

Новые аспекты проблемы старения и стабилизации полимеров

Г.Е.Заиков, А.Я.Полищук

*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук
117977, Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095)938–2156*

Представлены данные новейших исследований в области старения и стабилизации полимеров. В обзоре рассмотрены вопросы фото- и радиационного старения полимеров, термоокислительной деструкции и стабилизации эластомеров, различные аспекты взаимодействия полимеров с агрессивными средами, проблемы синтеза и эффективности использования природных и синтетических стабилизаторов, а также различные области применения полимеров и полимерных смесей. Описаны новые подходы и методики исследования деструкции полимеров. Библиография – 78 ссылок.

Оглавление

I. Введение	644
II. Термодинамические и кинетические аспекты фото- и радиационного старения и светостабилизации полимеров	644
III. Стабильность эластомеров и водорастворимых полимеров. Их применение в медицине и нефтехимии	650
IV. Новые подходы к фундаментальным исследованиям и практическому применению процессов деструкции и стабилизации полимеров	654

I. Введение

Регулирование времени жизни полимерных изделий – актуальная не только химическая, но и социальная проблема. С одной стороны, продление времени эксплуатации и хранения равносильно увеличению производства полимерных изделий и улучшению их качества.¹ С другой стороны, накопление полимерных отходов выводит на первый план вопросы охраны окружающей среды и утилизации полимерных продуктов.² Не теряют своей актуальности поиски новых методов модификации полимерных изделий с целью улучшения их эксплуатационных характеристик (прежде всего изменения свойств поверхности) и синтеза полимеров с регулируемым временем жизни.³

Интерес вызывают исследования диффузии, сорбции и десорбции низкомолекулярных соединений в полимерной фазе. Это связано не только с проблемой защиты полимерных материалов от потери стабилизаторов, но и с применением полимеров в медицине, созданием полимерных лекарственных систем пролонгированного действия.

В настоящем обзоре рассмотрены вопросы регулирования времени эксплуатации и хранения, старения и стабилизации полимеров, поиска путей продления и укорачивания времени жизни полимерных изделий в рамках исследований, проводившихся в нашей стране в последние годы. Обзор включает также информацию по прогнозированию времени надежной эксплуатации, что позволит полнее использовать полимерные изделия без риска их преждевременного выхода из строя.

Г.Е.Заиков. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химической стойкости полимеров ИХФ РАН.
А.Я.Полищук. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории.

Дата поступления 10 января 1993 г.

II. Термодинамические и кинетические аспекты фото- и радиационного старения и светостабилизации полимеров

1. Светоозонное старение полимеров

Старение полимеров в природных условиях протекает при одновременном действии многих факторов (свет, озон, тепло и т.д.). Недавно Ивановым и Шляпнтохом⁴ было показано, что при светоозонном старении может наблюдаться синергизм. Так, при изучении старения резин на основе полидиенуретанов обнаружено, что при совместном действии озона и света трещины возникают значительно быстрее, чем при действии одного озона, воздействие же только одного светового излучения к образованию трещин за обозримое время не приводит (рис. 1, а).

Синергическое действие света и озона проявляется и на нестабилизированных резинах, и на резинах, содержащих антиозонанты и светостабилизаторы. Механизмы воздействия при этом различны. Как видно из рис. 1, б, антиозонант класса *п*-фенилендиамина, который достаточно хорошо защищает полимер от озона, при одновременном действии света и озона инактивируется. Светостабилизатор же класса азосоединений даже ускоряет процесс озонного старения, что обусловлено, по-видимому, его каталитическими свойствами. В то же время, при использовании смесей этого светостабилизатора с антиозонантом, действующим по физическому механизму, наблюдается синергическое усиление защитного действия. Таким образом, при светоозонном старении полимера проявляются синергические явления двух типов: синергическое воздействие УФ-света и озона; синергическое взаимное влияние антиозонантов и светостабилизаторов.

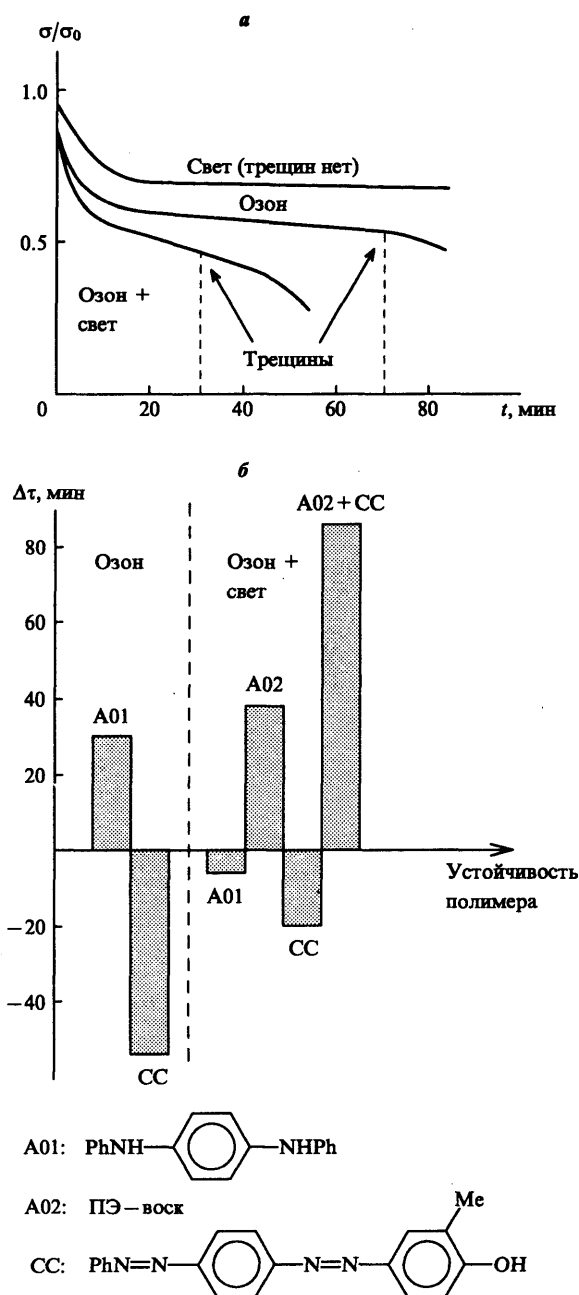


Рис. 1. Синергическое воздействие УФ-света и озона при старении полидиметилсилоксанов.

а – кинетика релаксации напряжений, б – кинетика образования трещин

2. Особый тип кинетических закономерностей в фотоокислении полиамидов

В результате серии независимых проверок подтверждена⁵ выдвинутая ранее Постниковым гипотеза о кетоимидном механизме окисления алифатических полиамидов (ПА). Этому новому механизму соответствует особый, пока не имеющий аналогов в фотоокислении других полимеров, тип кинетических закономерностей изменения концентраций главных промежуточных продуктов: кетоимидного фрагмента макромолекулы $\sim \text{CONHCOSCH}_2\sim$ и структурно близкого к нему неперделного кетона. Оба продукта обладают двойной функцией: под действием света они являются фотоинициаторами цепей окисления и в то же

время, независимо от действия света, они участвуют в передаче кинетической цепи с разрывом макромолекулы при чередовании радикалов двух типов.

В любом режиме фотоокисления ПА со временем устанавливаются стационарные концентрации этих продуктов, и для сознательного управления процессом необходимо выявить количественные параметры, определяющие как сами стационарные концентрации, так и кинетику их достижения. Кетонный механизм впервые объясняет известные кинетические закономерности фотоокисления ПА во всех представляющих практический интерес условиях облучения.

Наглядным примером значимости найденных закономерностей может служить кинетика приближения к стационарному режиму в случае действия на ПА света с наибольшей длиной волны, еще способного вызывать фотоокислительную деструкцию. В таких условиях передачу кинетической цепи осуществляют промежуточные продукты (К и К'), но фотоинициатором является только один из них (К – кетоимид). При этом кинетика изменения их концентраций от начальных K_0 и K'_0 до стационарных K_{st} и K'_{st} описывается следующими функциями:

$$K = K_{st} \left[\coth \left(\frac{F + Gt}{2} \right) \right]^2,$$

$$K' = K_{st} - (K'_{st} - K'_0) \times$$

$$\times \left[\left(\sinh \left(\frac{F + Gt}{2} \right) \right)^{A k'_5 / G} / \sinh \left(\frac{F}{2} \right) \right].$$

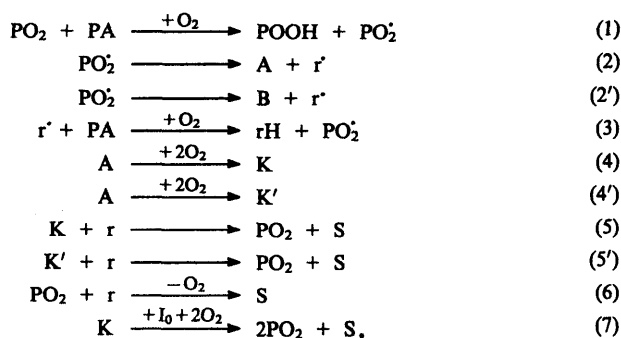
Здесь F , G , A , k'_5 – известные параметры с известным физическим смыслом:

$$F = \ln \left| \frac{(K_0)^{1/2} - (K_{st})^{1/2}}{(K'_0)^{1/2} - (K'_{st})^{1/2}} \right|,$$

$$G = - \left[\frac{k_7}{k_5} I_0 \left(\frac{k_7}{k_5} I_0 + 4 \frac{k_2}{k_6} \right) \right]^{1/2} \frac{k_5}{2},$$

$$A = 2 \frac{k_2}{k_3} \left(\frac{k_3 k_7 I_0}{k_6 k_2} K_{st} \right)^{1/2},$$

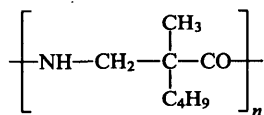
k_i – константа скорости, индекс i соответствует порядковому номеру реакции в схеме механизма



где I_0 – интенсивность света, P – полимерный радикал, PO_2 – пероксидные макро-радикалы $\sim \text{CH}_2\text{CONHCH}(\text{OO}^\cdot)\text{CH}_2\sim$, r – низкомолекулярные радикалы HO_2^\cdot или O_2^\cdot , A , K и K' – промежуточные молекулярные продукты, B – конечный продукт, S означает разрыв макромолекулы.

Функциональные связи подобного рода в кинетике фотодеструкции полимеров еще не рассматривались. Такие закономерности помогают рационально подбирать светостабилизаторы. Раньше выбор стабилизаторов производился без учета действительного механизма фотоокисления полиамидов.

Найденный механизм справедлив для разных алифатических полиамидов промышленного производства независимо от числа CH_2 -звеньев. Однако он перестает действовать в отсутствие атомов водорода при α - или β -углеродном атоме, например, в случае их замены на алкильные группы, поскольку образование кетонимидов становится невозможным. Вследствие этого фотоокисление поли-(3-бутил-3-метилазетидина)

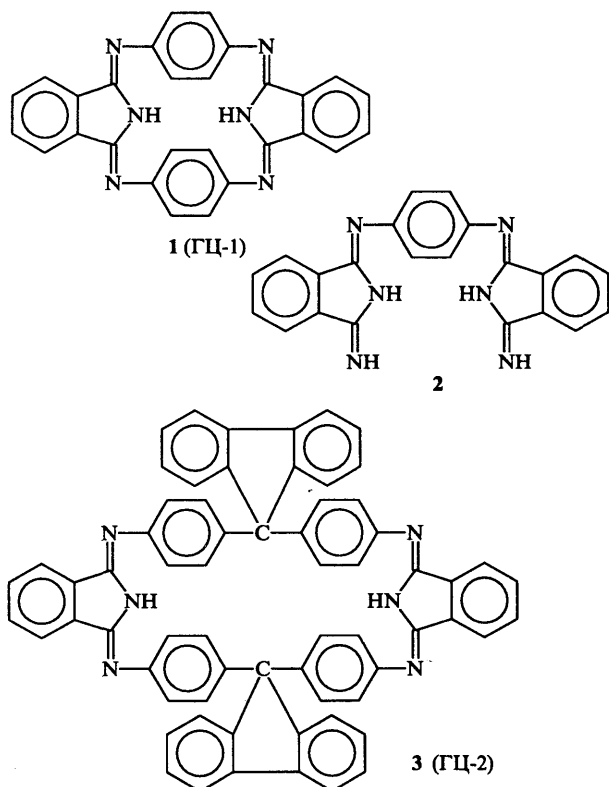


подчиняется уже совершенно другим кинетическим закономерностям.

3. Новый класс светостабилизаторов

Ацетаты целлюлозы (АЦ) в настоящее время широко используются в различных отраслях промышленности, однако вследствие недостаточной световой устойчивости рабочие характеристики изделий из этого материала довольно сильно ухудшаются с течением времени. Поэтому, несмотря на большое разнообразие стабилизаторов АЦ, поиск эффективных светостабилизаторов является весьма актуальной проблемой.^{6,7}

Разработан новый класс светостабилизаторов на основе макрогетероциклических веществ – гексаазадициклов (ГЦ).⁸ Среди различных производных гексаазадициклов для исследования были выбраны фталонитрил и его производные, *n*-фенилендианин – сопряженный (соединение 1, ГЦ-1), 9,9-бис-(4-дианилин)флуорен – несопряженный (соединение 3, ГЦ-2). С целью определения влияния структуры макроциклического стабилизатора на его свойства также исследовался продукт линейной конденсации фталонитрила и *n*-фенилендиамина (соединение 2). Все вещества представляют собой порошки с различным, в зависимости от структуры, цветом – от желтого до коричневого. Они достаточно хорошо совместимы с АЦ и в пределах 5–7.5 мас. % не ухудшают его эксплуатационных свойств.



Предлагаемый светостабилизатор может одновременно действовать по нескольким механизмам, из которых наиболее значимы – экранирование УФ-света, ингибирование и фоточувствительность. Вклад УФ-экранирования в общее действие стабилизатора рассчитывается по формуле, предложенной в работе⁴

$$i_p = \frac{D_{d+st}(1 - 10^{-D_d})}{D_d(1 - 10^{-D_{d+st}})},$$

где D_d и D_{d+st} – оптические плотности нестабилизированной и стабилизированной пленок соответственно. Коэффициент i_p характеризует количественное уменьшение светопоглощения полимера за счет присутствия стабилизатора. Таким образом, если эффект стабилизатора ограничен УФ-поглощением, то скорость деструкции снижается в i_p раз по отношению к количеству поглощенного света.

Основным продуктом деструкции АЦ под действием УФ-облучения является уксусная кислота, скорость образования которой характеризует светостойкость материала. Суммарный эффект возрастания устойчивости (A) определяется отношением скоростей образования уксусной кислоты без (W_0) и в присутствии (W_{st}) стабилизатора

$$A = \frac{i_p W_0}{W_{st}}.$$

Данные о влиянии структуры светостабилизатора на суммарный эффект возрастания светостойкости композиции представлены в табл. 1. Для всех стабилизаторов $A < 1$. Следовательно, эти стабилизаторы не только экранируют УФ-свет, но и работают как фоточувствительные элементы.⁹ Наивысшей фоточувствительной активностью обладает вещество 2. Дело, по-видимому, в том, что вещество 2 имеет два резонансных состояния (схема), из которых одно содержит аминогруппы. Очевидно, эти аминогруппы действуют как фотостабилизаторы фотодеструкции АЦ, что согласуется с данными, опубликованными в статье.⁴

По своим светостабилизирующим свойствам ГЦ-2 превосходит 2, но уступает ГЦ-1. Это, вероятно, связано с меньшей длиной сопряженной цепи и меньшим числом ароматических групп в структуре ГЦ-2.

Схема

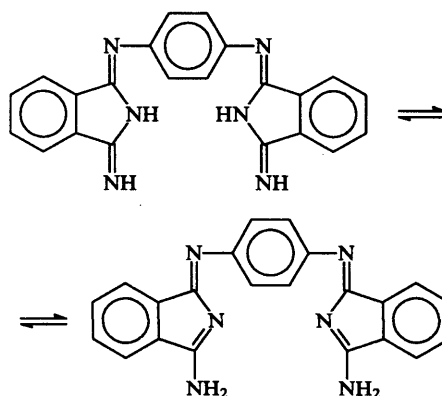


Таблица 1. Зависимость суммарного возрастания светостойкости от структуры стабилизатора

Стабилизатор ^a	A
1	0.40
2	0.21
3	0.31

^a Концентрация стабилизатора в АЦ 5 мас. %.

Таблица 2. Кинетические параметры фотоокисления АЦ при 25°C на сухом воздухе

Образец	$k_p[\text{RH}]k_i^{-1/2} \cdot 10^{-4}$, моль · л ⁻¹ · с ⁻¹	P_i
АЦ без стабилизатора	2.2±0.2	0.100
АЦ стабилизированный	2.4	0.004
ГЦ-1 (концентрация 5 мас.%)		

Наиболее эффективным стабилизатором является ГЦ-1. Его высокие светостабилизирующие свойства могли бы быть объяснены одновременным экранирующим и ингибирующим действием. Для оценки возможного вклада механизма ингибирования в суммарный эффект действия ГЦ-1 были измерены кинетические параметры фотоокисления нестабилизированного АЦ и АЦ, стабилизированного ГЦ-1. Этими параметрами являются параметр окисления цепи $k_p[\text{RH}]k_i^{-1/2}$ и квантовый выход фотоиницирования P_i .

Полученные результаты представлены в табл. 2. Стабилизатор ГЦ-1 не оказывает влияния на параметр окисления цепи АЦ, другими словами, не является ингибитором, взаимодействующим с полимерными радикалами. В то же время квантовый выход фотоиницирования P_i резко уменьшается в присутствии ГЦ-1. Это означает, что переход от чистого к стабилизированному АЦ ведет к изменению механизма инициирования, т.е. стабилизатор становится инициатором вместо АЦ. Однако существенное уменьшение P_i в присутствии ГЦ-1 ответственно и за суммарный эффект защиты от света. Таким образом, ГЦ-1, введенный в АЦ, действует и как экран для УФ-света, и как фоточувствительный элемент.

Стабилизирующие свойства ГЦ-1 подтверждаются сравнительными данными по уменьшению вязкости растворов АЦ в ацетоне после УФ-облучения пленок, стабилизированных ГЦ-1 и одним из наиболее эффективных стабилизаторов – 5,10,12-трисульфонамидкарбазолом (ТСК), приведенными в табл. 3. Стабилизирующие свойства ГЦ-1 существенно выше, чем у ТСК. Защитное действие ГЦ-1 начинает проявляться при относительно малых его концентрациях (0.5 мас.%), максимальный эффект достигается при концентрации 3 мас.%. Примечательным является и высокий стабилизирующий эффект при продолжительном облучении.

Светостабилизирующие свойства полигексаазадициклов (ПГЦ) исследовались в АЦ и поликапроамиде (ПА). Светостабилизирующая активность ПГЦ оценивалась по изменению вязкости 5%-ного раствора АЦ в диметилформамиде (ДМФ) и раствора ПА в муравьиной кислоте. Сравнительные данные световой устойчивости пленок АЦ и ПА, стабилизированных ПГЦ в течение 24 ч, приведены в табл. 4. Они показывают, что ПГЦ является стабилизатором фотоокислительной деструкции как для АЦ, так и для ПА, а его светостабилизирующие свойства по отношению к АЦ выше, чем по отношению к ПА. Сравнение данных, приве-

Таблица 3. Изменение вязкости 0.5%-ного раствора АЦ после УФ-облучения при различном времени облучения t_r , %

Стабилизатор	Концентрация, мас. %	$t_r = 24$ ч	$t_r = 48$ ч
Без стабилизатора	0.0	13	7
ТСК	0.5	25	—
	2.0	79	—
	5.0	70	—
ГЦ-1	0.5	79	—
	2.0	92	—
	3.0	94	66
	5.0	93	—

Таблица 4. Изменение вязкости 0.5%-ных растворов после облучения, %

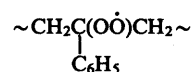
Стабилизатор	Раствор АЦ в ДМФ	Раствор ПА в НСООН
Без стабилизатора	13	64
ПГЦ-1	25	73
ПГЦ-2	76	76
ПГЦ-3	47	80

денных в табл. 3 и 4, убеждает, что светостабилизирующие свойства ГЦ-1 существенно выше, чем аналогичные свойства ПГЦ.

Дальнейший поиск новых эффективных стабилизаторов для АЦ и ПА следует продолжить среди макроциклических ароматических веществ с развитой сопряженной цепью и структурой, близкой к планарной. Особенностью всех макроциклических стабилизаторов является их способность окрашивать текстильные материалы в желтый, красный и коричневый цвета в зависимости от природы и количества стабилизатора.

4. Некоторые проблемы фотодеструкции и светостабилизации полимеров

Мельниковым с сотр.¹⁰ на примере фотоокислительного старения полистирола показано, что к разрушению основной цепи полимера приводят фотохимические реакции пероксидных радикалов, образующихся из срединных макроадициклов



Спектральные характеристики такой реакции представлены на рис. 2. Квантовый выход реакции, сопровождающейся образованием низкомолекулярных переносчиков (радикалов OH^\bullet), равен 10^{-3} при 77 К. Фотохимические реакции радикалов других типов – циклогексадиенильных, срединных макроадициклов, пероксидных радикалов, полученных из циклогексадиенильных, – имеют квантовые выходы от 10^{-1} до $2 \cdot 10^{-5}$; они приводят к миграции свободной валентности и образованию низкомолекулярных продуктов, не затрагивая основной цепи.

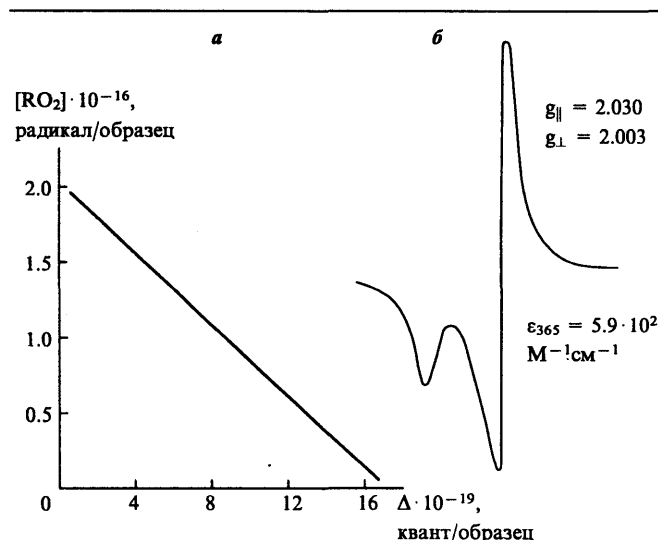
Рис. 2. Зависимость концентрации радикалов RO_2 от дозы облучения (а) и спектр поглощения на длине волны 365 нм (б)

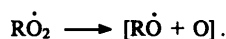
Таблица 5. Реакции фотопревращения пероксидных радикалов, стабилизированных на поверхности RSi при 77 К

Радикал	Регистрируемые парамагнитные продукты ^a	Предполагаемое направление реакции
$\geq\text{SiO}\dot{\text{O}}$	$\geq\text{Si}\dot{\text{O}}$ (0.8 ± 0.1)	$\geq\text{SiO}\dot{\text{O}} \xrightarrow{h\nu} \geq\text{Si}\dot{\text{O}} + \text{O}$
$\geq\text{Si}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}\dot{\text{O}}$	$\geq\text{Si}(\text{OH})\text{O}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ (0.3 ± 0.1) $\geq\text{Si}\dot{\text{O}}\text{H}$ (0.6 ± 0.1)	$\begin{cases} \geq\text{SiOHCH}_2\text{O}\dot{\text{O}} \xrightarrow{h\nu} \geq\text{SiOHCH}_2\dot{\text{O}} + \text{O}, \\ \geq\text{SiOHCH}_2\dot{\text{O}} \rightarrow \geq\text{SiOHO}\dot{\text{C}}\text{H}_2, \\ \geq\text{SiOHCH}_2\dot{\text{O}} \rightarrow \geq\text{Si}\dot{\text{O}}\text{H} + \text{CH}_2\text{O} \end{cases}$
$\geq\text{SiOCH}_2\text{O}\dot{\text{O}}$	$\geq\text{Si}\dot{\text{O}}$ (0.5 ± 0.1) $\geq\text{Si}\dot{\text{H}}$ (0.5 ± 0.1)	$\begin{cases} \geq\text{SiOCH}_2\text{O}\dot{\text{O}} \xrightarrow{h\nu} \geq\text{SiOCH}_2\dot{\text{O}} + \text{O}, \\ \geq\text{SiOCH}_2\dot{\text{O}} \rightarrow \geq\text{Si}\dot{\text{O}} + \text{CH}_2\text{O}, \\ \geq\text{SiOCH}_2\dot{\text{O}} \rightarrow \geq\text{SiOCHO} + \text{H}, \\ \geq\text{Si}\cdot + \text{H} \rightarrow \text{SiH} \end{cases}$
$\geq\text{SiCH}=\text{CHO}\dot{\text{O}}$	$\geq\text{Si}\dot{\text{C}}\text{HCHO}$ (0.7 ± 0.1)	$\begin{cases} \geq\text{SiCHCHO}\dot{\text{O}} \xrightarrow{h\nu} \geq\text{SiCH}\dot{\text{C}}\text{HO} + \text{O}, \\ \geq\text{SiCH}\dot{\text{C}}\text{HO} \rightarrow \geq\text{Si}\dot{\text{C}}\text{HCHO} \end{cases}$
$\geq\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$ $\quad\quad\quad\text{O}\dot{\text{O}}$	$\geq\text{SiCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ (0.7 ± 0.1)	$\begin{cases} \geq\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CO}\dot{\text{O}} \xrightarrow{h\nu} \geq\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CO}\dot{\text{O}} + \text{O}, \\ \geq\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CO}\dot{\text{O}} \rightarrow \geq\text{SiCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{CO}_2 \end{cases}$
$\geq\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$ $\quad\quad\quad\text{O}\dot{\text{O}}$	$\geq\text{SiOCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ (0.5 ± 0.1)	$\begin{cases} \geq\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}\dot{\text{O}} \xrightarrow{h\nu} \geq\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}\dot{\text{O}} + \text{O}, \\ \geq\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}\dot{\text{O}} \rightarrow \geq\text{SiOCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{CO}_2 \end{cases}$
$\geq\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{O}\dot{\text{O}}$	$\geq\text{SiOCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ (0.8 ± 0.1)	$\begin{cases} \geq\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{O}\dot{\text{O}} \xrightarrow{h\nu} \geq\text{SiCH}_2\text{CH}_2\dot{\text{O}} + \text{O}, \\ \geq\text{SiCH}_2\text{CH}_2\dot{\text{O}} \rightarrow \geq\text{SiOCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2 \end{cases}$
$\geq\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{O}\dot{\text{O}}$	$\geq\text{SiO}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ (0.7 ± 0.1)	$\begin{cases} \geq\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{O}\dot{\text{O}} \xrightarrow{h\nu} \geq\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\dot{\text{O}} + \text{O}, \\ \geq\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\dot{\text{O}} \rightarrow \geq\text{SiO}\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{CH}_2\text{O} \end{cases}$
$\geq\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{O}\dot{\text{O}}$	$\geq\text{Si}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ (0.75 ± 0.1)	$\begin{cases} \geq\text{SiCH}_2\text{CHCHCH}_2\text{O}\dot{\text{O}} \xrightarrow{h\nu} \geq\text{SiCH}_2\text{CHCHCH}_2\dot{\text{O}} + \text{O}, \\ \geq\text{SiCH}_2\text{CHCHCH}_2\dot{\text{O}} \rightarrow \geq\text{SiCH}_2\text{CHCHCHO} + \text{H}, \\ \geq\text{Si}\cdot + \text{H} \rightarrow \text{SiH} \end{cases}$
$\geq\text{SiCH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$ $\quad\quad\quad\text{O}\dot{\text{O}}$	$\geq\text{Si}\dot{\text{H}}$ (0.15 ± 0.1)	$\begin{cases} \geq\text{SiCH}_2\text{CHCHCH}_2\dot{\text{O}} \xrightarrow{h\nu} \geq\text{SiCH}_2\text{CHCHCH}_2\dot{\text{O}} + \text{O}, \\ \geq\text{SiCH}_2\text{CHCHCH}_2\dot{\text{O}} \rightarrow \geq\text{Si}\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{CH}_2=\text{CHCHO} \end{cases}$
$\geq\text{SiC}_6\text{H}_4\text{O}\dot{\text{O}}$	$\geq\text{Si}\dot{\text{O}}$ (0.3 ± 0.1) $\geq\text{Si}(\text{OH})\dot{\text{O}}$ (0.5 ± 0.1)	$\begin{cases} \geq\text{SiC}_6\text{H}_4\text{O}\dot{\text{O}} \xrightarrow{h\nu} \geq\text{SiC}_6\text{H}_4\dot{\text{O}} + \text{O}, \\ \geq\text{SiC}_6\text{H}_4\dot{\text{O}} \rightarrow \geq\text{Si}\cdot + \text{C}_6\text{H}_4\text{O} \end{cases}$
$\geq\text{SiOC}_6\text{H}_4\text{O}\dot{\text{O}}$	$\geq\text{Si}\dot{\text{H}}$ (0.5 ± 0.1) $\geq\text{Si}(\text{OH})\dot{\text{O}}$ (0.5 ± 0.1)	$\begin{cases} \geq\text{SiOC}_6\text{H}_4\text{O}\dot{\text{O}} \xrightarrow{h\nu} \geq\text{SiOC}_6\text{H}_4\dot{\text{O}} + \text{O}, \\ \geq\text{SiOC}_6\text{H}_4\dot{\text{O}} \rightarrow \geq\text{Si}\dot{\text{O}} + \text{C}_6\text{H}_4\text{O} \end{cases}$

^a В скобках указана доля соответствующих парамагнитных продуктов фотолиза пероксидных радикалов.

Фотохимические реакции анион-радикалов в таких полимерах как поливинилацетат, полиацетали, алифатические полиуретаны не оказывают сколько-нибудь существенного влияния на изменение молекулярно-массового распределения указанных полимеров.¹¹

При исследовании механизмов фотохимических реакций пероксидных радикалов различных типов, привитых к поверхности химически активированного диоксида кремния, удалось показать,¹² что в первичном акте фотолиза происходит их диссоциация по O—O-связи (табл. 5)



Дальнейшее направление процесса определяется поведением образовавшейся пары $[\text{R}\dot{\text{O}} + \text{O}]$. В частности, выделяющаяся при обратной реакции энергия (250 кДж/моль) превышает энергию C—O-связей в пероксидных радикалах и, следовательно, может происходить распад колебательно-возбужденного радикала



Глубина реакции должна коррелировать с прочностью C—O-связи в пероксидных радикалах. Эти результаты имеют

важное значение для интерпретации многих данных по фотоокислительному старению полимеров.

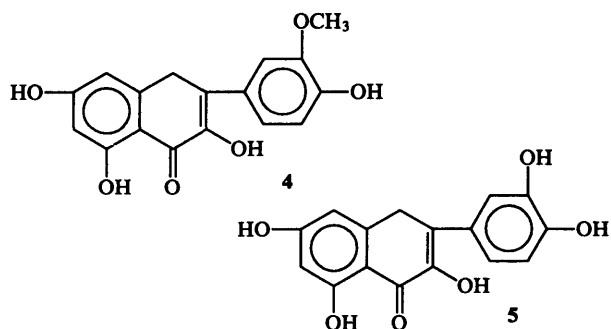
5. Светостабилизация диацетата целлюлозы и целлюлозной бумаги природными соединениями

Проблема светостабилизации диацетата целлюлозы (ДАЦ) и целлюлозной бумаги (ЦБ) соединениями природного происхождения приобретает первостепенную важность, так как непосредственно связана с охраной окружающей среды, утилизацией отходов.

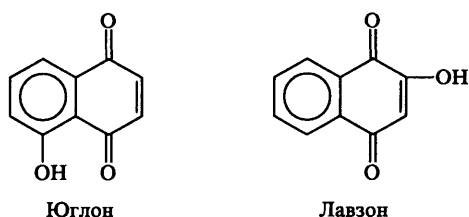
Работы по исследованию в качестве стабилизаторов флаваноидов — изорамнетина (4), кварцетина (5), а также экстрактов ореха, хны и суммы красящих веществ трутовика (СКВТ) проводятся Калонтаровым и Ниязи с сотр.¹³ Экстракты ореха содержат 25% юглона, а хна 1.85–2.23% лавзона.

Данные природные соединения являются окрашенными антиоксидантами. Это обуславливает возможность их использования в качестве красителей и светостабилизаторов целлюлозы и ее ацетатов.

Известно, что при фотостарении целлюлозных материалов степень их полимеризации (СП) уменьшается, концент-



рация $>C=O$ -групп увеличивается, физико-механические свойства ухудшаются.¹⁴ Результаты некоторых испытаний приведены в табл. 6. Введение таких добавок замедляет снижение СП и образование карбоксильных и альдегидных групп. Стабилизирующее действие добавок лучше проявляется в случае кварцетина.



С целью изучения механизма действия добавок были получены прозрачные пленки ДАЦ, в которые вводили эти добавки. Результаты испытаний по сохранению вязкости приведены в табл. 7.

Как видно из табл. 7, все введенные добавки способствуют сохранению вязкости после 24 ч облучения. Самый лучший результат достигается с изорамнетином –

Таблица 6. Влияние добавок на светостойкость бумаги после УФ-облучения в течение 20 ч

Краситель *	Содержание карбоксильных групп, %		Содержание альдегидных групп, %		Среднее значение СП	
	I	II	I	II	I	II
Без красителя	0.048	0.123	0.061	0.028	970	390
Кварцетин, 1:1000	0.096	0.167	0.012	0.230	990	415
Орех, 1:10	0.051	0.118	0.065	0.230	990	420
Хна, 1:10	0.056	0.117	0.064	0.215	985	425
СКВТ, 1.5 мас. %	0.049	0.119	0.063	0.226	995	420

* Приведена концентрация красителя или его разбавление.

Примечание. Здесь и в табл. 7 приняты следующие обозначения: I – до облучения, II – после облучения.

Таблица 7. Изменение относительной вязкости растворов ДАЦ в процессе УФ-облучения

Добавка	Концентрация, мас. %	Относительная вязкость		Степень сохранения вязкости, %
		I	II	
Без добавки	0	1.12	0.08	6.8
Изорамнетин	3	1.30	1.02	78.0
Кварцетин	3	1.04	0.74	71.5
Орех	3	1.14	0.74	64.6
Хна	3	1.17	0.73	61.9
СКВТ	1	1.02	0.59	58.8

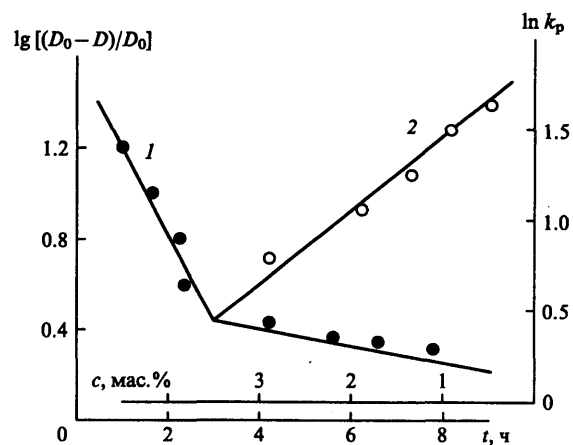


Рис. 3. Кинетика расходования изорамнетина при УФ-облучении. 1 – $\lg[(D_0 - D)/D_0] = f(t)$; 2 – $\ln k_p = f(c)$; k_p – константа скорости расходования, D_0 и D – начальная и текущая оптические плотности, c – концентрация добавки

78%. При УФ-облучении пленок ДАЦ, содержащих изорамнетин, наблюдается изменение их окраски – выцветание вследствие расхода красителя. Константу расходования изорамнетина определяли на начальном участке кинетической кривой оптической плотности. Поскольку в логарифмических координатах эта зависимость является прямой линией (рис. 3), то константу рассчитывали по уравнению реакции первого порядка.¹⁵

Как видно из рис. 3, скорость расходования изорамнетина обратно пропорциональна концентрации добавки. С наименьшей экспериментально определенной скоростью изорамнетин расходует при концентрации добавки 3 мас. %. Эти данные согласуются с литературными.^{13,14} По Калонтарову при низкой концентрации молекулы добавки распределяются в полимере, образуя монослой. При увеличении концентрации изорамнетина силы взаимодействия между добавкой и полимером преодолеваются и, в конце концов, молекулы изорамнетина переходят в агрегаты, которые выцветают медленнее вследствие эффекта концентрационного тушения.¹⁶

6. Лазериндуцированная деструкция полимеров

В работах Калонтарова и Марупова последних лет^{17–21} изучена деструкция некоторых материалов – поливинилового спирта (ПВС), полиакрилонитрила (ПАН) и полиимида (ПИ) – под действием непрерывного излучения аргонового лазера (514.5 нм). Показано, что процесс лазерного разрушения определяется кинетикой накопления продуктов термического распада макромолекул. Типичные зависимости поглощательной способности полимерных пленок от времени лазерного облучения приведены на рис. 4. Как видно из рисунка, процесс лазерной деструкции имеет две стадии: активационную (продолжительностью t_a) и стадию резкого роста поглощения (продолжительностью t_b), завершающуюся пробоем пленки. Лавинообразный характер разрушения обусловлен установлением положительной обратной связи между разогревом полимера и поглощением излучения в зоне деструкции. Явление резкого роста поглощения и температуры при лазерном разрушении полимеров получило название светотермохимической неустойчивости (СТХН). Поэтому первая и вторая стадии лазерной деструкции (см. рис. 4) называются соответственно активационной фазой и фазой развития СТХН. Длительность обеих фаз (t_a и t_b) зависит от мощности поглощенного излучения.

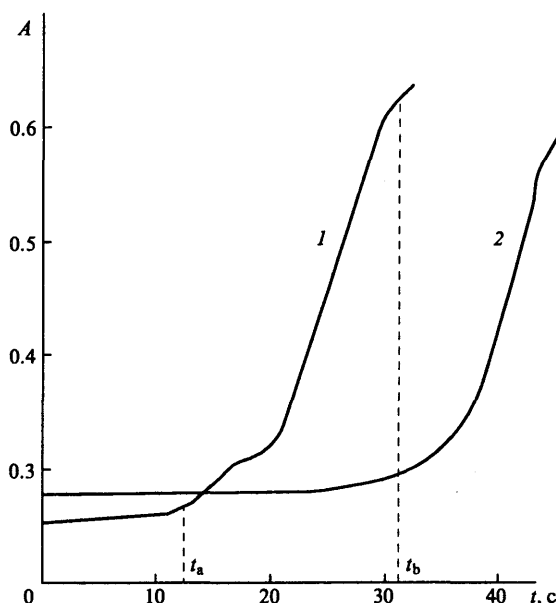


Рис. 4. Кинетика изменения поглощательной способности окрашенного ПВС в процессе лазерного облучения для твердого раствора красителя (1) и для красителя, химически связанного с полимером (2)

Построена модель СТХН в нестационарном приближении¹⁷ и получена температурная зависимость t_a

$$t_a = \left(\frac{2T_0}{\alpha\gamma} \right)^{1/2} \exp \frac{\alpha}{2}, \quad (8)$$

где $T_0 = \mu P + T_a$ – температура образца в поле излучения до развития СТХН, P – мощность падающего излучения, T_a – температура окружающей среды, μ – коэффициент, $\alpha = E/RT_0$, $\gamma = (P\epsilon\nu)/(\rho C_p S)$, E и ν – энергия активации и предэкспоненциальный множитель для скорости накопления продуктов термодеструкции, C_p – теплоемкость полимерной пленки, ϵ – коэффициент экстинкции. В работе¹⁷ показано совпадение времен активации, рассчитанных по формуле (8), с данными по лазерной дегидратации ПВС (рис. 5).

Обнаружено,^{19,20} что длительность второй фазы определяется скоростью развития СТХН и подчиняется следующему эмпирическому соотношению:

$$t_b = \tau_0 \exp(-\beta T_0), \quad (9)$$

где τ_0 и β – некоторые константы.

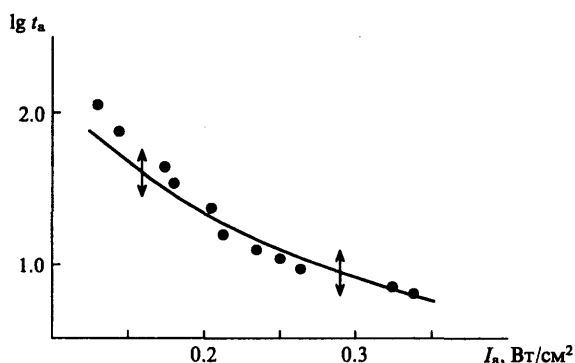


Рис. 5. Зависимость времени активации ТХН от начальной интенсивности поглощенного излучения.

Точки – эксперимент, сплошная линия – расчет; $C_p = 2.0$ кДж/(кг · К), $\rho = 1.2$ г/см³

Наибольший интерес вызывает изменение вида зависимости $t_b(T_0)$ по сравнению с $t_a(T_0)$. Соотношение (8) было выведено исходя из предположения справедливости уравнения Аррениуса для константы скорости химической реакции. Тот факт, что экспериментальные значения t_a хорошо описываются формулой (8) подтверждает справедливость уравнения Аррениуса для начальной стадии лазерной деструкции, когда изменения температуры и концентрации продуктов деструкции еще невелики. Качественная модель СТХН показывает,²⁰ что процесс развития неустойчивости имеет существенно нестационарный характер. В этих условиях происходит нарушение аррениусовой кинетики, которое, в свою очередь, находит отражение в зависимости времени развития СТХН от температуры T_0 (уравнение (9)).

Исследованы^{21,22} нелинейные термохимические процессы в полимерах при тепловом воздействии лазерного излучения. Обнаружены эффекты самостабилизации лазерной дегидратации ПВС, распространения бегущих волн деструкции, колебательной и хаотической динамики выделения летучих продуктов в процессе лазерного разрушения полимеров.

В работах^{23,24} изучено воздействие излучения Nd:YAG непрерывного лазера (1064 нм) на окрашенные пленки ПВС. Методом масс-спектроскопического анализа установлено,²³ что качественный состав летучих продуктов при термическом и лазерном разрушении практически один и тот же, но относительные вклады отдельных компонентов могут существенно отличаться. Сделан вывод о том, что лазерное разрушение полимеров происходит в целом по термическому механизму, хотя динамика лазероиндуцированных процессов отличается от динамики обыкновенной термодеструкции. Показано,²⁴ что лазерная стабильность окрашенного ПВС зависит как от типа введенного красителя, так и от способа связи красителя с полимером. Обнаружено, что резонансное воздействие излучения значительно эффективнее разрушает полимеры, чем нерезонансное.

III. Стабильность эластомеров и водорастворимых полимеров. Их применение в медицине и нефтехимии

1. Новый метод оценки тепловой и радиационной стабильности эластомеров

Гостированные методы определения долговечности (τ) эластомеров, широко применяющиеся на практике и основывающиеся на тепловом старении, длительны, материалоемки и не пригодны для высоких температур. Новый метод, разработанный Прокопчуком с сотр.,²⁵ лишен этих недостатков и позволяет оценивать вклад различных факторов внешней среды в понижение долговечности резин. Отличительная особенность нового метода – проведение термоокислительной деструкции эластомеров в поле растягивающего механического напряжения. Основу метода составляет единая зависимость (рис. 6), связывающая долговечность и энергию активации U_0 , установленная на базе обширного экспериментального материала, полученного гостированным методом по тепловому старению. Он включает также экспресс-методику оценки значений U_0 по температурной зависимости разрушающего напряжения, когда термоокислительная деструкция протекает при одновременном воздействии на образец тепла, кислорода воздуха и механического растягивающего напряжения, т.е. ускоряется наложенным полем механических сил.

С помощью данного метода²⁵ определили долговечность 20 типов резин на различной полимерной основе и разного состава. Полученные значения согласуются с данными, найденными гостированным методом в параллельных опытах.

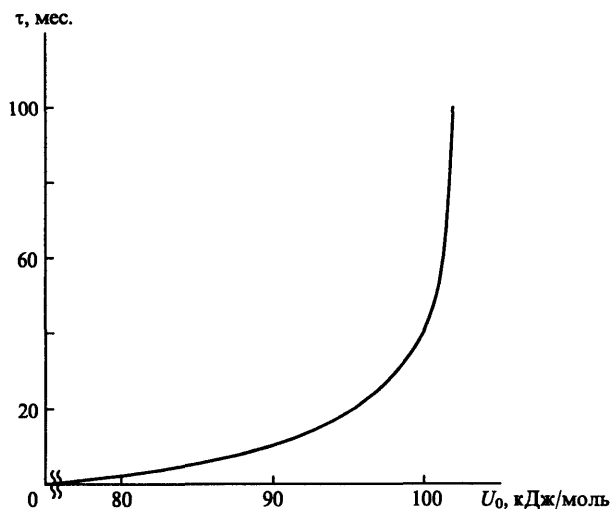


Рис. 6. Зависимость долговечности резин на воздухе при 25°C от энергии активации их теплового старения

Таблица 8. Изменение свойств резин под воздействием ионизирующего излучения

Полимер	Исходный образец			Образец после облучения		
	$\sigma(1+\epsilon)$, МПа	U_0 , кДж/моль	τ^* , мес.	$\sigma(1+\epsilon)$, МПа	U_0 , кДж/моль	τ^* , мес.
СКН-18СМ	30	109	190	14.2	102	68
Наирит-М	75	121	1103	22.2	105	106

* Долговечность при 25°C.

Чтобы оценить вклад ионизирующего излучения в снижение долговечности резин на основе бутадиеннитрильного (СКН-18СМ) и хлорапренового (наирит М) каучуков,²⁶ их образцы облучали γ -лучами ^{60}Co . Доза облучения – 500 кГр (50 Мрад), мощность дозы – 4 Гр/с (400 рад/с). Результаты исследования представлены в табл. 8.

Как следует из таблицы разрушающее напряжение $\sigma(1+\epsilon)$ образцов СКН-18СМ при облучении снижается в 2.1 раза, образцов наирита М – в 3.4 раза, энергия активации термоокислительной деструкции U_0 – на 7 и 16 кДж/моль соответственно. Величина U_0 является критерияльным параметром при определении долговечности резин.²⁵ Влияние γ -облучения на долговечность резин с различной полимерной основой неодинаково: значение τ облученных образцов СКН-18СМ составляет 35% от значений для исходных образцов, в то время как для наирита М – всего 9.6%. Вместе с тем долговечность обеих резин после облучения дозой 500 кГр достаточно велика, и она полностью удовлетворяет техническим требованиям, предъявляемым к резинам, комплекующим различные объекты техники.²⁵

2. Эластомеры в медицине

Важную роль среди полимеров играют высокоэластичные материалы, используемые в производстве изделий медицинского назначения. Прежде всего, это эластомеры на основе *цис*-1,4-полиизопрена, главным образом, натурального каучука (НК) и натурального латекса (НЛ). Помимо природного происхождения к их достоинствам можно отнести уникальный комплекс прочностных и эластических свойств. Латексная технология на основе НЛ обеспечивает

экологически безопасное производство изделий массового потребления, позволяет получать изделия заданной толщины и сложной конфигурации.

Однако из-за низкой устойчивости к различным видам старения и опасности токсического действия низкомолекулярных веществ, используемых для вулканизации полиизопрена, материалы на его основе принято считать нежелательными или непригодными для длительного контакта с живыми тканями. Между тем ввиду отсутствия систематических исследований, представления о биосовместимости этих материалов достаточно противоречивы.

Ходжаевой с сотр.²⁷ в последние годы проведено исследование влияния длительного контактирования полиизопрена с биологически активной средой (сывороткой крови). Изучены структуры и свойства полиизопрена, его вулканизатов и латексных материалов. При этом в параллельно проводившихся экспериментах оценивался относительный вклад нескольких факторов воздействия: воды, солевого (изотонического раствора), белковых веществ и температуры живых тканей ($\approx 40^\circ\text{C}$).

Наиболее интересными и важными представляются следующие результаты проведенного исследования.

Установлено, что биологическая среда не оказывает специфического разрушительного влияния на НК. Вода и белковые компоненты сыворотки крови, адсорбирующиеся на поверхности полимера, защищают его от постепенно развивающейся при 40°C термоокислительной деструкции. После двухлетней выдержки в сыворотке крови полиизопрен сохраняет высокое значение молекулярной массы, в то время как на воздухе она снижается (рис. 7).

На основе НК могут быть получены биологически устойчивые высокоэластичные материалы. Для этого необходимо, чтобы вулканизационная сетка была стабильной к термоокислению при 40°C , а состав материала обеспечивал минимальный уровень сорбции компонентов среды. Вулканизаты НК на протяжении двух лет контакта со средами мало изменились по плотности сшивания, сохранили высокую прочность и эластичность (табл. 9).

Для латексных материалов, уступающих в целом по термоокислительной стабильности блочным вулканизатам полиизопрена, наиболее активными разрушающими факторами при длительном контакте с биологической средой являются водопоглощение и температурное воздействие. Отрицательное влияние этих факторов может быть в значительной степени нивелировано направленным регули-

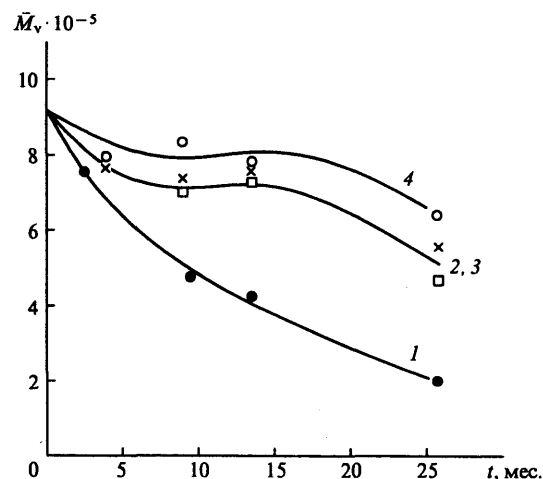


Рис. 7. Изменение молекулярной массы *цис*-1,4-полиизопрена в условиях длительного контакта при 40°C с воздухом (1), водой (2), изотоническим раствором (3) и сывороткой крови (4)

Таблица 9. Изменение свойств вулканизатов НК при выдержке на воздухе, в изотоническом растворе и сыворотке крови при 40°C

Время, мес.	$(1/M_s) \cdot 10^5$, моль/см ³	f_{700} , МПа	f_r , МПа	ε , %
<i>Исходный образец</i>				
0	12.9	17.5	32.8	880
<i>Выдержанный на воздухе</i>				
12.0	16.1	24.6	35.0	820
22.2	12.5	24.2	29.8	750
<i>Выдержанный в изотоническом растворе</i>				
12.0	12.2	12.1	34.9	920
22.2	13.3	14.9	29.8	810
<i>Выдержанный в сыворотке крови</i>				
12.0	14.8	13.8	30.7	850
22.2	15.6	13.4	29.8	890

Примечание. $1/M_s$ – плотность сшивания, f_{700} – модуль упругости, f_r – прочность при разрыве, ε – относительное удлинение при разрыве.

рованием макроструктуры и состава материала.²⁸ Реализация этих принципов позволила получить из НЛ тонкостенные пленочные изделия, сохранявшие высокий уровень свойств при контакте с водной и биологической средами в течение года.

На основе НЛ разработаны материалы и изделия медицинского назначения, обладающие тромборезистентными свойствами; особенности структуры латексного геля и присутствие в нем белковых компонентов послужили основой для усовершенствования способа ионно-ковалентной иммобилизации гепарина.^{29–31}

С целью повышения биологической совместимости и придания латексным изделиям новых функциональных свойств разработаны способы получения композиционных материалов, основывающиеся на совмещении НЛ с водной дисперсией высокомолекулярного полиорганосилоксана³² и на поверхностной модификации покрытиями из сегментированных полиэфируретанов.³³

Современное состояние проблемы биологической совместимости высокоэластичных материалов на основе *цис*-1,4-полиизопрена, а также достижения в области их создания и применения обобщены в обзоре.³⁴

3. Стабилизация покрытий в биохимически активных средах

Проблема стабилизации защитных свойств покрытий, эксплуатируемых в биохимически активных средах, имеет большое научное и практическое значение.

Сложность решения проблемы состоит в том, что защитные свойства покрытий зависят от многих физико-химических факторов: адгезионной прочности связи покрытий с подложкой; величины и кинетики нарастания возникающих при их формировании и эксплуатации внутренних напряжений, соизмеримых с адгезионной и когезионной прочностью; барьерных свойств покрытий; способности полимеров ингибировать электрохимические процессы на границе раздела фаз; стойкости полимеров к микрофлоре предприятий пищевых производств.

Для стабилизации структуры и свойств защитных покрытий, работающих в биохимически активных средах, Розанцевым³⁶ разработаны структурирующие добавки для выпускаемых в промышленности композиций на основе элементоорганических и других соединений с ароматической системой сопряжения, способствующие

Таблица 10. Механические и адгезионные свойства полимерных покрытий

Свойство	Без добавки	С добавкой
Внутреннее напряжение, МПа	4.0	1.5
Адгезия, балл		
исходная	1	1
после старения		
в 3%-ном растворе молочной кислоты	4	2
в 1.5%-ном растворе NaOH	2	1
Прочность при ударе, Н·м		
исходная	5	5
после старения		
в 3%-ном растворе молочной кислоты	1	3.5
в 1.5%-ном растворе NaOH	1.5	4
Долговечность, сут.		
в 3%-ном растворе молочной кислоты	7	350
в 1.5%-ном растворе NaOH	34	400

созданию в покрытиях упорядоченной структуры мезоморфного типа. Изучены влияние этих добавок на специфику структурообразования при формировании эпоксидных покрытий, а также внутренние напряжения, физико-механические и защитные свойства покрытий.

Методом ЯМР и электронной микроскопии показано, что введение этих добавок в малых количествах 1–2 мас. % способствует формированию структур нематического типа из развернутых макромолекул с копланарной ориентацией в плоскости подложки. Мезоморфный уровень упорядочения структуры обеспечивает кинетически выгодный порядок для участия функциональных групп в адгезионном и когезионном взаимодействии.

В табл. 10 приведены данные о влиянии кремнийорганической добавки на стабильность свойств эпоксидных покрытий в агрессивных средах.

Для стабилизации свойств покрытий в кислых средах разработаны модификаторы на основе производных пиперидиноксила (ППО).³⁶ Показано, что они способны резко замедлять скорость окислительных процессов на границе раздела фаз и в объеме полимера.

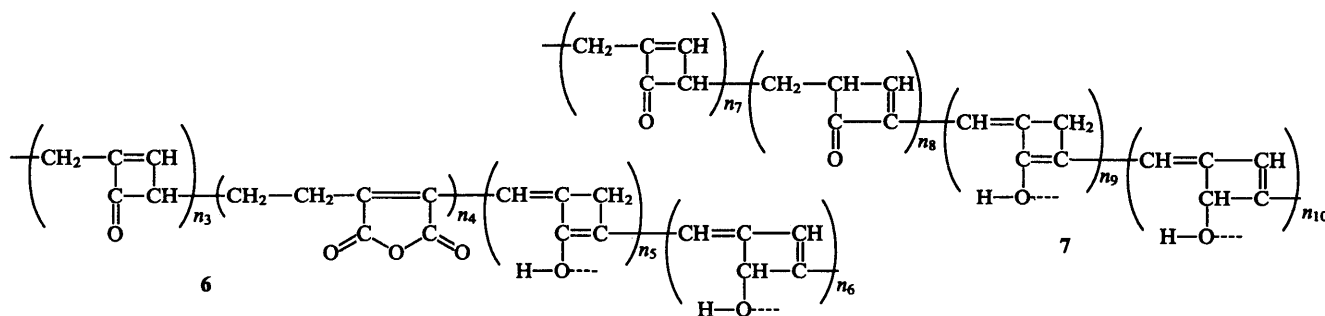
Введение в коррозионную среду небольших количеств ППО приводит к повышению коррозионной стойкости материала за счет адсорбции молекул ингибитора на поверхности и изменения кинетики электрохимических реакций (табл. 11). Эффективность действия ингибитора (W) оценивается по формуле

$$W = \frac{i_k - i_k''}{i_k},$$

Таблица 11. Влияние ППО на электрохимические характеристики стали (СТ-3)

Содержание ППО, %	Стационарный потенциал, мВ		Максимальный ток растворения, мА/см ²		Степень защиты, %	
	I	II	I	II	I	II
0	–500	–600	16.7	80.0	0	0
0.5	500	–600	10.0	62.0	39	25
1.0	–450	–570	2.2	43.0	80	50
1.5	–450	–500	3.0	15.0	66	80
2.5	–450	–480	4.4	10.0	66	85
3.0	–550	–530	25.0	80.0	–	0

Примечание. Электролит: I – 0.5N Na₂SO₄, II – 5%-ный HCl.



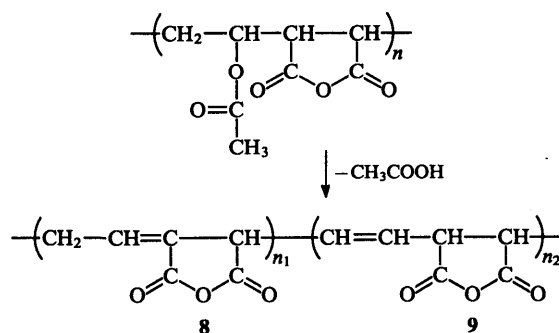
где i_k и i_k'' — токи коррозии без ингибитора и с ингибитором.

Из табл. 11 видно, что введение ППО в растворы электролитов в количестве 0.5–2 мас.% приводит к смещению стационарного потенциала в положительную сторону на 100–120 мВ, снижению максимальных токов растворения в 8 раз и повышению степени защиты до 80–85%.

Аналогичные закономерности наблюдаются при введении добавок ППО в количестве 0.5–1 мас.% в пенфталевые, перхлорвиниловые и эпоксидные покрытия. Модифицированные покрытия уже нашли практическое применение для защиты оборудования предприятий пищевой промышленности.

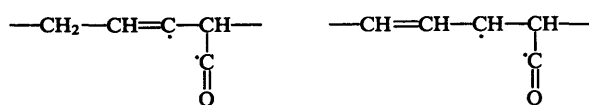
4. Регулирование высвобождения лекарственных препаратов за счет контролируемой деструкции полимеров

Среди различных областей применения деструкции полимеров, еще одна была открыта при изучении сополимера малеинового ангидрида и винилацетата (МА/ВА). Термодеструкция этого сополимера изучалась нами совместно с Мак Нилом с помощью разработанного им метода термического анализа летучих продуктов деструкции (ТВА).^{37, 38} Полученные результаты показывают, что первая стадия изотермической деструкции при 205°C может быть представлена в виде



Следующая стадия включает перестройку структур 8 и 9 без или в результате потери углекислого газа, что приводит к структуре 6.[†] Последняя стадия изотермической деструкции

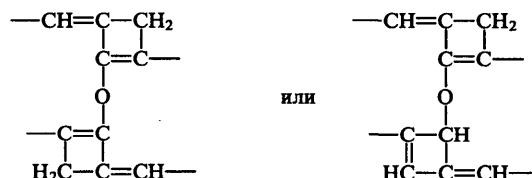
[†] В последнем случае можно предположить следующие промежуточные состояния фрагментов цепи:



Полоса поглощения 1755 см⁻¹ в ИК-спектре частично деструктированного полимера, а также появление сигналов при 3.0 и 23 ppm в его спектрах ЯМР (¹H и ¹³C соответственно) позволяет считать, что наиболее вероятной является структура четырехчленного кетона по сравнению с другими кетонами и альдегидами. В этом предположении мы получаем структуру 6.

включает распад ангидридного кольца, приводящий к структуре 7.

Величины n в этих структурах могут изменяться, и у нас нет достаточных оснований присваивать им какие-то определенные значения. Появление циклической структуры в боковой цепи уменьшает ее подвижность и является одной из причин уменьшения растворимости. Другой причиной может быть сшивание полимера за счет дегидратации гидроксильных групп. Это объяснение подтверждается фактом высвобождения воды вследствие изотермической деструкции. Такой тип реакции может привести к сшиванию отдельных звеньев



Выводы о наличии указанных выше структур сделаны на основании данных, полученных с помощью методов УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии, а также газовой хроматографии.

Помимо термодеструкции изучалось поведение полимера в присутствии воды. Прежде всего выяснялся вопрос — насколько сорбция полимера может регулироваться его контролируемой деструкцией.

Первая стадия взаимодействия паров воды с полимером заключалась в обратимой сорбции до некоторого равновесного значения. Увеличение активности паров воды вызывало ее необратимое связывание, сопровождавшееся разрывом химических связей в цепи сополимера с последующим растворением. Критическая концентрация для гидролиза достигалась только при активности паров воды, близкой к 1 (жидкая фаза). Общие закономерности сорбции воды частично деструктированными полимерами такие же, как и для исходного материала, а наблюдаемые различия связаны с глубиной структурной перестройки вследствие равновесной сорбции. Образцы, полученные после 10- и 20-минутной деструкции не растворимы в воде, хотя в них наблюдался частичный гидролиз. После получасовой деструкции, получали набухающий полимер, для которого стадия необратимой сорбции была ограничена.

Изменение гидрофильности сополимера за счет различной степени его деструкции было использовано при создании системы, где необходимо регулирование гидрофильно-гидрофобного баланса полимерной матрицы, а именно для системы контролируемого высвобождения лекарственных препаратов.³⁹

Мы исследовали многокомпонентную систему, включающую полиамид, покрытый смесью сополимера МА/ВА с фурацилином. Перераспределение лекарства между двумя полимерами определяет многостадийный процесс его высвобождения, который включает десорбцию из умеренно гидрофильного полиамида и последующий перенос в набухающий или растворяющийся сополимер.

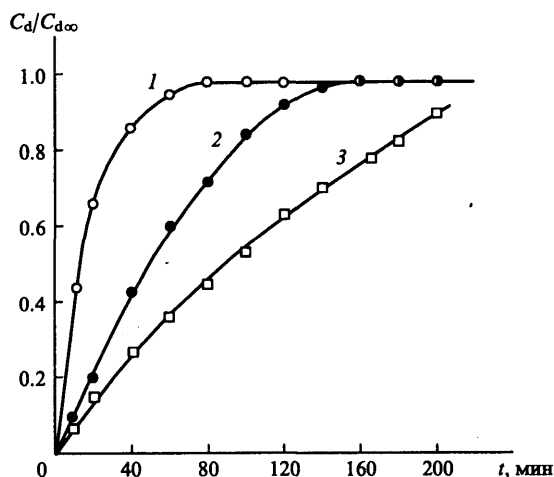


Рис. 8. Кинетика высвобождения фурацилина из полиамида, покрытого исходным (1) и частично протестированным сополимером малеинового ангидрида и винилацетата. Время термодеструкции, мин: 2 — 10, 3 — 20

Эффект замедления высвобождения лекарственного препарата за счет частичной деструкции полимера виден на рис. 8, на котором отражена кинетика высвобождения фурацилина из указанной системы, содержащей исходный или деструктировавший сополимер.

С появлением возможности одновременного контроля структуры полимера и его транспортных свойств открываются хорошие перспективы для разработки новых систем, в которых можно управлять скоростью высвобождения лекарственных веществ.

5. Регулирование стабильности водорастворимых полимеров

В последнее время появились работы Голубевой с соавт.^{40, 41} по регулированию стабильности водорастворимых полимеров. Данные исследования обусловлены расширяющимся использованием таких веществ в нефтяной промышленности для выравнивания неоднородности продуктивного пласта и повышения его охвата при заводнении. Для этой цели широко используются полимеры на основе акриламида. Применение полиакриламида (ПАА) для повышения нефтеотдачи пластов имеет целый ряд преимуществ, но вместе с тем и ряд существенных недостатков. Основным недостатком является деструкция ПАА в условиях совместного воздействия повышенных температур, давлений, сдвиговых напряжений, растворенных в пластовых водах солей металлов, кислорода, сероводорода.

Проведенные исследования многочисленных коммерческих образцов ПАА показали, что даже при наличии в полимере традиционных стабилизаторов в присутствии ионов железа и сероводорода, особенно при повышенных температурах, наблюдается резкое ухудшение вязкостных характеристик водных растворов ПАА.

Падение вязкости растворов ПАА в пластовых условиях связано не только с собственно деструкцией молекул полимера, сопровождающейся уменьшением молекулярной массы, но и с рядом более сложных внутри- и межмолекулярных процессов, сшивок, конформационных изменений, приводящих к уменьшению объема макромолекулярного клубка при сохранении и даже увеличении молекулярной массы. Это подтверждается такими независимыми методами определения, как вискозиметрия, светорассеяние и седиментация (табл. 12).

Таблица 12. Молекулярно-массовые характеристики ПАА

Тип воздействия		Молекулярная масса, $M \cdot 10^6$			
$T, ^\circ\text{C}$	$\text{Fe}^{3+}, \text{мг/л}$	M_η	M_w	M_s	$M_{\eta s}$
20	—	8.5 (0)	7.4 (0)	8.3 (0)	8.5 (0)
45	—	1.1 (28)	8.84 (28)	0.91 (28)	0.96 (28)
20	10	3.2 (16)	8.92 (10)	10.8 (16)	8.65 (16)
45	10	3.6 (12)	5.43 (12)	8.52 (45)	10.14 (45)

Примечание. Молекулярно-массовые характеристики определялись при степени гидролиза, равной нулю, концентрации ПАА 0.005 мас.%; индексы у M соответствуют методам: η — вискозиметрии, w — светорассеянию, s — седиментации; числа в скобках — время в сут.

Исследованы различные классы новых стабилизаторов ПАА и дезактиваторов металлов, совместное применение которых позволяет существенно улучшить вязкостные характеристики водных растворов ПАА в условиях полимерного заводнения.⁴¹

Сополимеры акриламида с мономерами катионной природы (N,N-диалкил-N,N-диаллиламмонийгалогениды, аминоэфир) обладают высокими флокулирующими свойствами. Это позволяет использовать их при нефтедобыче для ограничения водопитока, а также для решения экологических задач, например, очистки нефтесодержащих сточных вод. Однако установлено, что в процессе переработки и хранения эти сополимеры могут терять растворимость в воде, вероятно, вследствие их структурирования или подвергаться деструкции, приводящей к уменьшению молекулярной массы.

В связи с этим исследовано влияние ряда добавок на стабильность полимеров в процессе их переработки. Найдено, что высокой стабилизирующей активностью обладают меркаптобензимидазол и тиомочевина. Полимеры, содержащие 0.3 мас.% этих добавок, не теряют растворимость в воде при переработке и хранении. Характеристическая вязкость растворов таких сополимеров выше, чем у полимеров, переработанных в отсутствие стабилизаторов.

IV. Новые подходы к фундаментальным исследованиям и практическому применению процессов деструкции и стабилизации полимеров

1. Новый подход к оценке физических и термических параметров полимеров

В последние годы Аскадским развит подход к оценке физических и термических характеристик полимеров на основе химического строения повторяющегося звена.^{42–46} Согласно этому подходу, повторяющееся звено полимера представлено набором ангармонических осцилляторов, каждый из которых состоит из пары взаимодействующих атомов. Для оценки таких свойств, как температуры стеклования и плавления, термический коэффициент объемного расширения, рассматриваются межмолекулярные взаимодействия разного уровня: слабые (дисперсионные) и сильные (диполь-дипольное взаимодействие, водородные связи), обусловленные наличием полярных групп. Температура потери устойчивости такого осциллятора характеризует температуры стеклования и плавления полимера.

Чтобы оценить температуры начала интенсивной термической деструкции полимера, когда потеря устойчивости набора ангармонических осцилляторов обуславливается разрывом химических связей, рассматривают химические взаимодействия. В результате, на основе химического строения повторяющегося звена полимера помимо температуры начала интенсивной термической деструкции удается рассчитать такие термические характеристики, как температуры стеклования, плавления, а также ряд других свойств – плотность, показатель преломления, диэлектрическую проницаемость, коэффициент оптической чувствительности по напряжению, параметр растворимости Гильдебранда, критерий растворимости полимеров.

В случае термической деструкции имеется возможность, используя предложенный подход, оценить влияние концевых групп на термостойкость полимера, а также влияние других «слабых мест» в составе повторяющегося звена.

Показана принципиальная возможность синтеза таких полимеров, у которых температура стеклования намного превышает температуру начала интенсивной термической деструкции.

В последнее время идеи Аскадского успешно применены для предсказания свойств полимерных сеток, особенно для частосшитых полимеров, которые лежат в основе многих конструкционных полимерных материалов. В случае частой сетки большую роль начинает играть термическая устойчивость самих узлов сетки, а не только межузловых фрагментов.

Применение данного подхода позволило, в частности, предсказать возможность получения частосетчатых полимеров с весьма необычными свойствами. Сетки, содержащие массивные узлы и очень короткие гибкие линейные фрагменты между узлами, обладают любым наперед заданным модулем упругости в интервале от 30 до $3 \cdot 10^4$ кгс/см². При этом, несмотря на то, что данные значения модуля упругости лежат в промежуточной зоне между значениями, характеризующими стеклообразное и вязкоэластичное состояния, материалы обладают не вязкоупругими, как большинство полимеров, а упругими свойствами.

2. Влияние органических кислот на эффективность фенольных ингибиторов окисления полимеров

Высшие органические кислоты могут находиться в полимере по различным причинам: они могут являться продуктами окисления полимера, а также присутствовать в смесях антиоксидантов. К сожалению, до настоящего времени вклад высших органических кислот в эффективность ингибирования окисления полимеров не получил в литературе достаточного освещения.

Исследования Шляпникова с сотр.^{47,48} посвящено изучению влияния стеариновой кислоты на эффективность антиоксидантов – 2,2'-метил-бис-(4-метил-6-*трет*-бутил-фенола) (МБФ) и эфира 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилпропилдиэтиленгликолевой кислоты (фенозан 28) – в процессе окисления расплавленного изотактического полипропилена (ПП).

При одинаковой исходной концентрации антиоксиданта индукционный период окисления ППП заметно уменьшается по мере увеличения концентрации кислоты, действие последней на процесс окисления противоположно действию антиоксиданта (рис. 9).

Зависимость индукционного периода от начальной концентрации МБФ характеризуется тем, что на начальной стадии при малой концентрации антиоксиданта и МБФ последний незначительно замедляет окисление, а после достижения определенной критической концентрации МБФ период индукции возрастает (рис. 10). Величина критической концентрации МБФ зависит от количества кислоты и возра-

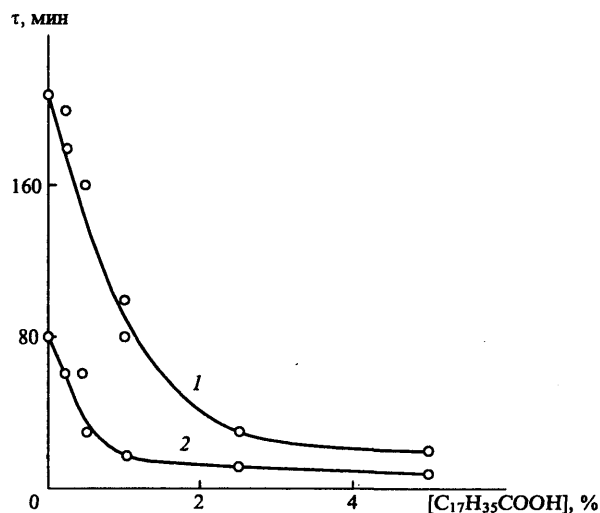


Рис. 9. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от концентрации стеариновой кислоты в присутствии 0.015 моль/кг МБФ (1) и фенозана 28 (2).

$T = 200^\circ\text{C}$, $P = 300$ мм рт.ст.

стает от 0.0012 моль/кг (в отсутствие кислоты) до 0.0053 моль/кг (при концентрации стеариновой кислоты 0.06 моль/кг). Предполагается, что кислота связывает антиоксидант в комплексы, которые не замедляют окисление. Это, в свою очередь, приводит к возрастанию критической концентрации.

Другой причиной наблюдаемого эффекта может быть этерификация фенола стеариновой кислотой. Для подтверждения последнего предположения образцы ППП, содержащие фенол и стеариновую кислоту, нагревали в атмосфере азота до 200°C . В присутствии стеариновой кислоты наблюдалось небольшое расходование фенола, скорость которого возрастает по мере увеличения начальной концентрации кислоты (рис. 11). Резкого уменьшения индукционного периода и критической концентрации антиоксиданта не наблюдалось.

Указанные явления могут быть объяснены образованием комплексов между фенолом и кислотой, а также медленной реакцией между этими веществами. Это приводит к синтезу

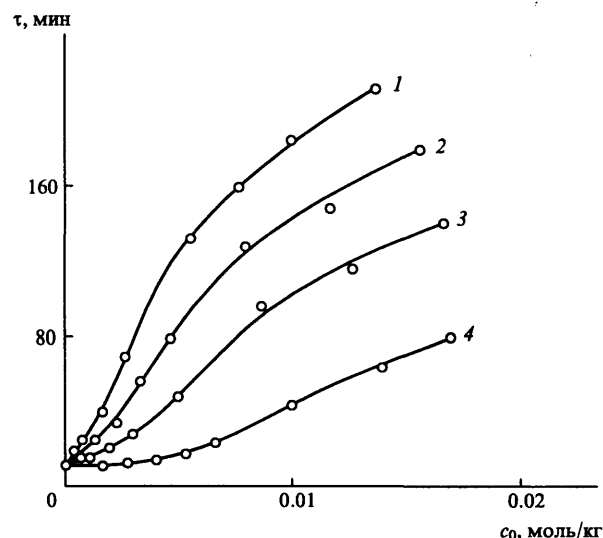


Рис. 10. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от концентрации МБФ в отсутствие (1) и в присутствии стеариновой кислоты в концентрации 0.015 (2), 0.03 (3) и 0.06 (4) моль/кг

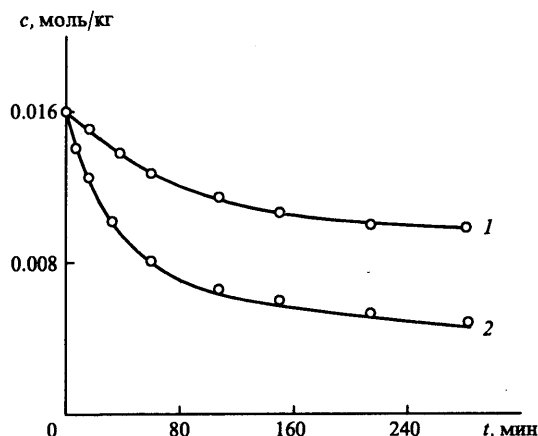


Рис. 11. Кинетика расходования МБФ в ходе его реакции со стеариновой кислотой в полипропилене при 200°C. Начальная концентрация стеариновой кислоты, моль/кг: 1 – 0.03, 2 – 0.06

эфира, вклад которого становится существенным только на более поздних стадиях процесса.

Образование фенолкислотных комплексов подтверждается ИК-спектрами растворов этих веществ в CCl_4 . Смесь МБФ со стеариновой кислотой характеризуется полосами поглощения 3840 (одиночные ОН-группы) и 3520 см^{-1} (связанные ОН-группы), поглощение которых уменьшается, полоса поглощения одиночных гидроксильных групп кислоты (3540 см^{-1}) при этом сдвигается.

3. Оценка эффективности антиоксидантов

Оценка эффективности антиоксидантов в полимерных системах – проблема, решение которой представляет значительный интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения. Попытки найти единый параметр, определяющий активность антиоксиданта, такой, например, как окислительно-восстановительный потенциал, либо константа скорости реакции ингибитора с пероксидным радикалом субстрата, не дают положительных результатов. Причина заключается в первую очередь в том, что процесс расходования антиоксиданта сложен и включает целый ряд реакций с участием самого антиоксиданта, а также радикальных и молекулярных продуктов его превращения.

По мнению Шаниной^{49,50} оценить эффективность антиоксиданта можно, изучая кинетику его расходования. Кинетические кривые отражают все многообразие процессов, происходящих в полимере, содержащем антиоксидант. Сравнение результатов, получаемых при разных начальных концентрациях антиоксиданта, позволяет оценить вклад побочных реакций, а сравнение кинетических кривых его расходования в полимере и инертной среде – оценить вклад процесса окисления ингибитора (по-видимому, главного из побочных процессов, существенно снижающих эффективность антиоксидантов).

Рассмотрим два примера кинетики расходования фенольных антиоксидантов в полимерных системах.

На рис. 12 приведены кинетические кривые расходования двух промышленных антиоксидантов фирмы «Himont» в изотактическом полипропилене. Видно, что в условиях опыта на воздухе при 130°C стабилизатор Irganox 1076 расходуетсся значительно медленнее, чем Toranol СА. Более низкая эффективность последнего, по-видимому, объясняется его незначительно пространственно затрудненной структурой, что, как известно, облегчает протекание побочных реакций. Экспериментальные данные под-

тверждают это предположение. На кинетическую кривую расходования Toranol СА, полученную для начальной концентрации стабилизатора, равной 10^{-2} моль/кг, нанесены точки, соответствующие начальной концентрации $2 \cdot 10^{-3}$ моль/кг (по оси ординат отложены относительные концентрации стабилизаторов). Несмотря на то, что начальные концентрации различаются в 5 раз, эти точки хорошо ложатся на одну кривую, т.е. начальные участки кривых расходования практически совпадают. Это свидетельствует о том, что значительная часть стабилизатора расходуетсся в побочных процессах.

На рис. 13 представлены кинетические кривые расходования стабилизатора Nopox WSP в композиции полиэтилен – полипропилен (ПЭ/ПП) при различных температурах. Данная композиция используется в кабельной промышленности для изготовления изоляции оптического кабеля. Важно отметить, что в смеси ПЭ/ПП расходование антиоксиданта протекает с большей скоростью, чем в каждом из составляющих ее полимеров, что, возможно, указывает на более высокую скорость окисления смеси по сравнению с ее компонентами.

Полученные результаты позволяют оценить время расходования антиоксиданта до достижения критической концентрации. Точность такой оценки не очень велика, но она может служить ориентиром при определении эксплуатационной устойчивости материала. Кроме того, знание зависимости изменения скоростей расходования от температуры дает возможность экстраполировать эти скорости на любые температуры, соответствующие реальным условиям эксплуатации.

4. Ингибирующие свойства хелатов тяжелых металлов

Исследования ингибирующих свойств хелатов тяжелых металлов ведутся в течение ряда лет Виноградовой с соавт.^{51–53}

Изучен круг вопросов, связанных с дезактивацией алкильных и пероксильных радикалов хелатными комплексами металлов разных классов. Рассмотрены хелаты, отличающиеся составом и строением хелатных узлов, а также природой заместителей в лигандах, и их реакции типа

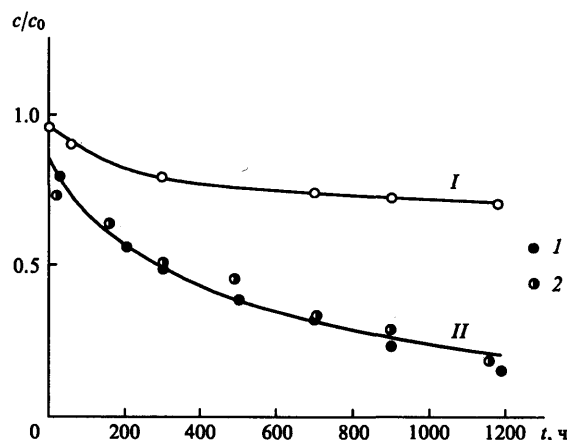
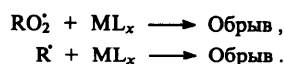


Рис. 12. Кинетика расходования антиоксидантов в изотактическом полипропилене. I – Irganox 1076, II – Toranol СА, концентрация, моль/кг: 1 – 10^{-2} , 2 – $2 \cdot 10^{-3}$

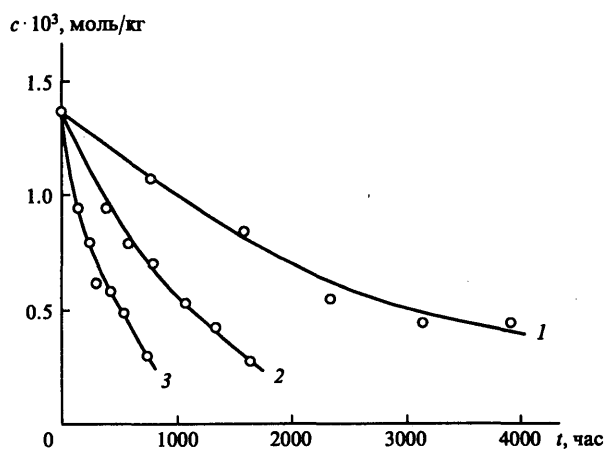
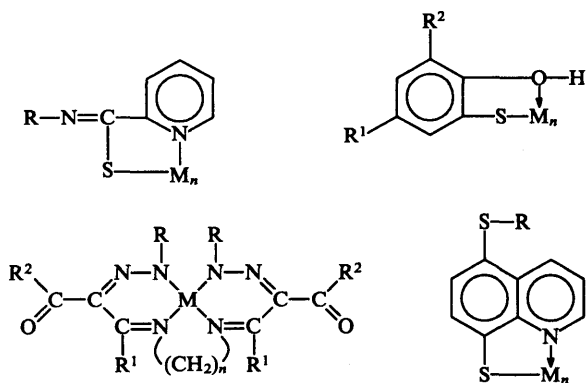


Рис. 13. Влияние температуры на кинетику расходования антиоксиданта Нонох WSP в смеси ПЭ/ПП.
 $T, ^\circ\text{C}$: 1 – 60, 2 – 80, 3 – 105

Исследована реакционная способность как хорошо известных соединений (дитиокарбаматы и салицилаллиминаты), так и новых соединений с N,N-, S,N- и S,O-содержащими хелатными узлами, например,



Влияние добавок хелатов изучали на двух типах модельных систем автоокисления: на окислении растворов полиоксидиленов и его низкомолекулярных аналогов, углеводов и простых эфиров; на полимеризации стирола в растворе.

Показано, что ингибирующая активность хелатов определяется составом и соответственно свойствами радикалов, ведущих цепи окисления. Ингибирующая активность различна для разных субстратов окисления: в простых эфирах и углеводородах ингибирующим действием обладают лишь хелаты, содержащие в составе хелатных узлов атомы серы (или селена), причем некоторые из них (хелаты меди и сурьмы) характеризуются высокой активностью, не зависящей от природы субстрата. При окислении полиоксидиленов различной молекулярной массы высокую ингибирующую активность, помимо серосодержащих хелатов, проявили соединения с N,N- узлами. Для серосодержащих хелатов в этих системах имеет место резкое (более чем на порядок) увеличение ингибирующей активности хелатов. Получены данные, указывающие на возможность многократного обрыва цепей окисления полиоксидиленов при участии хелатов меди и кобальта и/или продуктов их превращения.

В структуре лигандов большинства изученных хелатов отсутствуют функциональные группы, способные к классической реакции переноса атомов водорода, дезактивирующей пероксидные радикалы RO_2^\cdot (группы OH и NH в фенолах и амидах). Ингибирование осуществляется за счет

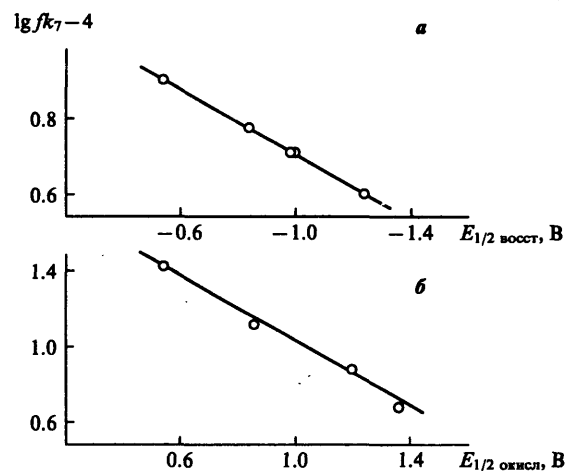


Рис. 14. Зависимость константы скорости обрыва цепи от потенциалов восстановления металлокомплексов меди (а) и окисления металлокомплексов кобальта (б)

редокс-механизма взаимодействия между перокси-радикалами и хелатным узлом комплексов.

Сопоставление констант скорости обрыва цепей при взаимодействии радикала RO_2^\cdot полиоксидиленов с хелатами и потенциалов полуволны электрохимического окисления и восстановления хелатов показывает наличие связи между «антирадикальной» активностью хелатов и потенциалами окисления и восстановления металлокомплексов (рис. 14). Полученная корреляция свидетельствует, что перокси-радикалы, ответственные за окисление полиоксидиленов, обладают двойственными, т.е. и окислительными, и восстановительными свойствами.

При взаимодействии с алкильными радикалами R^\cdot (полимеризация стирола) наибольшую реакционную способность проявляют серосодержащие хелаты меди(II) и железа(III). Ингибирующие свойства присущи и кобальтовым аналогам этих хелатов. Хелаты меди с атомами азота и кислорода в хелатном узле проявляют каталитические свойства.

Сопоставление окислительно-восстановительных свойств хелатов и их активности в ингибировании полимеризации стирола показывает, что в данном случае реализуются два механизма взаимодействия хелатов с радикалами R^\cdot – редокс-механизм, сопровождающийся восстановлением меди(II) до меди(I) и механизм переноса атома водорода от активированного лиганда в составе хелата.

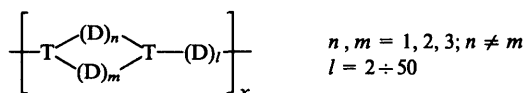
5. Стабилизация полидиметилсилоксанов путем введения в линейную цепь циклических фрагментов

Стабилизация линейных полиорганосилоксанов путем введения циклических фрагментов как в цепь, так и в боковое обрамление является предметом последних исследований Хананашвили с сотр.

Известно, что введение в линейную диметилсилоксановую цепь различных циклических фрагментов разрушает спиралеобразную структуру полимеров, и тем самым, меняет их физико-химические свойства. Только за счет изменения органического обрамления при атомах кремния в линейных макромолекулах удается варьировать температуру стеклования в широком интервале. Большие возможности структурной модификации полисилоксановых цепей путем введения в них полифункциональных центров ветвлений, моно- и полициклических фрагментов иного строения – спироциклов, конденсированных циклов (например, участков «лестничного» строения) и других обеспечивают

полисилоксанам исключительное положение как превосходных модельных объектов для создания полимерных материалов, обладающих широко варьируемым комплексом физико-химических свойств.

Показано влияние введения в диметилсилоксановую цепь органоциклотетра-, -пента- и -гексасилоксанов с 1,5- и 1,7-расположением органоциклогексасилоксановых фрагментов в цепи следующего состава:



где D – силоксановые звенья, T – силесквиоксановые звенья.

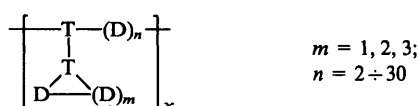
Основной процесс деструкции подобных сополимеров начинается на 80–100°C выше, чем у линейных полидиметилсилоксанов.^{54–56} Аналогичный результат был достигнут путем введения в диметилсилоксановую цепь циклокарбосилоксанов и бис-силоксандинановых фрагментов.^{57, 58}

При введении циклических фрагментов в линейную диметилсилоксановую цепь достигается стабилизация сополимеров, так как циклические фрагменты при деполимеризации препятствуют передаче цепи, идущей с выделением органоциклоксилосилоксанов типа D.

В работах^{59, 60} описан синтез нового класса сополимеров, занимающих промежуточное положение между линейными и лестничными. В таких сополимерах соотношение звеньев D и T можно регулировать. Показано, что в атактическом полимере, меняя соотношение звеньев D и T, можно варьировать свойства сополимеров следующего состава:



Проведены также исследования в области синтеза новых сополимеров, в которых разветвляющимися сегментами являются органоциклоксилосилоксаны с регулярным расположением их в боковой цепи^{61, 62}



Показано, что с увеличением объема циклических фрагментов термоокислительная стабильность сополимеров уменьшается. Кроме того, доказано, что сополимеры с циклическими фрагментами в боковой цепи работают так же, как сополимеры с циклическими фрагментами в цепи.

6. Старение АБС-пластика в условиях атмосферного воздействия

В последних работах Сейтаблаева и Калонтарова^{63, 64} изучено влияние климатических факторов на физико-механические, электрические и структурные свойства акрилонитрилбутадиенстирольного (АБС) пластика марки 2020 С в условиях длительного атмосферного воздействия в различных районах Таджикистана, расположенных на разных высотах над уровнем моря: в поселке горного типа Гиссар, 800 м, непромышленная зона; Душанбе, 890 м, промышленная зона; в горном ущелье Варзоб, 1700 м; на горном перевале Анзоб, 3372 м.

Экспериментально установлено, что на начальном периоде климатических испытаний образцов АБС-пластика процессы деструкции значительно преобладают над процессами структурирования. В первые 1.5–2 месяца атмосферного старения снижение разрушающего напряжения (σ_r)

составляет 28–30%, а относительной деформации, ведущей к разрыву (ϵ_d), до 80%. Далее в течение трех лет процессы старения идут в режиме замедления, а к четырем годам наблюдается повышение σ_d . ИК-Спектроскопические исследования показали, что в первые 100–200 ч атмосферного старения наиболее интенсивно идет процесс образования C=O-групп (полоса 1720 см⁻¹). После насыщения поверхностных слоев кислородсодержащими продуктами и закрытия так называемых каналов свободного доступа кислорода в более глубокие слои пластика наблюдается уже монотонное понижение σ_d . В условиях длительного «кислородного голодания» начинают проявлять себя темновые реакции, о протекании которых свидетельствует повышение σ_d после трехлетнего старения на открытых атмосферных площадках. Аналогичная ситуация наблюдается и в образцах, хранимых длительное время в лабораторных условиях после климатических испытаний.

Таким образом, в условиях естественного старения пластика темновые реакции проявляют себя к четвертому году экспонирования, а в условиях прекращения воздействий атмосферных факторов – ко времени начала режима «отдыха». Прочность пластика на разрыв после годового режима «отдыха» восстанавливается до 87% относительно своей исходной величины, т.е. наблюдается повышение σ_d на 34% (рис. 15).

Известно, что значительное скопление дефектов на первой стадии старения связано с интенсивными процессами деструкции в поверхностных слоях пластика. Экспериментально установлено, что по мере удаления поверхностного слоя у образцов, состарившихся в течение малого времени (2–3 мес) восстанавливаются как прочностные, так и вязкостные свойства. У образцов же, подвергнувшихся длительному климатическому воздействию (год и более), этого не наблюдается, и в дальнейшем разрушение происходит квазихрупко. Такой факт объясняется превалированием в объеме пластика реакций сшивания над процессами деструкции, что подтверждается проведенными исследованиями по гелеобразованию. В первые 12 мес старения содержание гель-фракции уменьшается на 10–30%, а с увеличением времени старения от 12 до 48 мес содержание нерастворимой фракции повышается на 30–40%. Более того, в образцах, состарившихся на климатической площадке Душанбе, гелеобразование выше, чем в образцах, состарившихся на других площадках. Здесь сказываются, вероятно, высокая степень загрязненности атмосферы и повышенная температура воздуха. ИК-Спектроскопические

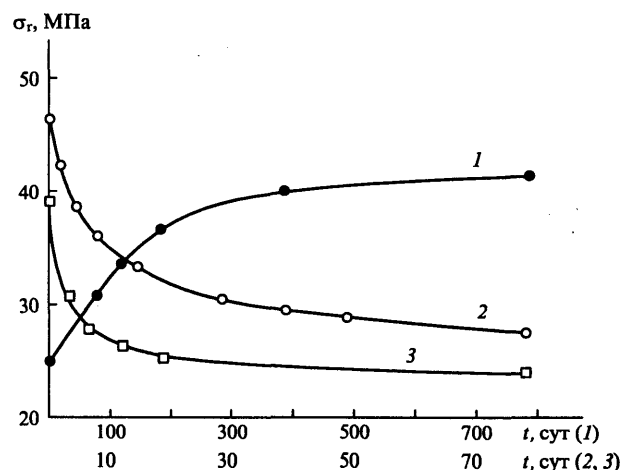


Рис. 15. Зависимость разрушающего напряжения (σ_r) АБС-пластика от времени экспозиции в помещении (1) и на открытых (2, 3) площадках

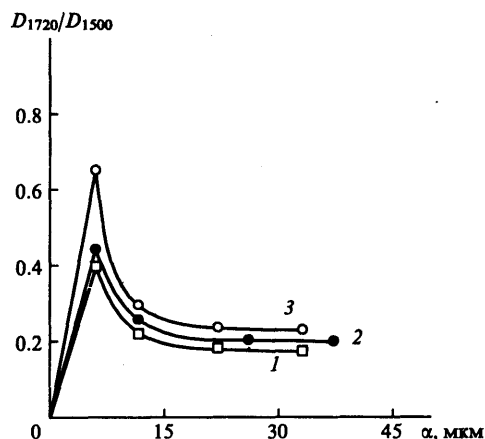


Рис. 16. Зависимость отношений оптических плотностей от толщины деструктирующего слоя АБС-пластика, испытанного на климатической площадке Душанбе в течение 4 (1), 7 (2) и 13 (3) сут

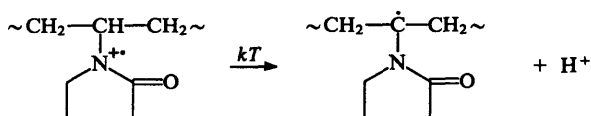
исследования различных слоев пластика показали, что зависимость отношения оптических плотностей D_{1720}/D_{1500} от толщины деструктирующего слоя является экспоненциальной и, более того, с увеличением времени экспонирования в начальный период старения процессы деструкции наиболее интенсивно идут в поверхностном слое глубиной до 10 мкм, где в основном накапливаются $C=O$ -группы (рис. 16).

Фрактографический анализ образцов после естественного климатического старения показывает, что структура поверхности пластика подвержена значительному изменению – появляются микротрещины. Причем это характерно для всех районов испытания образцов. С увеличением времени старения число микротрещин и их плотность повышаются.

Таким образом, установлено, что характер разрушения АБС-пластика в различных климатических условиях обусловлен процессами деструкции поверхностных слоев и структурирования в объеме материала.

7. Исследование радикальных процессов в наполненных полимерах

В наполненных полимерах вблизи поверхности частиц наполнителя формируются граничные слои, свойства которых значительно отличаются от свойств полимерной фазы в объеме. Показано, что структурные особенности граничных слоев влияют на кинетику элементарных радикальных реакций. Так, обнаружена зависимость эффективности термического превращения катион-радикалов в поливинилпирролидоне (ПВП), генерированных при 77 К фотовосстановлением хлорного железа, от содержания наполнителя аэросила^{65, 66}



На рис. 17 приведены относительные концентрации макрорадикалов в процессе термического превращения катион-радикалов в ПВП без наполнителя и с 15 и 50 мас.% аэросила. Максимальные относительные количества макрорадикалов характеризуют долю их предшественников, стабилизирующихся при 77 К в ходе восстановления хлорного железа. Найдено, что в высоконаполненных образцах (~50% аэросила) лишь 10% катион-радикалов стабилизируются при 77 К, тогда как в ненаполненных образцах – ~70%.

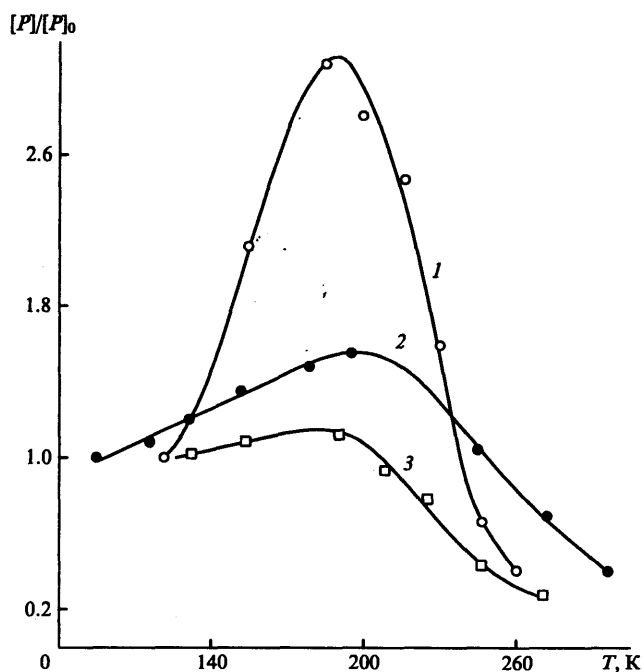
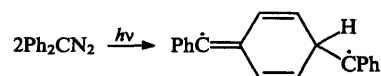


Рис. 17. Изменение концентрации макрорадикалов в процессе разогрева облученного при 77 К ПВП с $FeCl_3$.

1 – без наполнителя; 2 – 15 мас.% аэросила; 3 – 50 мас.% аэросила

В твердых полимерах (поликарбонат, полиметилметакрилат) обнаружена реакция димеризации дифенилкарбенов в квазиклстерах добавки дифенилдиазометана (ДДМ) с образованием бирадикалов, имеющих расстояние между неспаренными электронами $r \approx 5 \text{ \AA}$



Относительный выход бирадикалов, регистрируемый методом ЭПР, служит количественной характеристикой неоднородности распределения низкомолекулярной

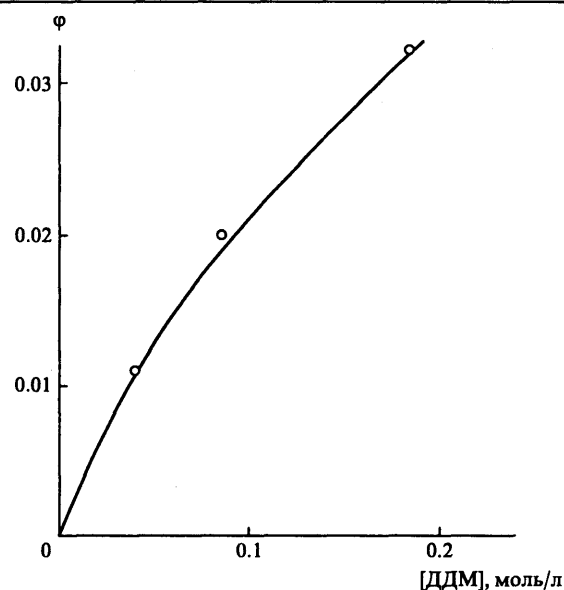


Рис. 18. Зависимость выхода бирадикалов от концентрации дифенилдиазометана в поликарбонате

добавки. На рис. 18 представлена зависимость выхода бирадикалов в полимере от концентрации добавки. При достаточно больших концентрациях (~ 0.1 М) зарегистрированы бирадикалы с $r \approx 10 \text{ \AA}$, которые образуются в более крупных квазиклстерах. Исследование зависимости выхода бирадикалов позволяет оценивать неоднородность распределения различных низкомолекулярных добавок, близких по химическому строению к дифенилдиазометану, например, фотостабилизаторов, антиоксидантов, фотосенсибилизаторов (салицилаты, бис-фенолы, бензофеноны).

8. Ингибирующая способность природных фенолов в радикальных реакциях

В работах, выполненных Аскарковым и Саидовым,⁶⁷ даны оценки реакционной способности ряда природных фенолов, таких как ванилин, гваякол, эвгенол, госсипол, в модельной реакции окисления кумола. Их подход позволяет быстро количественно определить способность различных добавок ингибировать радикальные реакции и сделать тем самым предварительный вывод о целесообразности дальнейшего использования веществ в качестве стабилизаторов полимерных материалов. Названные выше соединения интересны еще и потому, что могут быть получены из воспроизводимых источников – растений и семян.

При проведении цепной реакции инициированного окисления кумола (изопропилбензола) ингибирующую способность добавки оценивают величиной константы скорости k_7 в классической схеме окисления. Для этого предварительно определяют период индукции по наклону кинетической кривой окисления при условии достаточно длинных цепей

$$\tau = f_n \frac{[\text{InH}]}{W_i},$$

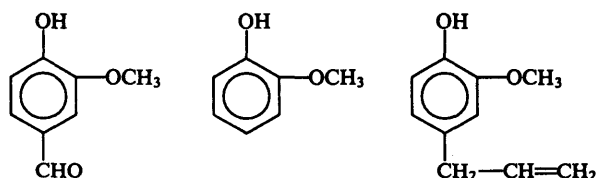
где n – количество ингибирующих групп в молекуле ингибитора; f – коэффициент ингибирования одной группы; $[\text{InH}]$ – начальная концентрация ингибитора; W_i – скорость инициирования.

Далее константа скорости ингибирования (k_7) определяется из следующего соотношения:

$$\frac{[\text{O}_2]}{[\text{RH}]} = -\frac{k_3}{k_7} \ln \left(1 - \frac{t}{\tau} \right)$$

где $[\text{O}_2]$ – количество поглощенного кислорода, моль $\cdot \text{л}^{-1}$; $[\text{RH}]$ – количество взятого кумола, моль $\cdot \text{л}^{-1}$; k_3 – константа скорости роста цепей (для кумола при 60°C , $k_3 = 1.75 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$).

Типичная кривая инициированного ингибированного окисления кумола и ее логарифмическая анаморфоза приведены на рис. 19. По наклону анаморфозы определяется отношение k_3/k_7 , затем значение k_7 . Соответствующие расчеты дали следующие значения констант скорости ингибирования, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$:



Ванилин

$$k_7 = 3.6 \cdot 10^{-3}$$

Гваякол

$$k_7 = 5 \cdot 10^{-3}$$

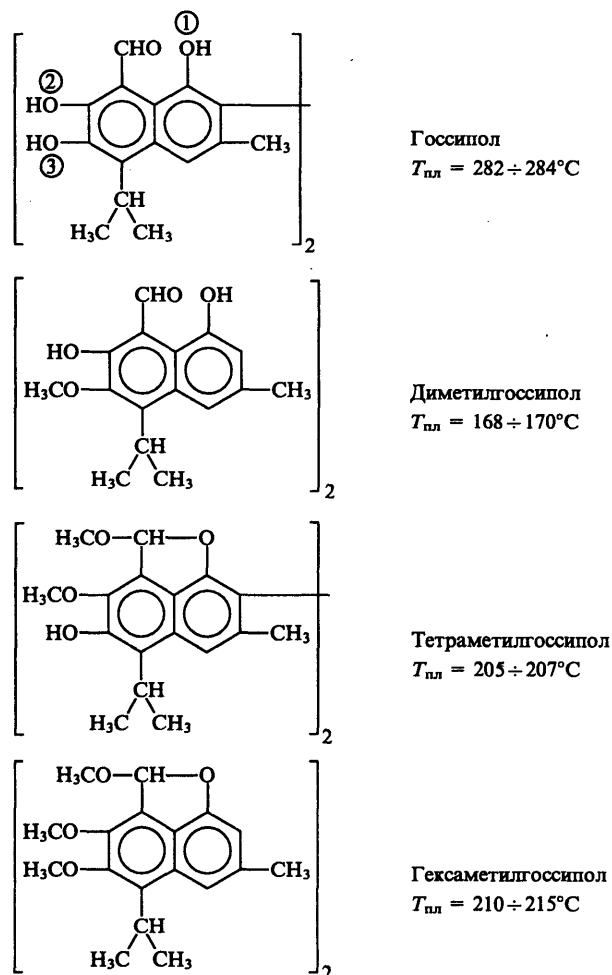
Эвгенол

$$k_7 = 1 \cdot 10^{-4}$$

Эти данные позволяют сделать вывод о характере влияния заместителя в пара-положении (при неизбежном присутствии метоксигруппы в орто-положении). Переход от

электроноакцепторной альдегидной группы к электронодонорной аллильной ведет к последовательному увеличению величины k_7 . Это дает основание считать, что роль заместителей надо постоянно учитывать при прогнозировании последующего применения веществ в качестве ингибиторов. По значению постоянной Гаммета заместителя можно сделать предварительный вывод о целесообразности использования антиоксиданта для ингибирования окисления тех или иных полимеров.

Исследование госсипола и его производных касалось в основном определения его физиологических свойств.



Применение госсипола в качестве антиоксиданта при окислении различных классов веществ, в том числе полимеров, представляется перспективным. В первую очередь это связано с огромной возобновляемой сырьевой базой для его получения. Для детальной оценки реакционной способности каждой из пронумерованных гидроксильных групп был получен ряд производных метиловых эфиров госсипола.

Следует отметить, что гексаметилгоссипол не оказывает ингибирующего действия на процесс инициированного окисления кумола.

Последующее рассмотрение роли гидроксильных групп, ответственных за ингибирование реакции окисления, удобно начать с тетраметилгоссипола. Расчет, в основу которого положены результаты, приведенные на рис. 19, дал для него значение $k_7 = (0.83 \pm 0.03) \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. При проведении окисления кумола в присутствии диметилгоссипола мы, по-видимому, имеем дело с гидроксильными группами, отличающимися своей реакционной способностью. Этот вывод сделан на основании того, что на анаморфозе кривой окисления четко обнаруживается точка перелома (рис. 20). Это свидетельствует о том, что после израсходования более «сильных» гидроксильных групп во время индукционного

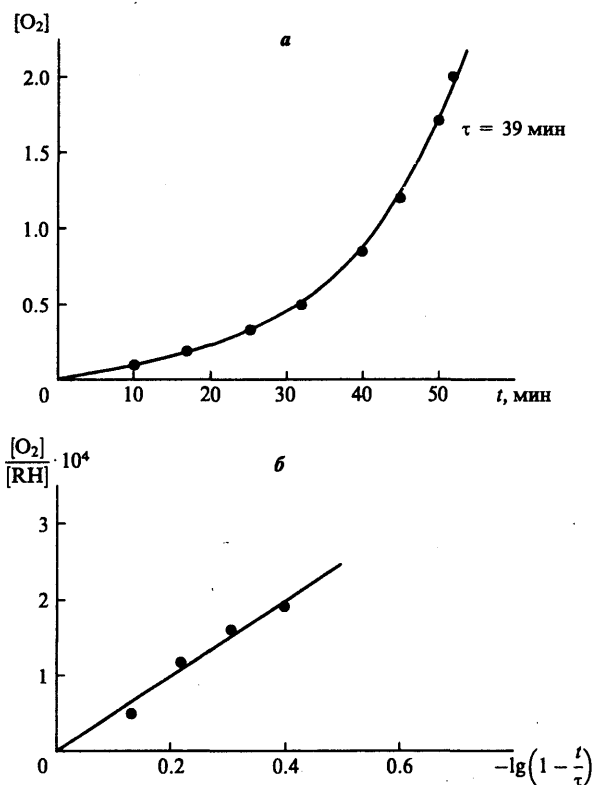


Рис. 19. Кривая инициированного окисления кумола в присутствии тетраметилгоссиопола (а) и ее логарифмическая анаморфоза (б). $[InH] = 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$; $W_i = 1.26 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$

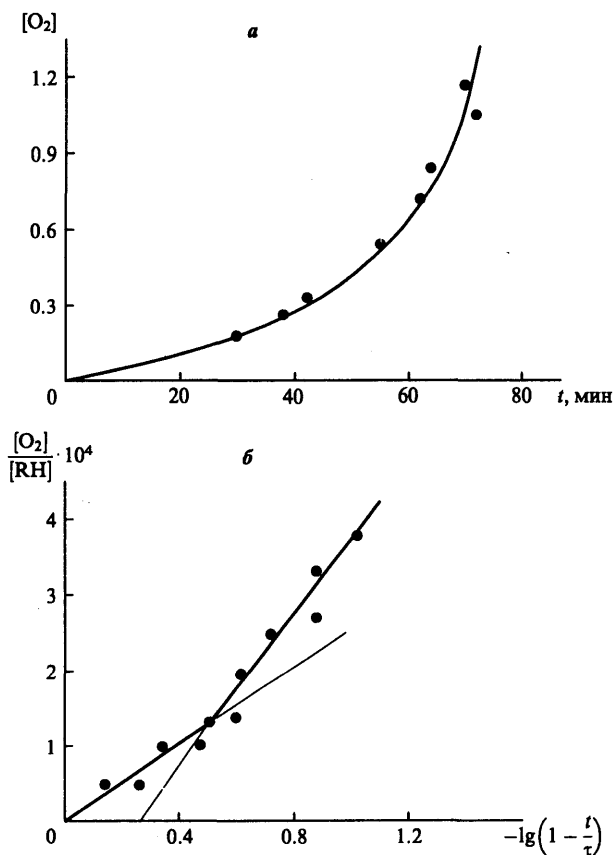


Рис. 20. Кривая инициированного окисления кумола в присутствии диметилгоссиопола (а) и ее логарифмическая анаморфоза (б). $[InH] = 1.2 \cdot 10^{-1}$ моль \cdot л $^{-1}$; $W_i = 5.44 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$

периода, начинают расходоваться менее «сильные». По наклону анаморфозы соответственно для начального и конечного участков кинетической кривой, находим:

$$k_7 = (5 \pm 0.04) \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \\ k_7 = (0.85 \pm 0.04) \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

На анаморфозе кривой окисления кумола в присутствии госсипола также только одна точка перегиба. Это дает основание заключить, что какая-то пара гидроксильных групп имеет примерно одинаковую реакционную способность. В случае, если бы все три типа гидроксильных групп обладали различной реакционной способностью, имело бы место появление двух точек перегиба с тремя участками на анаморфозе. Расчет k_7 для госсипола дал следующие значения:

$$(5.2 \pm 0.05) \cdot 10^{-4} \text{ и } (0.8 \pm 0.04) \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Представляется логичным допустить, что гидроксильные группы в положениях 2 и 3 обладают одинаковой реакционной способностью.

Поскольку величина k_7 для положения ОН-группы 3 (тетраметилгоссиопол) равна $(0.83 \pm 0.03) \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, трудно предположить, что значение $(5 \pm 0.04) \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ может быть отнесено к гидроксильной группе в положении 2. Это становится особенно очевидным, если сравнить k_7 для госсипола и его производных с соответствующими значениями для ванилина, гваякола и эвгенола с учетом природы заместителей, находящихся в соответствующих положениях к гидроксильной группе. Поэтому значение $k_7 = (5.2 \pm 0.05) \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ следует отнести к гидроксильной группе в положении 1.

В отличие от синтетических пространственно затрудненных фенолов, для большинства которых константа скорости ингибирования (порядка $10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) мало зависит от природы заместителей (если они не сильно полярны), в случае пространственно незатрудненных фенолов роль заместителей более выражена. Если известна химическая формула вещества – потенциального стабилизатора (антиоксиданта) радикальных процессов, то с учетом характера и положения заместителей можно предсказать поведение соединения. Следует подчеркнуть, что проведенная оценка имеет предварительный характер. Окончательный вывод о целесообразности использования того или другого соединения в качестве стабилизатора может быть сделан только с учетом результатов технологических испытаний.

9. Структурная модель автоокисления полипропилена

Модель автоокисления, предложенная Михеевым с сотр.^{68–71} включает в себя гетерофазно сопряженные реакционные цепочки, распределенные по неоднородным структурным зонам окисляющегося полимера. Ранее действие гетерофазного механизма было показано на примере модификации полимеров пероксидом бензоила.

Автоокисление ПП имеет ряд особенностей, необъяснимых в рамках традиционной схемы гомогенного окисления углеводородов. Некоторые из этих особенностей стали предметом острых дискуссий в литературе, другие остались без внимания. К числу последних относится наличие кинетических макроскопических этапов, обусловленное изменением порядка реакции по гидропероксиду (ГП). Можно выделить три этапа.⁷²

На первом этапе средней продолжительности (период индукции) окисление протекает по неразветвленной цепной реакции, и накапливающийся гидропероксид не катализирует процесс. Катализатором (разветвляющим агентом) гидропероксид становится на втором этапе. Именно вокруг второго этапа концентрировались до сих пор теоретические исследования. Он непродолжителен. Глубина окисления в течение этого периода невелика. Такой период удобен для консервативного использования традиционной схемы окисления, известной для жидких углеводородов.

Третий этап окисления ПП продолжительный. Он характеризуется нулевым порядком по ГП. Последний на данном этапе является главным инициатором процесса. Ранее подобная ситуация наблюдалась для окисления полиэтиленоксида и была объяснена гетерофазным механизмом.^{73, 74}

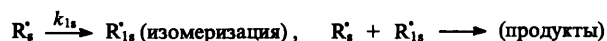
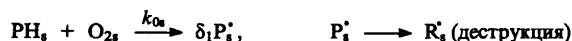
Кроме того, окисление ПП обнаруживает специфическую зависимость скорости от давления кислорода P . Эта зависимость неодинакова для начального и последующих этапов, а именно в периоде индукции скорость окисления увеличивается постепенно на очень протяженном интервале значений P , но резко насыщается в зависимости от P на последующих этапах. Данное свойство не получило объяснения.

Остался нерешенным также вопрос о механизме деструкции макромолекул в окислительном процессе. Установлено, что скорость деструкции в инициированном процессе прямо пропорциональна скорости инициирования (деструктируют макрорадикалы). Был предположен механизм деструкции полимерных цепочек в актах квадратичного обрыва окислительных цепей. Однако этот механизм не объясняет действия ингибиторов. Известно, что деструкция протекает даже тогда, когда ингибитор полностью подавляет окислительные цепи.

Перечисленные закономерности согласуются с гетерофазным механизмом, основанным на мицеллярно-ячейковой модели надмолекулярной структуры некристаллического полимера (окисление затрагивает в первую очередь некристаллическую фазу ПП).^{75, 76}

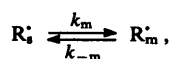
Основу модели составляет рассмотрение двух структурных зон внутри полимерных глобул, построенных из большого числа макромолекул. Дело в том, что закапсулированные в глобуле полимерные цепочки образуют конгломерат микропор. Действующие в этом конгломерате поверхностные силы стягивают внутренние микропоры (v -зона), но одновременно растягивают и увеличивают размер других микропор, прилегающих к жесткой оболочке глобул (s -зона). Это, в свою очередь, изменяет реакционную способность реагентов, принадлежащих разным микропорам, и служит причиной кинетического полихроматизма. В частности, тесные v -микропоры подавляют активность к диссоциации у гидропероксида и молекул примесного инициатора. Диссоциация осуществляется в просторных s -микропорах. К тому же, упругие механические силы подавляют акты распада макрорадикалов в сжатой v -зоне, но раскрепощают деструкцию на растянутых участках цепей s -зоны.

В микропорах s -зоны протекают первичные реакции образования макрорадикалов, их деструкция и гибель.

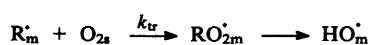


s -Схема не должна включать реакцию образования ГП. Последняя осуществляется в другой реакционной цепочке, в v -зоне, благодаря межзонной $s-v$ -передаче свободной валентности.

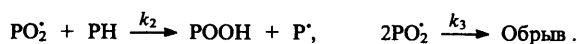
Механизм $s-v$ -передачи включает в себя (осуществляемые с малой вероятностью) акты перехода концевых радикалов R_s^* из структуры решетки s -микропоры и обратно



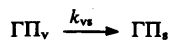
а также окисление R_m^* в объеме микропоры и выброс HO^*



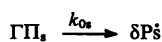
Легкий гидроксил, проникая в v -зону, инициирует окислительные цепи



По мере накопления гидропероксид начинает поступать из v -зоны в s -зону



вследствие чего к процессу подключаются акты зарождения радикалов на ГП_s



и гетерогенная безрадикальная бимолекулярная реакция



Эта реакция ограничивает скорость зарождения радикалов, обеспечивает выход процесса на стационарную скорость окисления в реакции нулевого порядка по гидропероксиду.

Записанная схема передает принцип гетерофазного сопряжения s - и v -реакционных цепей и фиксирует факт неэквивалентного участия в них кислорода, растворенного в полимере. Молекулы O_2 (как и других низкомолекулярных соединений) под влиянием поверхностных сил локализируются в объемах микропор. В результате этого создаются стерические препятствия окислению, которые в микропорах s -зоны действуют в пользу конкурирующего с окислением деструктивного пути превращения алкильных макрорадикалов P_s^* . В то же время в v -зоне деструкция радикалов P^* подавляется из-за изменения структуры, и радикалы окисляются.

На начальном этапе гетерофазной реакции кислород дважды участвует в стадиях, определяющих скорость процесса: в актах зарождения радикалов с участием CH_2 -групп и в актах $s-v$ -передачи свободной валентности. Вследствие такого «двойного инициирования» скорость окисления вначале равна

$$W^{(1)} = k_2[PH][PO_2]_i = \frac{aP}{\sqrt{b+P}} \simeq \tau_{нд}^{-1},$$

где a, b – константы при условии, что микропористая структура не меняется в ходе окисления.

В результате поступления ГП в s -зону последний становится главным источником радикалов, некоторое время увеличивает скорость реакции за счет роста скорости инициирования

$$W^{(2)} = \frac{\delta k_{0s} k_{vs} g}{(k_{0s} + k''g)} \gg \delta_1 k_{0s}' [PH_s][O_{2s}]$$

(здесь g – концентрация ГП), но после короткого автоускоренного этапа на долгий срок устанавливается максимальная скорость инициирования

$$W_i^{(3)} = \frac{\delta k_{0s} k_{vs}}{k_{0s}},$$

не зависящая от общего содержания ГП. На этапах (2) и (3) роль кислорода в зарождении радикалов пренебрежима, но он сохраняет свое влияние в качестве участника межзонной передачи радикалов.

Теперь скорость окисления описывается выражениями

$$W^{(2)} \simeq \left(\frac{P_0}{b+P} \right)^{0.5} \left(\frac{\delta k_{0s} k_{vs}}{c+g} \right)^{0.5},$$

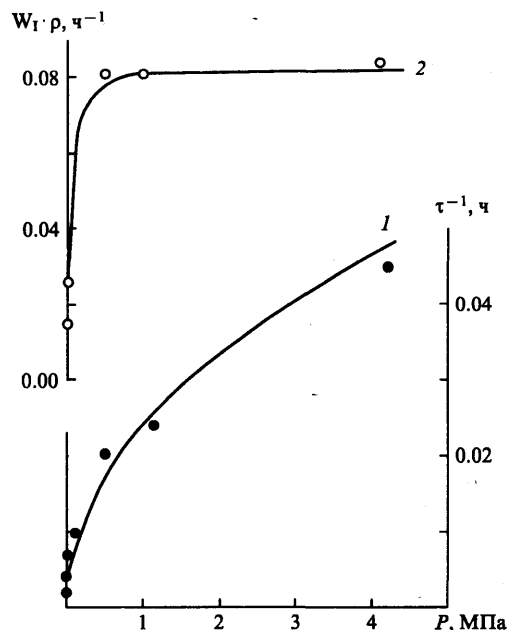


Рис. 21. Зависимость периода индукции (1) и максимальной скорости окисления ПП (2) от давления кислорода.
 $T = 90^\circ\text{C}$

$$W^{(3)} \approx \left(\frac{P}{b + P} \right)^{0.5},$$

где b, c – константы, а $W^{(2)}$ и $W^{(3)}$ отличаются от $W^{(1)}$ более резким насыщением в зависимости от P .

Расчетные кривые $W^{(1)}(P)$ и $W^{(3)}(P)$ окисления ПП и полиэтилена (ПЭ) приведены на рис. 21, 22. Экспериментальные данные получены в работе ⁷⁷ для пленок ПП и в работе ⁷⁸ для расплава ПЭ. Подтверждением единого механизма окисления на всех стадиях процесса является тот факт, что выражения для $W^{(2)}$ и $W^{(3)}$ включают в себя одно и то же значение b : 0.1 МПа для ПП; 10, 50, 200 Торр для ПЭ соответственно при 141, 157 и 165°C .

Наблюдаемое соответствие между расчетными кривыми и экспериментальными точками позволяет сделать заключение о превалировании гетерофазного механизма над традиционной схемой гомогенного окисления в приложении к углеводороду полимера, который принципиально отличается от гомогенной жидкости своей надмолекулярной организацией.

Литература

1. Г.Е.Заиков. *Успехи химии*, **60**, 2220 (1991)
2. К.С.Минскер, Ал.Ал.Берлин, Г.Е.Заиков. *Успехи химии*, **60**, 430 (1991)
3. G.E.Zaikov. *Polym. Yearbook*, **9**, 362 (1992)
4. V.B.Ivanov, V.Ya.Shlyapintokh. *Polymer Degradation and Stability*, **28**, 249 (1990)
5. L.M.Postnikov, A.V.Dubovitskii. In *Abstr. of Intern. Conf. of Regulation of Polymeric Materials Stability*. Moscow, 1992. P.38.
6. И.Я.Калонтаров, А.А.Стоцкий, К.М.Махмамов, Н.П.Ткачева, В.И.Соболев. *Изв. вузов. Химия*, **19**, 1863 (1976)
7. Л.Е.Максимова, В.И.Шишкина, И.Я.Калонтаров, Ф.Ф.Ниязи, А.Абдиразакова. *Докл. АН ТаджССР*, **13**, 713 (1980)
8. S.A.Siling, A.L.Margolin, I.Ya.Kalontarov, S.V.Vinogradova, F.F.Niyazi, Yu.V.Chaiko, Sh.S.Dzhumayev. *Acta Polym.*, **42**, 133 (1991)
9. Ю.В.Македонов, А.Л.Марголин, Н.Я.Рапопорт, Л.С.Шибряева. *Высокомолекуляр. соединения*, **28A**, 1380 (1986)

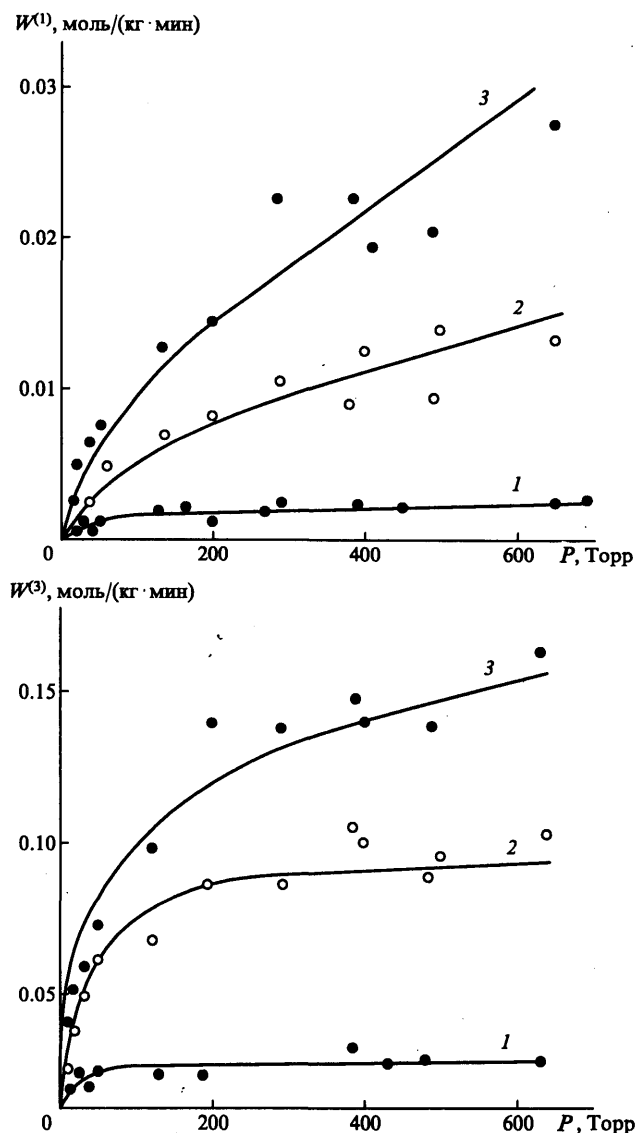


Рис. 22. Зависимость скоростей окисления ПЭ от давления кислорода.
 $T, ^\circ\text{C}$: 1 – 141, 2 – 157, 3 – 165

10. М.Я.Мельников, Е.Н.Серопегина, Н.И.Осокина, В.И.Пергушов. *Докл. АН*, **330**, 77 (1993)
11. M.Ya.Mel'nikov, E.N.Seropagina. *Radiat. Phys. Chem.*, **33**, 151, (1989)
12. Е.М.Королькова, В.А.Радциг, М.Я.Мельников. *Хим. физика*, **10**, 41 (1991)
13. Ф.Ф.Ниязи, О.А.Ин, И.Я.Калонтаров, Л.Е.Елизарова, И.М.Потапова. *Журн. прикл. химии*, **7**, 1959 (1988)
14. А.Л.Марголин. В кн. *Успехи науки и техники. Химия и технология высокомолекуляр. соединений. Т.24*. ВИНТИ, Москва, 1988. С.89
15. Г.Е.Кричевский, Я.Гомбкете. В кн. *Светостойкость окрашенных текстильных изделий*. Легкая индустрия, Москва, 1975. С.17
16. И.Я.Калонтаров. В кн. *Устойчивость окрасок текстильных материалов к физико-химическим воздействиям*. Легпромиздат, Москва, 1985. С.118
17. Л.И.Калонтаров, Р.Марупов, Н.С.Абдуллаев. *Хим. физика*, **6**, 1380 (1987)
18. Л.И.Калонтаров, Р.Марупов, Т.Шухуров. *Высокомолекуляр. соединения*, **31B**, 33 (1989)
19. Л.И.Калонтаров, Р.Марупов, Т.Шухуров. *Хим. физика*, **9**, 294 (1990)

20. L.I.Kalontarov, R.Marupov. *Chem. Phys. Lett.*, **181**, 27 (1991)
21. L.I.Kalontarov, R.Marupov. *J. Mater. Sci.*, **26**, 5770 (1991)
22. L.I.Kalontarov, R.Marupov, A.T.Bekmukhamedov. *Macromol. Chem.*, **193**, 735 (1992)
23. Л.И.Калонтаров, А.Т.Бекмухамедов. *Высокомолекуляр. соединения*, **33A**, 1986 (1991)
24. L.I.Kalontarov, R.Marupov, A.T.Bekmukhamedov. *Intern. J. Polym. Mater.*, **19**, 45 (1993)
25. Н.Р.Прокопчук, А.Г.Алексеев, Т.В.Старостина, Л.О.Кисель. *Докл. АН БССР*, **34**, 1026 (1990)
26. А.Г.Алексеев, Т.В.Старостина, Л.О.Кисель, Н.Р.Прокопчук. *Весті Акад. Беларусі. Хім. сер.*, **8**, 108 (1992)
27. И.Д.Ходжаева, Н.В.Кислиновская, Е.В.Смулова. В кн. *Технология, переработка и применение каучуков*. ЦНИИТЭНефтехим, Москва, 1989. С. 16
28. И.Д.Ходжаева. *Изв. вузов. Химия*, **35**, 3 (1992)
29. Н.В.Кислиновская, И.Д.Ходжаева, С.П.Новикова, Г.А.Вахтберг. В кн. *Химическая модификация эластомеров и латексов*. ЦНИИТЭНефтехим, Москва, 1988. С.104
30. N.V.Kislinovskaya, I.D.Khodzhaeva, S.P.Novikova, N.V.Dobrova. *Intern. J. Polym. Mater.*, **18**, 57 (1992)
31. Н.В.Кислиновская, И.Д.Ходжаева, С.П.Новикова. *А.с. 1666473 СССР; Бюл. изобр.*, **28**, 85 (1991)
32. Е.П.Торчилина, А.А.Кашина, И.Д.Ходжаева. В кн. *Тез. докл. II Всесоюз. конф. «Смеси полимеров»*. Казань, 1990. С.94
33. Н.В.Кислиновская, И.Д.Ходжаева, И.А.Елкина. В кн. *Тез. докл. науч.-техн. конф. «Модификация полимерных материалов в процессе их переработки»*. Ижевск, 1988. С.29
34. I.D.Khodzhaeva, N.V.Kislinovskaya. *Polym. Yearbook*, **11**, in press (1993)
35. L.M.Postnikov, A.V.Dubovitskii. In *Abstr. of Intern. Conf. of Regulation of Polymeric Materials Stability*. Moscow, 1992. P.10
36. Э.Г.Розанцев. В кн. *Нитрокислородные радикалы: синтез, химия, применение*. Химия, Москва, 1987. С.267
37. I.C.McNeill. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **15**, 2381 (1977)
38. I.C.McNeill, A.Ya.Polishchuk, G.E.Zaikov. *Polymer Degradation and Stability*, **37**, 223 (1992)
39. A.Ya.Polishchuk, G.E.Zaikov, J.H.Petropoulos. *Intern. J. Polym. Mater.*, **19**, 1 (1992)
40. I.A.Golubeva, L.I.Tolstych, E.P.Gallyamova, S.S.Zeldina. *Intern. J. Polym. Mater.*, **16**, 131 (1992)
41. I.A.Golubeva, V.F.Gromov, E.V. Buneau, O.N. Tkachenko, R.N.Almaev. In *Abstr. of Intern. Conf. of Regulation of Polymeric Materials Stability*. Moscow, 1992. P.28.
42. А.А.Аскадский. *Высокомолекуляр. соединения*, **32A**, 1517 (1989)
43. А.А.Аскадский. *Механика композиционных материалов*, **6**, 963 (1990)
44. А.А.Аскадский. *Polym. Yearbook*, **4**, 93 (1987)
45. А.А.Аскадский. In *Encyclopedia of Fluid Mechanics*. V.9. Houston. 1990. P.103
46. А.А.Аскадский. *Chem. Rev.*, **16**, 137 (1992)
47. А.П.Мар'ян, Ю.А.Шляпников. *Высокомолекуляр. соединения*, **31B**, 386 (1989)
48. А.Р.Мар'ян, Ю.А.Шляпников. *Polymer Degradation and Stability*, **36**, 1 (1992)
49. E.L.Shanina, V.A.Belyakov, G.E.Zaikov. *Polymer Degradation and Stability*, **27**, 309 (1990)
50. Е.Л.Шанина, Г.Е.Заиков. *Пластмассы*, в печати (1993)
51. А.Б.Мазалецкий, В.Г.Виноградова, Г.В.Панова. *Нефтехимия*, **29**, 414 (1989)
52. А.Б.Мазалецкий, В.Г.Виноградова, Г.В.Панова. *Кинетика и катализ*, **31**, 1065 (1990)
53. В.Г.Виноградова, А.Н.Зверев. *Журн. общ. химии*, в печати (1993)
54. К.А.Андрианов, А.И.Ногайдели, Н.Н.Макарова, О.В.Мукбаниани. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **6**, 1383 (1977)
55. С.М.Меладзе, О.В.Мукбаниани, Л.М.Хананашвили. *Высокомолекуляр. соединения*, **26A**, 250 (1984)
56. О.В.Мукбаниани, Н.А.Коява, Л.М.Хананашвили. *Высокомолекуляр. соединения*, **27A**, 2261 (1985)
57. В.А.Ачелашвили, О.В.Мукбаниани, В.Ю.Левин, С.М.Меладзе, И.А.Инаридзе, Л.М.Хананашвили. *Изв. АН ГрССР. Сер. хим.*, **16**, 20 (1990)
58. В.А.Ачелашвили, О.В.Мукбаниани, Л.М.Хананашвили, В.Ю.Левин, Н.Г.Комаленкова, Е.А.Чернышев. *Высокомолекуляр. соединения*, **32A**, 480 (1990)
59. В.А.Ачелашвили, О.В.Мукбаниани, Н.А.Коява, Л.М.Хананашвили, Г.И.Стуруа. *Сообщ. АН ГрССР*, **122**, 537 (1986)
60. О.В.Мукбаниани, В.А.Ачелашвили, Л.М.Хананашвили, С.М.Меладзе, Н.А.Коява, Г.И.Стуруа. *Сообщ. АН ГрССР*, **122**, 105 (1986)
61. И.Г.Эсартя, О.В.Мукбаниани, Н.А.Коява. В кн. *Тез. докл. VII Всесоюз. конф. «Химия, технология производства и практическое применение кремнийорганических соединений»*. Москва, 1990. Ч. 1. С. 217
62. И.Г.Эсартя, О.В.Мукбаниани, Л.М.Хананашвили. *Сообщ. АН ГрССР*, **144**, 277 (1991)
63. И.Е.Сейтаблаев, Я.Р.Гун, Л.Д.Колтунова, В.В.Лаврентьев, Б.Цой. *Пластмассы*, **11**, 36 (1985)
64. И.Е.Сейтаблаев, Е.Баймуратов, Д.С.Сайдов, И.Я.Калонтаров. *Докл. АН ТаджССР*, **34**, 371 (1991)
65. Е.Я.Давыдов, В.П.Пустошный, А.П.Воротников, Г.Б.Парийский. *Высокомолекуляр. соединения*, **32B**, 370 (1991)
66. А.П.Воротников, Е.Я.Давыдов. *Хим. физика*, **10**, 1475 (1991)
67. М.А.Askarov, N.A.Abdulvaliev. In *Abstr. of Intern. Conf. of Regulation of Polymeric Materials Stability*. Moscow, 1992. P.28.
68. Ю.А.Михеев, Л.Н.Гусева, Д.Я.Топтыгин. *Хим. физика*, **6**, 251 (1987)
69. Ю.А.Михеев. *Хим. физика*, **8**, 1110 (1989)
70. Ю.А.Михеев. *Хим. физика*, **10**, 715 (1991)
71. Yu.A.Mikheyev. *Intern. J. Polym. Mater.*, **16**, 237 (1992)
72. Ю.А.Михеев, Л.Н.Гусева. *Хим. физика*, **11**, 964 (1992)
73. Ю.А.Михеев. *Хим. физика*, **8**, 399 (1989)
74. Ю.А.Михеев, Л.Н.Гусева, Д.Я.Топтыгин. *Высокомолекуляр. соединения*, **31A**, 2544 (1989)
75. Ю.А.Михеев, Л.Н.Гусева. *Хим. физика*, **10**, 724 (1991)
76. Yu.A.Mikheyev. *Intern. J. Polym. Mater.*, **16**, 221 (1992)
77. D.L.Faulkner. *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 466 (1982)
78. T.Kelen, M.Iring, F.Tudos. *Eur. Polym. J.*, **12**, 35 (1976)

NEW ASPECTS OF THE PROBLEM OF POLYMERS AGING AND STABILISATION

G.E.Zaikov, A.Ya.Polishchuk

N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
4, Kosygin St., 117977 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938-2156

New results of the research in the area of aging and stabilisation of polymers are reviewed. There are considered the problems of the effect of light and ozone, and irradiation on polymer aging, thermooxidative degradation and stabilisation of elastomers, several aspects of the interaction of polymers with aggressive media, the problems of synthesis and effective application of natural and synthetic stabilizers. The different fields of the practical application of polymers blends are also considered. New approaches and experimental techniques for the study of polymer degradation are described.

Bibliography – 78 references.

Received January 10, 1993