование блок-сополимеров для создания искусственных органов (желудочков сердца, клапанов сердца и т. д.) и ряда медицинских изделий (например, катетеров) вызывает необходимость разработки научно-обоснованной системы требований, предъявляемых к этим материалам. Разработан комплексный подход к исследованию материалов и изделий, используемых в качестве оболочек, диафрагм и некоторых других элементов искусственного сердца, который предусматривает применение ряда спектроскопических и диффузионных методов [92].

Практически во всех материалах такого типа имеется промежуточная (смешанная) фаза, состоящая из полиэфирных и полиуретановых фрагментов, которая в значительной мере ответственна за целый комплекс физико-химических и механических свойств материала (и изделий из него) [93]. Установлена корреляция между степенью структурной неоднородности и адсорбционными свойствами поверхности полиэфиуретанов по отношению к белкам плазмы крови (тромбообразование на полимерах) [94], что представляется чрезвычайно важным в связи со специфическими условиями эксплуатации изделий.

Предложен комплексный подход [95] к исследованию кинетики адсорбции белков плазмы крови на поверхности блок-сополимеров, который включает разработку диффузионно-кинетической модели процесса, методику определения физико-химических параметров системы полимер–белок и прогнозирование состава и структуры адсорбированного слоя как фактора, имеющего определенное значение при оценке тромбогенезистентных свойств сегментированных полиэфиуретанов [92–95].

Диффузионным методом и методом изотоочного Н–D-обмена, специально разработанным применительно к данному классу полимеров, определены их важные свойства (сорбционная емкость по воде, коэффициенты диффузии и проницаемость), которые необходимо учитывать при эксплуатации и хранении материалов [94].

В последние годы на стыке механики, биологии и медицины возникла новая проблема создания заменителей различных биотканей и систем. Все чаще для этого используют полимерные материалы [96–101].

Для полимерного имплантанта важное значение имеет не только биологическая, но и реологическая совместимость. Реологическая несовместимость, т. е. несоответствие биохимических свойств трансплантанта и реконструируемого органа или ткани, приводит к появлению чрезвычайно сильных напряжений в местах их соединения. Поэтому при создании синтетических материалов медицинского назначения весьма актуальным становится вопрос прогнозирования их деформаций, прочностных и структурных характеристик, а также оценка этих свойств после длительного пребывания материала в агрессивной среде в условиях непрерывного циклического напряжения.

В этом плане был изучен полиэтилентерефталат (ПЭТФ), подвергающийся биомеханическим воздействиям при трансплантации связок и сухожилий [96–99]. Использовались плетенотканые ленты из ПЭТФ-волокон со взаимно перпендикулярным переплетением нитей. Пребывание таких волокон в организме ведет к необратимым изменениям структурных характеристик материала (рис. 8), например, к перераспределению микронеоднородностей (уменьшается вклад малых пор) [96]. Число мелких пор на поверхности может уменьшаться как за счет увеличения их размера в результате гидролиза ПЭТФ [89], так и за счет прорастания пор коллагеновыми тканями организма [97].

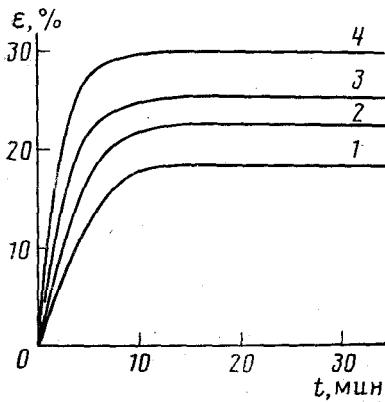


Рис. 9

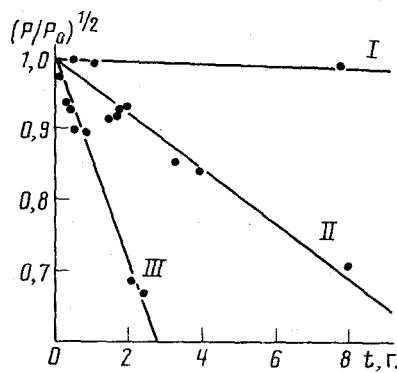


Рис. 10

Рис. 9. Ползучесть ПЭТФ-волокон при разных сроках имплантации [97]: 1 – исходный материал, 2 – 3 месяца, 3 – 1 год, 4 – 8 лет

Рис. 10. Зависимость относительной прочности материалов из ПЭТФ на разрыв от времени пребывания имплантанта в организме человека (I – ПЭТФ-связки, сухожилия, 2 – ПЭТФ-сетка) и кролика (3 – ПЭТФ-сетка) [98]

Изменение структуры волокон влияет на их ползучесть, которая увеличивается при увеличении времени пребывания ПЭТФ-материала в организме (рис. 9) [97]. Увеличение деформации происходит в основном из-за сорбции материалом тканевой жидкости [97]. В результате сорбции жидкости при постоянно действующей нагрузке (например, работа связки в живом организме) происходит ориентационное упрочнение ПЭТФ волокна [98].

Можно ориентировочно прогнозировать возможные изменения, происходящие с лавсановыми (ПЭТФ) заменителями связок и сухожилий (рис. 10) [89, 96–98].

$$P = P_0 (1 - k_{\text{эфф}} t d d_0^{-1} \rho^{-1})^2, \quad (13)$$

где P_0 и P – начальная и текущая разрывная прочность соответственно; $k_{\text{эфф}}$ – эффективная константа скорости процесса деструкции; t – время пребывания в организме; d_0 и d – соответственно начальный и текущий средний диаметр элементарной нити ПЭТФ; ρ – плотность ПЭТФ-волокна. По этому уравнению можно оценить среднее время, за которое заменители связок и сухожилий потеряют 50% своей прочности: это время оценивается в 30 ± 2 года [96].

Значительный интерес представляют последние исследования [99, 100], связанные с использованием полимеров, подверженных биодеструкции, в устройствах по контролируемому высвобождению лекарственных веществ. Лекарственные вещества высвобождаются по мере поверхностной эрозии таких полимеров. Обычно это происходит по кинетическому закону нулевого порядка, что соответствует терапевтическим требованиям к поступлению лекарственных веществ в организм.

Недавно созданы кинетические основы описания процесса высвобождения лекарственных веществ из биоэроризуемых полимеров [99, 100]. Молекулярно-массовое распределение исходного полимера влияет на кинетические параметры высвобождения лекарств. Рассмотрен с точки зрения кинетики такой случай, когда фрагменты лекарственного вещества присоединены к полимерной цепи. Полученные интегральные кинетические уравнения позволяют определить все необходимые кинетические

параметры. Существует также возможность неравномерного высвобождения лекарств, связанная с образованием растворимых продуктов биодеструкции во всем объеме полимера [100].

В общем случае при биоповреждениях полимерных изделий могут происходить следующие процессы [89]:

- адсорбция на поверхности материала веществ, находящихся в тканях живого организма, или микроорганизмов;
- разрушение материала либо в результате специфического действия живых организмов, которые могут использовать полимерный материал в качестве источника питания, либо под действием агрессивной окружающей среды, в том числе под действием продуктов метаболизма микроорганизмов [101—106].

При протекании первого процесса, как правило, химическая структура полимера не изменяется, материал является подложкой, на которой происходят адгезия и рост колоний микроорганизмов или образование каллогеноподобных капсул (при использовании материала в качестве имплантанта).

Второй процесс непосредственно приводит к старению полимерного материала под действием химически активных веществ. В этом случае изменяются «объемные» эксплуатационные свойства.

Кинетические кривые адгезии удовлетворительно описываются уравнением [105]

$$\ln(\gamma/\gamma_0) = -kt, \quad (14)$$

где γ и γ_0 — соответственно доля частиц, оставшихся на полимерной поверхности после адгезии в течение времени t и необратимо адгезированных при данных условиях, k — константа скорости формирования адгезионных связей между спорами микроорганизмов и поверхностью материала.

Кинетические кривые роста биомассы удовлетворительно описываются экспоненциальной функцией [106]

$$m/m_\infty = 1 - \exp(-kt), \quad (15)$$

где m и m_∞ — соответственно текущее и конечное количество биомассы на поверхности полимера. При этом m_∞ тем больше, чем выше растворимость воды в полимере. Для иллюстрации на рис. 11 и 12 представлены кинетические кривые адгезии и роста биомассы на различных полимерах, построенные в соответствии с уравнениями (14) и (15).

В реальных условиях могут одновременно протекать процессы деструкции и биодеструкции полимерного материала. На рис. 13 приведены кинетические кривые накопления биомассы на брезенте, состоящем из льна и хлопка, подвергнутом термовлажному старению, а затем обрастианию спорами грибков. Видно, что увеличение времени старения приводит к ускорению роста биомассы [106].

Таким образом, биостойкость полимерного материала определяется совокупностью сложных физико-химических процессов адгезии, биообразования и биоповреждения, протекающих при определенных внешних условиях.

XIII. ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ ПОЛИМЕРНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

Одним из методов защиты материалов от воздействия агрессивных сред является нанесение на их поверхность защитных полимерных покрытий. Однако поскольку само полимерное покрытие также разрушается при контакте с агрессивными средами, срок его службы является конечным, если речь идет о защите металла, а агрессивная среда, достигая поверхности последнего, начинает вызывать его коррозию [9, 11, 89, 91,

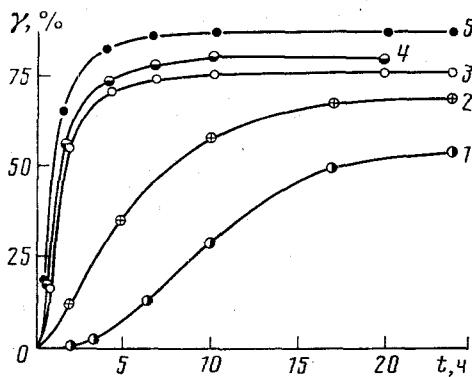


Рис. 11

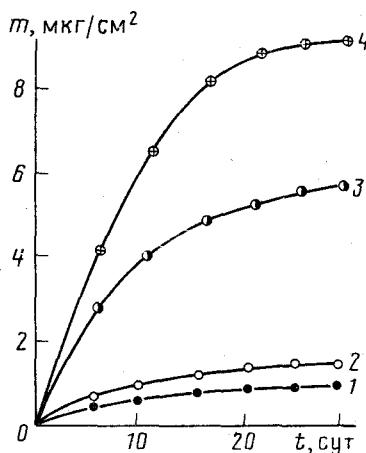


Рис. 12

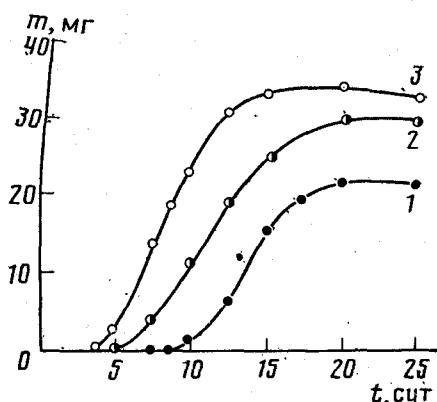


Рис. 13

Рис. 11. Кинетические кривые адгезии конидий спор *Aspergillus niger* к поверхности различных полимеров: 1 – полиэтилен, 2 – эпоксидная смола, 3 – полиметилметакрилат, 4 – целлофан, 5 – ацетилцеллюлоза (25° С, влажность 90%) [105]

Рис. 12. Зависимость накопления биомассы спор *Aspergillus niger* от времени инкубирования на поверхности различных полимерных пленок (25° С, относительная влажность 90%); 1 – полиэтилен, 2 – фторопласт, 3 – полиэтилентерефталат, 4 – целлюлоза [106]

Рис. 13. Кинетические кривые роста биомассы *Aspergillus niger* на брезенте, подвергнутом термоувлажненному старению [106]. Время старения, ч: 1 – 0 (исходный), 2 – 400, 3 – 1000 (25° С, относительная влажность 90%)

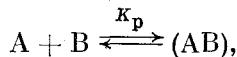
94]. Поэтому продолжает представлять большой интерес поиск путей снижения скорости проникновения агрессивных сред через защитные полимерные покрытия.

Способ защиты, связанный с введением добавок, поглощающих кислород и препятствующих тем самым его участию в термоокислительной деструкции полимеров [107], эффективен, если концентрация агрессивной среды (озон, кислород) составляет тысячные доли процента [11]. При давлениях агрессивной среды, близких к атмосферному, такой способ защиты малоэффективен.

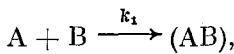
Экспериментальное изучение эффективности связывающих наполнителей – оксидов бериллия, кадмия, магния, кальция, щелочноземельных металлов, гидроксидов щелочных металлов – в процессах торможения

диффузии растворов соляной, плавиковой и азотной кислот в пеноцласт, полиарилат, полипропилен и других полимеров показало, что тормозящий эффект сложным образом зависит от природы полимера и кислоты, а также от концентрации агрессивной среды [108].

Простейшая модель тормозящего действия защитных добавок включает два возможных механизма [108]. Диффундирующую молекулу А связывается в полимере с добавкой В либо обратимо по схеме



где K_p — константа равновесия, либо необратимо по схеме



где k_1 — константа скорости реакции. В обоих случаях коэффициент диффузии (D_0) молекул А в исходном полимере уменьшается после введения добавки вследствие протекания указанных реакций, которые делают часть диффундирующих молекул иммобильными. Роль добавок могут играть как специально введенные низкомолекулярные вещества, так и некоторые функциональные группы макромолекул, например, амидные и аминные группы в полиамиде по отношению к диффундирующему молекулам HCl и H_2O [109].

На рис. 14 показаны расчетные кривые распределения диффузанта А по глубине покрытия на один и тот же момент времени при обратимом и необратимом связывании и в отсутствие связывания, а на рис. 15 кинетика накопления «свободного» компонента диффузанта А на границе раздела полимер—металл. В данном случае тормозящий эффект при необратимом связывании равен 30, а при обратимом — 5.

Расчеты показывают, что при определенных условиях введение в полимер поглотителей может в несколько десятков раз замедлить продвижение фронта агрессивной среды к поверхности металла.

XIV. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Проблемы старения полимеров неразрывно связаны с прогнозированием изменения их свойств при эксплуатации в реальных условиях [9—11, 89, 91]. Практика показывает, что прогнозы, составленные на основе существующих методов ускоренных испытаний, зачастую приводят к ошибочным результатам, так как при ускоренных испытаниях не воспроизводятся механизмы, характерные для реальных условий эксплуатации. Чтобы оценить степень эквивалентности воздействий, необходимо прежде всего детально исследовать механизмы старения в естественных климатических и искусственных условиях [110—122].

Для проведения систематических испытаний полимерных материалов на старение в естественных условиях теплого влажного климата разработан и изготовлен комплекс экспериментального оборудования, который позволяет оценить молекулярную подвижность, релаксационные и фазовые переходы, вязкоупругие свойства и структуру полимеров на основе использования современных чувствительных методов [110—122].

Накопленная информация уже на данном этапе позволяет систематизировать закономерности физико-химических превращений полимеров различных классов при атмосферном старении в зоне влажных субтропиков. Сейчас накапливаются данные о связи физико-химических превращений с изменением макроскопических свойств полимеров, о роли отдельных климатических факторов при старении полимерных материалов.

Создана информационно-диалоговая система, предназначенная для обработки результатов кинетических испытаний и прогнозирования [123—

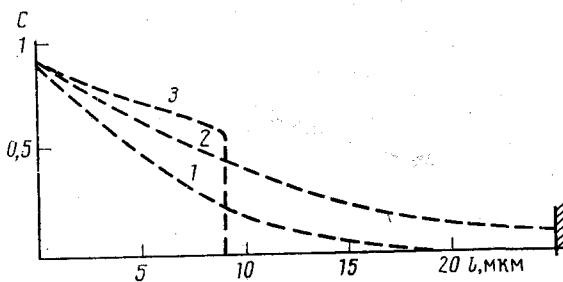


Рис. 14

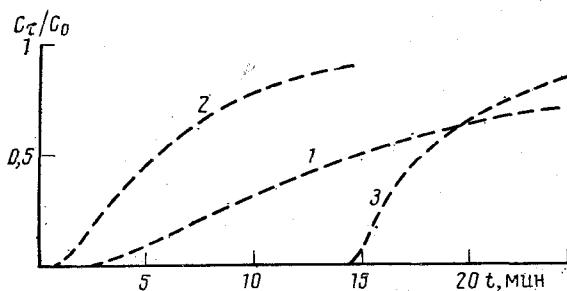


Рис. 15

Рис. 14. Расчетные кривые распределения диффузанта по глубине покрытия через 2 мин после начала диффузии при $D_0=7 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ [109]: 1 – обратимое связывание, 2 – отсутствие связывания (без добавки), 3 – необратимое связывание

Рис. 15. Накопление «свободного» диффузанта на границе полимер – металл [109] (C_0 – концентрация диффузанта на границе между покрытием и средой, C_t – текущая концентрация диффузанта на границе с металлом: 1 – обратимое связывание, 2 – отсутствие связывания (без добавки), 3 – необратимое связывание

Рис. 16. Структурная схема карбонизации полипиромеллитимида при температурах 525 (1), 575 (2) и 625°C (3) [129]

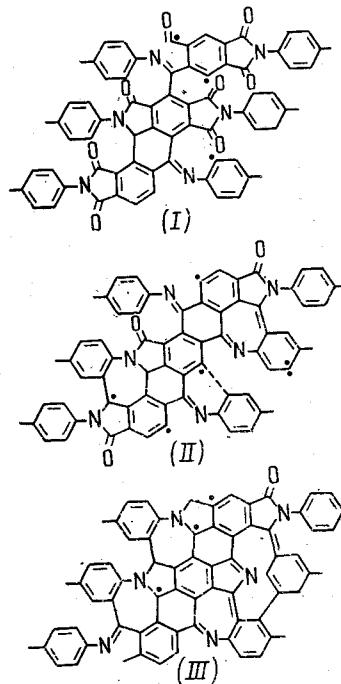


Рис. 16

126]. Для описания данных пользователь может выбрать соответствующую функцию из предлагаемой библиотеки стандартных моделей. Неизвестные параметры оценивают методом максимума правдоподобия с учетом априорной информации. Проводится статистическая обработка данных с определением точности оценок параметров и проверка статистических гипотез. Предусмотрены возможности планирования эксперимента, преобразования данных с помощью разных анаморфоз, представления данных в виде графиков, таблиц и их хранения. Эта программа составит основу первого в стране машинночитаемого стандарта.

Недавно разработан метод прогнозирования фотохимического отклика на заданное полихроматическое воздействие на полимер при неизвестной спектральной чувствительности [123, 124]. Найдены необходимое и достаточное условия корректности, разработан оригинальный способ регуляризации. Результаты представляют в виде коридора допустимых значений отклика.

Предлагаемый метод уже находит практическое применение при решении задач прикладной фотохимии, он позволяет значительно более эффективно оценивать фотоустойчивость реально применяемых полимерных материалов. Для реализации метода уже разработан пакет программ

для ЭВМ. Продолжается выяснение механизма действия классических ингибиторов — фенолов и аминов — с целью прогнозирования их эффективности как стабилизаторов полимеров [127, 128].

XV. СТАРЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ

Процессы старения и стабилизации термостойких полимеров целесообразно изучать в области температур выше 300°С, а в ряде случаев выше 400°С [127—139]. Наиболее известными представителями полимеров этого класса являются полиимиды. Два подхода к стабилизации термостойких полимеров уже были рассмотрены выше в гл. V [26, 30, 31].

В последнее время существенно повысился интерес к изучению термохимических реакций, проходящих при температуре 500°С и выше. Это связано не только с проблемами термической и термоокислительной стабильности полимеров, но и с исследованием процессов их горения, первичной стадией которых является пиролиз полимера до газообразных продуктов [140]. При этих температурах термодеструкция характеризуется интенсивной перестройкой всей структуры макромолекулы (в рассматриваемом случае полиимида) с образованием карбонизованных продуктов, обладающих большей или меньшей упорядоченностью и состоящих в основном из конденсированных ароматических и гетерополитических образований [127, 128]. Одной из целей таких исследований является установление оптимальных условий получения полиимидных материалов, характеризующихся максимальным «коксовым числом» и в то же время приемлемыми механическими характеристиками. Получение карбонизованных полиимидов (рис. 16) с максимальным «коксовым числом» обеспечивается квазизотермическим режимом термообработки, наличием статистической инертной атмосферы, повышенным относительным содержанием атомов азота в основной цепи полиимида и ориентацией об разца [130].

Одним из эффективных методов стабилизации термостойких полимеров, в частности полиимидов, является усовершенствование способов их синтеза [131] с целью существенного снижения температуры циклизации форполимеров. Это направление, не относящееся к классическим методам стабилизации [132], в ряде случаев позволяет усовершенствовать структуру полиимидов и улучшить их термостабильность и другие важные характеристики [133].

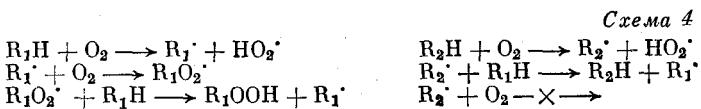
Следует считать перспективным использование полиимидов для термостабилизации других, так называемых крупнотоннажных полимеров [134]. Использование полиимида в сочетании с поливинилпирролидоном, фурфуриловым спиртом и эпоксидными смолами приводит к образованию композиционных полимеров, в которых полиимидная структура играет роль своеобразного термостабильного каркаса, что существенно повышает термостойкость полимеров-наполнителей [135—139]. Термостойкость по данным термического анализа [134—139] возрастает на 100—150°С в случае поливинилпирролидона и примерно на 200°С для фурановых и эпоксидных смол. В свою очередь второй компонент придает полиимиду ряд ценных качеств, таких, как повышение термогидролитической стабильности, высокотемпературной адгезии к металлам и углеграфитовым материалам.

В настоящее время это наиболее многообещающее направление в области исследования процессов старения и поисков путей стабилизации термостойких полимеров.

XVI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема старения полимеров и стабилизации полимерных материалов по-прежнему остается актуальной. В настоящее время акцент исследований переносится с индивидуальных полимеров на полимерные смеси

и композиции [121]. Переход к многокомпонентным системам усложняет задачу, так как здесь, как правило, не наблюдается аддитивность. Еще в 1960-е годы было показано [142], что даже при соокислении двух углеводородов, каждый из которых порознь окисляется при данных условиях, возможны случаи, когда в смеси окисляется лишь одно соединения (R_1H) и не окисляется другое (R_2H). Суть явления заключается в том, что углеводород R_2H восстановливается за счет R_1H по схеме 4.



Продолжается выяснение специфики полимерного состояния с точки зрения реакционной способности взаимодействующих частиц в полимерной матрице [143, 144], подвижности молекулярных цепей и низкомолекулярных соединений в полимерах при различных условиях. Особое внимание уделяют влиянию релаксации структуры стеклообразных полимеров на кинетику химических реакций. Предложенная модель [143, 144] позволяет качественно описать большинство известных кинетических эффектов структурной релаксации стеклообразных полимеров.

Несомненно будут продолжены исследования по выявлению случаев синергизма и антагонизма при стабилизации полимеров в присутствии нескольких стабилизаторов и других химикатов-добавок. Все больший интерес вызывают многофункциональные стабилизаторы, имеющие в одной молекуле ряд функциональных групп, которые действуют по разным механизмам и тем самым создают синергический эффект. Расширяется применение для стабилизации полимеров, эксплуатирующихся при высоких температурах, полимерных стабилизаторов. При высоких температурах они достаточно подвижны (и поэтому эффективны) и в то же время не вымываются и не выпотеваются так, как низкомолекулярные стабилизаторы. Предполагается создание новых [145], более чувствительных методов исследования процессов деструкции полимеров, которые позволят приблизить условия исследований к реальным условиям эксплуатации, а следовательно, резко повысить точность прогнозирования времени надежной эксплуатации и хранения полимерных изделий.

Процессы деструкции все шире начинают использоваться для модификации полимерных изделий с целью улучшения их свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьминский А. С., Лежнев Н. Н. // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. С. 539.
2. Кузьминский А. С., Ангерт Л. Г. // Докл. АН СССР. 1954. Т. 96. С. 1187.
3. Кузьминский А. С., Лежнев Н. Н., Зуев Ю. С. Окисление каучуков и резин. М.: Госхимиздат, 1957. 280 с.
4. Нейман М. Б., Шляпников Ю. А., Пудов В. С., Миллер В. Б. // Высокомолекуляр. соединения. 1959. Т. 1. С. 1696.
5. Нейман М. Б. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1962. Т. 7. С. 164.
6. Левин П. И., Луковников А. Ф., Нейман М. Б., Хлоплянкина М. С. // Высокомолекуляр. соединения. 1961. Т. 3. С. 1243.
7. Шляпников Ю. А., Кирюшин С. Г., Марьин А. П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986. 256 с.
8. Эмануэль Н. М., Заиков Г. Е., Крицман В. А. Цепные реакции. Исторический аспект. М.: Наука, 1989. 388 с.
9. Emanuel N. M., Zaikov G. E., Maizus Z. K. Oxidation of Organic Compounds. Effect of Media. Oxford: Pergamon Press, 1984. 484 p.
10. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. 284 с.
11. Proc. Intern. Symposium on Aging and Stabilization of Polymers (10–15 October 1988)/Ed. G. E. Zaikov // Intern. J. Polym. Mater. 1990. V. 13.; 1990. V. 14.
12. Vainshtein E. F. // Polym. Yearbook. 1991. V. 8. P. 362.

13. Вайнштейн Э. Ф., Губелидзе К. Н., Соколовский С. К. // Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ. 1988. Т. 30Б. С. 244.
14. Шленский О. Ф., Вайнштейн Э. Ф., Ляскникова Н. Н. // Инженерно-физ. журн. 1987. Т. 53. С. 774.
15. Shlensky O. F., Vainshtein E. F., Matyukhin A. A. // J. Therm. Anal. 1988. V. 34. P. 645.
16. Михеев Ю. А., Гусева Л. Н., Михеева Л. Е., Топтыгин Д. Я. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 589.
17. Михеев Ю. А., Гусева Л. Н., Михеева Л. Е., Топтыгин Д. Я. // Там же. 1987. Т. 28. С. 279.
18. Михеев Ю. А., Гусева Л. Н., Топтыгин Д. Я. // Там же. 1987. Т. 28. С. 287.
19. Михеев Ю. А., Гусева Л. Н., Топтыгин Д. Я. // Хим. физика. 1987. Т. 6. С. 251.
20. Михеев Ю. А., Гусева Л. Н. // Там же. 1987. Т. 6. С. 1259.
21. Михеев Ю. А. // Там же. 1989. Т. 8. С. 399.
22. Mikheev Yu. A. // Intern. J. Polym. Mater. 1991. V. 17. P. 36.
23. Mikheev Yu. A. // Ibid. 1991. V. 17. P. 49.
24. Davydov E. Ya., Vorotnikov A. P., Toptygin D. Ya. // Ibid. 1990. V. 13. P. 187.
25. Vorotnikov A. P., Davydov E. Ya., Toptygin D. Ya. // Degradation and Stabilization of Polymers/Ed. G. E. Zaikov. N. Y.: Harwood Acad. Publ., 1989. P. 421.
26. Shlyapnikov Yu. A. // 11th Intern. Conf. on Advances and Controlled Degradation of Polymers/Eds. A. Patsis, P. Klemchuk N. Y.: New York State University Publ., 1989. P. 193.
27. Шляпникова И. А., Шляпников Ю. А., Марьин А. П., Заиков Г. Е. // Высокомолекуляр. соединения А. 1985. Т. 27. С. 1998.
28. Марьин А. П., Шляпникова И. А., Заиков Г. Е., Шляпников Ю. А. // Там же. 1989. Т. 31. С. 1439.
29. Марьин А. П., Маметов Е. С., Джалилов А. Т., Шляпников Ю. А. // Там же. 1989. Т. 3. С. 1135.
30. Shlyapnikov Yu. A. // Intern. J. Polym. Mater. 1990. V. 13. P. 5.
31. Гладышев Г. П., Мащуков Н. И., Микитаев Х. К., Ельцин С. А. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1986. Т. 28. С. 62.
32. Белов П. С., Гольдберг В. М., Видовская Л. Н. // Там же. 1985. Т. 27. С. 2048.
33. Gol'dberg V. M., Vidovskaya L. N., Zaikov G. E. // Polymer Degradation and Stability. 1988. V. 20. P. 93.
34. Gol'dberg V. M., Zaikov G. E. // Polym. Yearbook. 1989. V. 5. P. 87.
35. Wobbe H., Zaikov G. E., Gol'dberg V. M. // Jahrestagung der Deutschen Rheologischen Gesellschaft (DRG) E. V./Ed. D. Braun. Darmstadt: Kunstoff Institute-Verlag, 1989. S. 147.
36. Gol'dberg V. M., Zaikov G. E. // Encyclopedia of Fluid Mechanics/Ed. N. Cheremisinoff. Houston: Gulf Publishing Co., 1990. V. 9. P. 403.
37. Чапланова Ж. Д., Гудименко Ю. И., Агабеков В. Е. // Докл. АН БССР. 1989. Т. 33. С. 147.
38. Агабеков В. Е., Чапланова Ж. Д., Гудименко Ю. И. // Весці АН БССР. Сер. хім. науок. 1989. Т. 33. С. 147.
39. Чапланова Ж. Д., Гудименко Ю. И., Агабеков В. Е. // Докл. АН БССР. 1986. Т. 30. С. 66.
40. Чапланова Ж. Д., Гудименко Ю. И., Агабеков В. Е. // Там же. 1986. Т. 30. С. 935.
41. Чапланова Ж. Д., Гудименко Ю. И., Агабеков В. Е. // Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ. 1987. Т. 28Б. С. 35.
42. Чапланова Ж. Д., Гудименко Ю. И., Агабеков В. Е. // Там же. 1987. Т. 29Б. С. 939.
43. 11th Intern. Conf. on Advances in the Stabilization and Controlled Degradation of Polymers/Eds. A. Patsis, P. Klemchuk. N. Y.: New York State University Publ., 1989. 282 р.
44. Гапонова И. С., Парицкий Г. Б., Топтыгин Д. Я. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1989. Т. 31. С. 1238.
45. Похолок Т. В., Парицкий Г. Б., Брагина Г. О. // Там же. 1989. Т. 31. С. 2049.
46. Гапонова И. С., Парицкий Г. Б., Топтыгин Д. Я. // Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ. 1983. Т. 25Б. С. 862.
47. Разумовский С. Д., Подмастерьев В. В., Заиков Г. Е. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. С. 129.
48. Разумовский С. Д., Подмастерьев В. В., Заиков Г. Е. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1987. Т. 28. С. 370.
49. Разумовский С. Д., Подмастерьев В. В., Заиков Г. Е. // Там же. 1987. Т. 29. С. 2095.
50. Разумовский С. Д. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1990. Т. 35. С. 37.
51. Постников Л. М., Лукомская И. С. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1987. Т. 29. С. 1326.

52. Лукомская И. С., Макаров Г. Г., Постников Л. М., Шляпинтох В. Я. // Там же. 1988. Т. 30. С. 2064.
53. Постников Л. М., Лукомская И. С., Вичутинская Е. В. // Там же. 1985. Т. 27. С. 2175.
54. Постников Л. М. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. С. 1152.
55. Смоленский И. Н., Вичутинская Е. В., Постников Л. М. // Пластмассы. 1986. № 7. С. 59.
56. Вичутинская Е. В., Лукомская И. С., Постников Л. М., Шляпинтох В. Я. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1988. Т. 30. С. 2602.
57. Ivanov V. B., Shlyapintokh V. Ya. // Polymer Degradation and Stability. 1990. V. 28. P. 249.
58. Margolin A. L., Mendes-Tomasевич M. A., Шляпинтох В. Я. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1990. Т. 32. С. 259.
59. Margolin A. L., Mendes-Tomasевич M. A., Shlyapintokh V. Ya. // Intern. J. Polym. Mater. 1990. V. 13. P. 73.
60. Minsker K. S., Kolesov S. V., Zaikov G. E. Degradation and Stabilization of Polymers on the Base of Vinylchloride. Oxford: Pergamon Press, 1988. 526 р.
61. Мельников М. Я. // Физическая химия. Современные проблемы. Под ред. Ю. П. Кузякова. М.: Химия. 1987. С. 48.
62. Мельников М. Я., Фок Н. В. // Хим. физика. 1988. Т. 7. С. 1124.
63. Mel'nikov M. Ya., Seropagina E. N. // Radiat. Phys. Chem. 1989. V. 33. P. 151.
64. Мельников М. Я., Рассказовский Ю. В., Вагина Л. В. // Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. С. 343.
65. Серопегина Е. Н., Фок Н. В., Мельников М. Я. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 293. С. 399.
66. Seropagina E. N., Kochetkova G. G., Fock N. V., Mel'nikov M. Ya. // Polym. Photochem. 1985. V. 6. P. 195.
67. Мельников М. Я. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1984. 492 с.
68. Мельников М. Я., Фок Н. В. // Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 252.
69. Мельников М. Я., Рассказовский Ю. В. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. С. 99.
70. Серопегина Е. Н., Мельников М. Я. // Там же. 1990. Т. 24. С. 249.
71. Клинишорт Э. Р., Кирюхин В. П., Милинчук В. К. // Высокомолекуляр. соединения. А. Т. 23. С. 1754.
72. Хамидова Л. Г., Жданов Г. С., Милинчук В. К. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. С. 404.
73. Мельников М. Я. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. С. 136.
74. Хамидова Л. Г., Жданов Г. С., Милинчук В. К. // Химия высоких энергий. 1983. Т. 17. С. 124.
75. Mikhailik O. M., Seropagina E. N., Mel'nikov M. Ya., Fock N. V. // Europ. Polym. J. 1981. V. 17. P. 1011.
76. Мельников М. Я., Серопегина Е. Н., Рассказовский Ю. В., Фок Н. В. // Химия высоких энергий. 1985. Т. 19. С. 442.
77. Mel'nikov M. Ya. // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 86. P. 105.
78. Popov A. A., Rapoport N. Ya., Zaikov G. E. Oxidation of Stressed Polymers. N. Y.: Gordon and Breach Sci. Publ., 1991. 334 р.
79. Попов А. А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1988.
80. Rapoport H. Я. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1986.
81. Popov A. A., Zaikov G. E. // J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys. 1987. V. C27. P. 343.
82. Попов А. А., Rapoport H. Я., Заиков Г. Е. Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М.: Химия, 1987. 232 с.
83. Yanovsky Yu. G., Zaikov G. E. // Polym. Flow Eng. 1990. V. 9. P. 244.
84. Ливанова Н. М., Заиков Г. Е. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1988. Т. 30. С. 1511.
85. Быков Е. В., Быстрицкая Е. В., Карпухин О. Н. // Там же. 1987. Т. 29. С. 1347.
86. Быстрицкая Е. В., Быков Е. В., Померанцев А. Л. и др. // Там же. 1989. Т. 31. С. 917.
87. Быков Е. В., Быстрицкая Е. В., Карпухин О. Н. // Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ. 1985. Т. 27Б. С. 776.
88. Быков Е. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1988.
89. Moiseev Yu. V., Zaikov G. E. Chemical Resistance of Polymers in Aggressive Media. N. Y.: Plenum Press, 1987. 425 р.
90. Мухина О. А., Кулева С. С., Нечаев П. П., Заиков Г. Е. // Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ. 1985. Т. 27Б. С. 696.
91. Zaikov G. E. // 11th Intern. Conf. on Advances and Controlled Degradation of Polymers/Eds. A. Patsis, P. Klemchuk. N. Y.: New York State University Publ., 1989. P. 213.
92. Zaikov G. E., Jordanskii A. L., Markin V. S. Diffusion of Electrolytes in Polymers. Utrecht: VSP Science Press, 1988. P. 321.

93. Старцев О. В., Иорданский А. Л., Заиков Г. Е. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. С. 505.
94. Иорданский А. Л. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1989. 260 с.
95. Иорданский А. Л., Косенко Р. Ю., Мадюскин Н. Н., Ханларов Т. Г. // Хим. фарм. журн. 1988. № 5. С. 600.
96. Рудакова Т. Е., Заиков Г. Е. // Тез. докл. Всесоюз. симп. «Актуальные вопросы травматологии и ортопедии»/Под ред. Н. А. Платэ. Рига: Минздрав ЛатвССР, 1987. С. 18.
97. Movshovich I. A., Gavrushchenko N. S., Rudakova T. E. et al. // Intern. Conf. «Trends in Human Biomechanics Research and Application in Medicine and Surgery»/Ed. N. A. Platé. Riga: Ministry of Health, 1986. P. 46.
98. Rudakova T. E., Zaikov G. E. // Intern. Conf. «Polymers in Medicine»/Ed. H. Kus. Warsawa: Polish Sci. Publ., 1988. P. 34.
99. Livshits V. S., Zaikov G. E. // Polym. Yearbook. 1988. V. 4. P. 147.
100. Livshits V. S., Vainshtein E. F., Zaikov G. E. // Ibid. 1991. V. 7. P. 268.
101. Экстремальная экология грибов в природе и эксперименте/Под ред. Ю. С. Липатова. Киев: Наук. думка, 1982. 117 с.
102. Pathirana R. A., Seal K. J. // Intern. Biodeter. 1985. V. 21. P. 123.
103. Strzelczyk A. B., Koroczkina J. // Ibid. 1987. V. 23. P. 85.
104. Microbial Adhesion and Aggregation/Ed. K. C. Marshall. Berlin: Karl Hanser Verlag, 1984. 356 р.
105. Казначеев И. В., Гумаргалиева К. З., Мусеев Ю. В. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. С. 1241.
106. Мирогова С. Н., Малама А. А., Филимонова Т. В. и др. // Докл. АН БССР. 1985. Т. 29. С. 558.
107. Shalyapnikov Yu. A., Kiryushkin S. G., Mar'in A. P. Antioxidative Stabilization of Polymers. N. Y.: Gordon and Breach, 1991. 232 р.
108. Штерензон А. Л., Гемусова И. Б., Мулин Ю. А. // Тез. докл. Всесоюз. семинара «Диффузионные процессы в противокоррозионных полимерных покрытиях»/Под ред. А. Е. Чалых. М.: Наука, 1988. С. 31.
109. Markin V. S., Zaikov G. E. // Polymer Degradation and Stability. 1990. V. 31. N 7. P. 17.
110. Старцев О. В., Мелетов В. П., Вапирос Ю. М., Кривов В. А. // Внутреннее трение и тонкое строение металлов и неорганических материалов/Под ред. Н. Ф. Тавадзе. М.: Наука, 1985. С. 240.
111. Гелава З. А., Старцев О. В. // Зав. лаб. 1987. Т. 53. № 8. С. 66.
112. Старцев О. В. // Там же. 1988. Т. 54. № 11. С. 64.
113. Старцев О. В., Вапирос Ю. М., Кирюшкин С. Г., Торсукова Е. С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. С. 946.
114. Старцев О. В., Вапирос Ю. М., Кирюшкин С. Г., Торсукова Е. С. // Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ. 1986. Т. 28Б. С. 210.
115. Старцев О. В., Болонин А. Б., Вапирос Ю. М. и др. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1986. № 4. С. 16.
116. Старцев О. В., Вапирос Ю. М., Кирюшкин С. Г. // Хим. физика. 1986. Т. 5. С. 136.
117. Старцев О. В., Вапирос Ю. М., Кирюшкин С. Г., Торсукова Е. С. // Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ. 1987. Т. 29Б. С. 550.
118. Старцев О. В., Руднев В. П. // Там же. 1988. Т. 30. С. 18.
119. Эскин Э. А., Колесник К. И., Петров А. С. и др. // Проблемы прочности. 1982. № 10. С. 91.
120. Старцев О. В., Мелетов В. П., Петров Б. В., Машинская Г. П. // Механика композит. материалов. 1986. № 3. С. 462.
121. Старцев О. В., Вапирос Ю. М., Девеев И. С. и др. // Там же. 1986. № 4. С. 637.
122. Старцев О. В., Руднев В. П., Ивонин Ю. Н. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1987. Т. 29. С. 2577.
123. Померанцев А. Л. // Тез. докл. 6-й Всесоюз. конф. по математическим методам в химии. Под ред. О. Н. Карпухина. Новочеркасск, 1989. С. 68.
124. Борис Л. Б., Померанцев А. Л., Карпухин О. Н. // Там же. С. 77.
125. Померанцев А. Л., Борис Л. Б., Погосян Т. В., Карпухин О. Н. // Тез. докл. 7-го Всесоюз. семинара по стандартизации средств и методов защиты изделий от коррозии, старения и биоповреждений. Под ред. О. Н. Карпухина. М.: Изд-во стандартов, 1989. С. 29.
126. Анисимов В. М., Померанцев А. Л., Новораловский А. Г., Карпухин О. Н. // Журн. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 46. С. 117.
127. Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Заиков Г. Е. // Высокомолекуляр. соединения А. 1986. Т. 28. С. 1971.
128. Шанина Е. Л., Беляков В. А., Заиков Г. Е. // Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ. 1989. Т. 31Б. С. 86.
129. Грибанов А. В., Широков Н. А., Колпикова Е. Ф. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1985. Т. 27. С. 2351.
130. Sazanov Yu. N., Antonova T. A., Shchukarev A. V., Gribanov A. V. // Surface and Interface Analysis. 1986. V. 8. P. 261.

131. *Gribanov A. V., Shibaev L. A., Koltsov A. I. et al.* // *J. Therm. Anal.* 1987. V. 32. P. 815.
132. *Sazanov Yu. N.* // *Thermochim. acta*. 1987. V. 110. P. 477.
133. *Sazanov Yu. N., Szekey T., Gribanov A. V. et al.* // *Acta Polym.* 1988. V. 39. P. 516.
134. *Sazanov Yu. N., Stepanov N. C., Shibaev L. A. et al.* // *Ibid.* 1988. V. 39. P. 431.
135. *Sazanov Yu. N., Stepanov N. G., Shibaev L. A. et al.* // *Abstr. 31-st IUPAC Macromol. Symp.* 1987. P. 125.
136. *Dauengauer S. A., Bulina T. M., Zukova T. I.* // *J. Therm. Anal.* 1987. V. 32. P. 1393.
137. *Sazanov Yu. N., Stepanov N. G., Shibaev L. A. et al.* // *Acta Polym.* 1988. V. 39. P. 422.
138. *Sazanov Yu. N., Sekei T., Antonova T. A. et al.* // *Thermochim. acta*. 1986. V. 102. S. 223.
139. *Simanovich I. E., Fedorova G. N., Mikhailova N. V. et al.* // *J. Therm. Anal.* 1988. V. 34. P. 289.
140. *Aseeva R. M., Zaikov G. E.* Combustion of Polymer Materials. Munich: Hanser Publ., 1985. 390 p.
141. Proc. 2nd Intern. Symp. on Degradation, Stabilization and Combustion of Polymers (18–22 June 1990, Stara Lesna, High Tatra, Czechoslovakia)/Ed. G. E. Zaikov // *Intern. J. Polym. Mater.* 1991. V. 18.
142. Эманэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Жидкофазное окисление органических соединений. М.: Наука, 1971. 326 с.
143. Анисимов В. М., Мардалейшвили И. Р., Зайцева Н. И. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1988. Т. 30. С. 1239.
144. Мардалейшвили И. Р., Анисимов В. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 6. С. 1431.
145. Непочатых О. В., Абдуллин М. И., Минскер К. С., Заиков Г. Е. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1987. Т. 29. С. 1783.

Институт химической физики АН СССР, Москва