

УДК 541.64

**НЕКОТОРЫЕ АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ СТАРЕНИЯ
И СТАБИЛИЗАЦИИ ЭЛАСТОМЕРОВ ***

Кузьминский А. С.

Обзор

Дается анализ современного состояния исследований в области старения и стабилизации эластомеров. Рассмотрены некоторые современные тенденции, возникшие при изучении термического, термоокислительного, термомеханического, атмосферного и некоторых других видов старения. Значительное внимание уделено новым явлениям, обнаруженным при старении эластомеров. К ним относятся «тепловой» взрыв, развивающийся при определенных критических значениях массы полимера и скорости повышения температуры, самовспламенение резин, наблюдаемое при различных давлениях кислорода и температурах; самостабилизация эластомеров при термическом воздействии; торможение химических реакций механическими напряжениями. Рассмотрены процессы старения, протекающие по гомолитическому и гетеролитическому механизмам. Отмечается, что даже в фундаментальных работах, посвященных старению полидиенов, недооценивается вклад циклизации. Выдвинуто представление о химическом стекловании эластомеров.

В обзорной статье Эмануэля и Заикова [1] вскрыты важные особенности, отличающие протекание химических реакций в твердых полимерах по сравнению с жидкостями.

Эластомеры нельзя отнести ни к твердым полимерам, ни к жидкостям. «Ступенчатая» кинетика гибели свободных макромолекулярных радикалов и зарядов, к которой привлекли внимание авторы, характерная для твердых полимеров, наблюдается в эластомерах только ниже температуры стеклования T_c [2, 3].

С переходом в высокоэластическое состояние размораживается внутренняя подвижность молекулярных цепей, следствием чего является мгновенная гибель активных центров. Их встреча и рекомбинация становятся возможными даже, если они отстоят друг от друга на сотни ангстрем (несколько кинетических сегментов). Миграция свободной валентности по цепи вносит небольшой вклад в кинетику химических реакций. Внутренняя подвижность препятствует реализации клеточных эффектов, облегчает диффузию кислорода (коэффициент диффузии кислорода в эластомерах на 2–7 порядков выше, чем в полимерных стеклах).

Ненасыщенные эластомеры характеризуются высокой реакционной способностью к O_2 и O_3 . Однако не только реакционная способность определяет их чрезвычайную уязвимость к различным процессам старения.

Решающее влияние на скорость, характер и направление химических реакций в эластомерах оказывают механические напряжения [4]. Резины, испытывающие их действие, утрачивают работоспособность в 70–100 раз быстрее, чем наблюдается существенное изменение их механических и химических свойств и потеря веса.

Важной особенностью резин является наличие пространственных трехмерных сеток, воспринимающих напряжение. В защищенных полимерах про-

* Обзор представляет собой доклад, прочитанный на IV Всесоюзной конференции «Старение и стабилизация полимеров», Ташкент, 1976 г.

являются химическое течение и химическая релаксация. Эти процессы вносят значительный вклад в старение резин.

Содержащиеся в эластомерах наполнители с сильно развитой поверхностью, достигающей $400 \text{ м}^2/\text{г}$, частицы которых способны изменять конфигурацию, перемещаться, ориентироваться и даже разрушаться под действием механических напряжений, называются активными из-за их существенного влияния на механические свойства резин. Это понятие с таким же основанием можно распространить на химические реакции, в развитие которых наполнители активно вторгаются. Их влияние не ограничивается только ролью «стенки», на которой сорбируются каучуки, кислород и антиоксиданты. Они способны генерировать и связывать свободные радикалы, в том числе макромолекулярные; на их поверхности развиваются гетеролитические реакции.

В последнее время придается исключительно большое значение изучению самовоспламенения, загорания, затухания и взрывов различных материалов. Хотя эластомеры и не относятся к числу взрывоопасных, однако установлено, что в некоторых условиях они могут воспламеняться и подвержены тепловым взрывам не только в кислороде, но и в инертных газах и даже в высоком вакууме.

Среди большого количества химических реакций, в которых участвуют полидиены, необходимо выделить характерную только для них циклизацию, развивающуюся под влиянием нагревания, окисления, излучений, катализаторов, серы, озона, приводящую к самостабилизации или деструкции.

Необходимо признать, что важное значение циклизации в различных процессах старения недооценивалось исследователями. Анализ только нескольких приведенных выше примеров показывает глубокое различие в свойствах эластичных и твердых полимеров.

Термический распад и циклизация эластомеров *

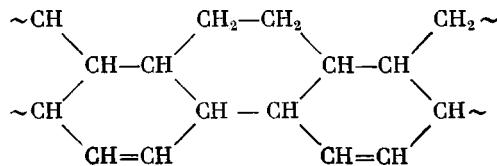
Термическому распаду полимеров посвящен фундаментальный труд Модорского [5]. В нем впервые был обобщен большой экспериментальный материал по термическому распаду полимеров, однако при трактовке результатов автор допустил ряд неточностей и даже ошибок.

1. При сравнении термического воздействия на полимеры в вакууме и инертных газах отмечается только различие в скоростях диффузии летучих продуктов из полимеров. Упускаются из виду такие серьезные вопросы, как характер теплообмена, который в вакууме значительно затруднен и создает специфический тепловой режим при развитии химических реакций. Обойден вопрос о циклизации полидиенов, не подчеркиваются различия между действием статического и динамического вакуума, между неподвижной и циркулирующей газовой средой.

Автор не касается проблемы антиоксидантов. Хотя последние не оказывают непосредственного влияния на термический распад эластомеров, но их присутствие необходимо по многим другим причинам, поэтому было обращено серьезное внимание на поведение антиоксидантов в высоком вакууме. Показано, что в этих условиях происходит их улетучивание как за счет испарения, так и в результате выкипания (сублимации). Необходимо отметить, что кинетика улетучивания мало зависит от степени разряжения, а при переходе в режим выкипания скорость процесса значительно возрастает с увеличением степени разряжения, как показано на рис. 1. Приведенная на рисунке кривая характерна для всех эластомеров. Давление же, при котором начинается выкипание (изгиб на кривой), зависит от упругости пара ингибитора. Таким образом в этой области давлений не выполняется уравнение Ленгмюра.

* Некоторые результаты, изложенные в статье, получены и обсуждены с В. В. Седовым.

Ненасыщенные эластомеры при нагревании в инертной среде до 250–400° циклизуются [6]. Как показано методом ЯМР, образующиеся соединения имеют лестничную структуру



Химически активированная циклизация значительно повышает теплостойкость полидиенов, которая намного превышает стойкость твердых полимеров близкой исходной структуры. Это показано Модорским при сравнении полибутадиена, дивинилстирольного (БСК) и нитрильного (БНК)

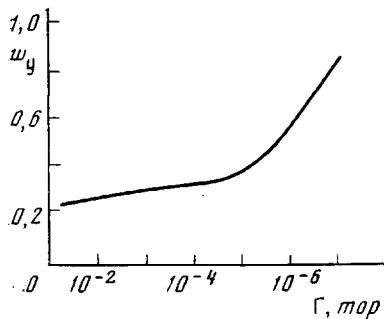


Рис. 1

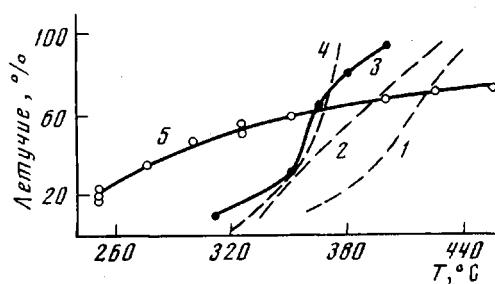


Рис. 2

Рис. 1. Влияние глубины разрежения Γ на относительную скорость улетучивания w_y фенил- β -нафтиламина из дивинилстирольного каучука СКМС-10

Рис. 2. Термический распад эластомеров и твердых полимеров: 1 – полибутадиен; 2 – БСК; 3 – БНК; 4 – ПС; 5 – ПАН

каучуков с полиакрилонитрилом и полистиролом (рис. 2). Однако автор неправильно объяснил это стабилизирующим влиянием двойных связей. Двойные связи сами по себе не могут стабилизировать полимер, так как ослабляют соседние связи, находящиеся в α -положении. Причина стабилизации – в циклизации. Именно поэтому путем циклизации в специально подобранных условиях могут быть получены резины и эbonиты из нетеплостойких полидиенов, выдерживающие температуры до 500°.

Важно отметить, что полидиены, которые в среде кислорода являются самыми нестойкими по сравнению с твердыми полимерами, в вакууме меняются с ними местами из-за указанных выше причин.

Циклизация является реакцией экзотермической, поэтому в вакууме, где затруднен отвод тепла, происходит значительный разогрев образца, вызывающий интенсивную деструкцию и обильное образование летучих продуктов (винилциклогексен). При некоторых условиях наблюдается тепловой взрыв, сопровождающийся мгновенным испарением летучих продуктов. Как показано на рис. 3, тепловой взрыв наблюдается при критических значениях скорости нагревания и массы. Очевидно, критическими являются условия, обеспечивающие минимальный теплоотвод и высокую скорость реакции. Если же циклизация успевает развиться вплоть до химического стеклования, то проявляется стабилизирующий эффект клетки и взрыва произойти не может. Дальнейшее повышение температуры вплоть до размягчения стекла приводит к быстрой деструкции, однако не сопровождается взрывом (распад на осколки с $M=600–700$, которые не улетучиваются). Еще более наглядно эти явления прослеживаются на рис. 4, где изображена полная термомеханическая кривая, описывающая

физические и химические структурные превращения полибутидиена в широком диапазоне температур. Левая часть кривой, характеризующая переход от структурного стеклования к высокой эластичности, хорошо изучена; в правой части кривой отражены процессы, впервые нами обнаруженные. Понятие химического стеклования (T_{xc}) мы ввели по аналогии с химическим течением или химической релаксацией, для того чтобы подчеркнуть ее химическую природу [7–9].

В отличие от структурного, химическое стеклование, связанное с глубоко прошедшей циклизацией, охватывающей 50–60% полимера, носит необратимый характер.

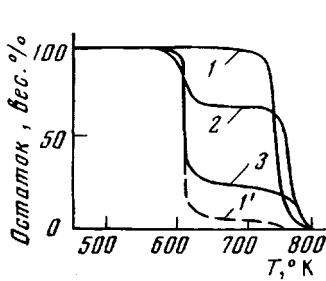


Рис. 3

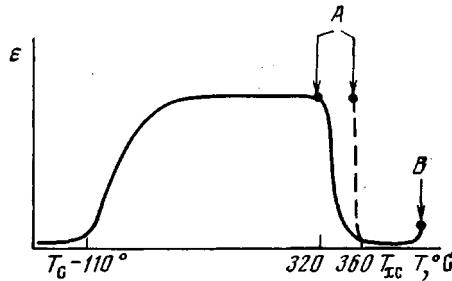


Рис. 4

Рис. 3. Термогравиметрические кривые распада цис-полибутидиена при разных скоростях нагревания [39]:

1, 1' — 0,1; 2 — 0,5; 3 — 1,0 град/сек; 1—3 — 10^{-5} ; 1' — 10^{-4} кг; Т — температура на стенках реакционного сосуда

Рис. 4. Термомеханическая кривая, описывающая физические и химические превращения полибутидиена в широком диапазоне температур. А — тепловой взрыв; В — термический распад; сплошная линия — в вакууме, пунктирная — в азоте

Как видно на рис. 4, в инертном газе тепловой взрыв наступает при более высокой температуре, чем в вакууме, что связано со значительно большей теплоотдачей в окружающую образец газовую среду. Переход от полибутидиена к сополимерам (СКС, СКН) предотвращает возможность протекания взрывных явлений. Наличие даже 10% чужих звеньев препятствует развитию цепного процесса циклизации (например, в СКМС-10). Если обрыв идет на чужих звеньях, то можно рассчитать среднюю длину реакционной цепи циклизации, которая для СКМС-10 составляет ~100.

Введение в каучук активных наполнителей, стабилизаторов, создание трехмерных пространственных сеток не оказывает существенного влияния на характер теплового взрыва и критические значения параметров, его определяющих.

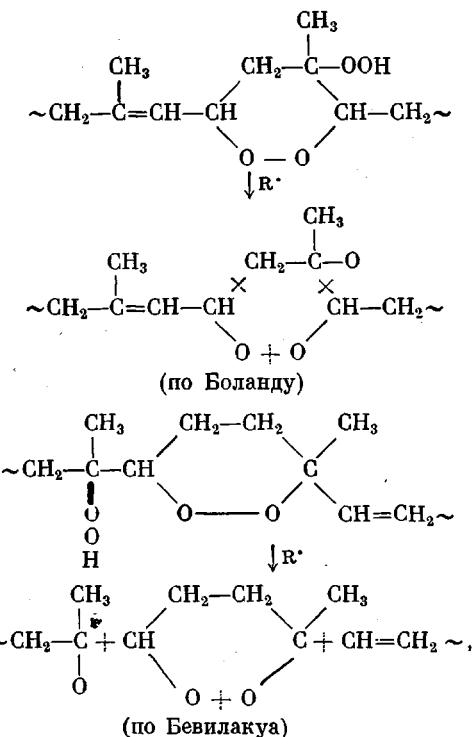
Термоокислительные процессы в эластомерах

Как было установлено в наших ранних работах, наибольший интерес представляют начальные стадии окисления в индукционном периоде, где процесс развивается медленно.

Ингибиторы помимо подавления цепных процессов могут вызывать и их ускорение, реагируя непосредственно с кислородом; такое развитие реакции подтверждают обнаруженные азотокислые радикалы окисленного ингибитора (рис. 5.)

К концу индукционного периода наблюдается не только резкое изменение механических свойств и потеря работоспособности, но, что еще опаснее своими последствиями, может развиться взрывной процесс.

Согласно схемам [10], предложенными Боландом и Бевилакуа



подтвержденным данными ЯМР ^{13}C , окислительная циклизация в отличие от термической является источником деструкции полимера и развивается при свободном и ингибионном окислении. Частые аварии с аппаратурой, заполненной газообразным кислородом, побудили NASA (США) провести тщательный анализ причин, вызывающих эти аварии. Было установлено, что до 50 % несчастных случаев вызваны конструкционными материалами, находящимися в контакте с кислородом.

Нами было показано, что каучуки, не содержащие ингибиторов (либо после того, как их значительная часть израсходована), самовоспламеняются со взрывом при начальных температурах от 100 до 200° при атмосферном давлении кислорода. Чем выше реакционная способность каучука, тем ниже температурный порог, при котором развивается взрывная реакция.

Недавно было предпринято исследование поведения резин при высоких давлениях кислорода *. На рис. 6 представлена зависимость критической температуры самовоспламенения эластомеров от давления кислорода. Каучуки и в данном случае располагаются в такой же последовательности, как при атмосферном давлении: СКФ-32 > СКЭП-40 > СКН-26 > СКН-18 > СКМС-10 > СКД > СКИ > НК. Чем выше давление O_2 , тем соответственно ниже критическая температура самовоспламенения [11].

На рис. 7 показано, что воспламенение большинства резин происходит после индукционного периода окисления тем большего, чем меньше реакционноспособность каучука, связанного с расходованием части ингибитора. Две резины являются исключением. Они не воспламеняются. На их поверхности идет химическое стеклование, препятствующее выделению летучих продуктов из резин в газовую фазу. На рисунке этим резинам от-

* Изучение поведения резин при высоких давлениях кислорода выполнено Е. В. Утленко и Л. Г. Политиковой.

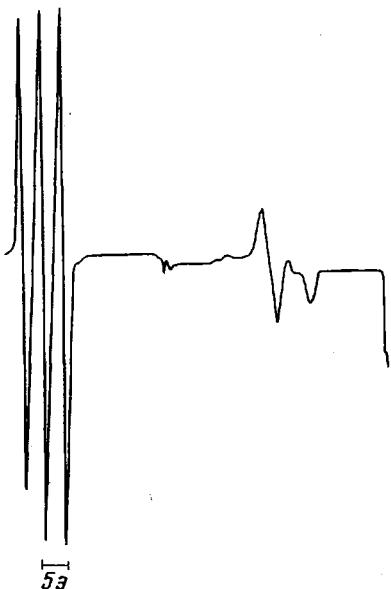


Рис. 5

Рис. 5. Кривая ЭПР азотокисного радикала фенил- β -нафтиламина (температура окисления 50°)

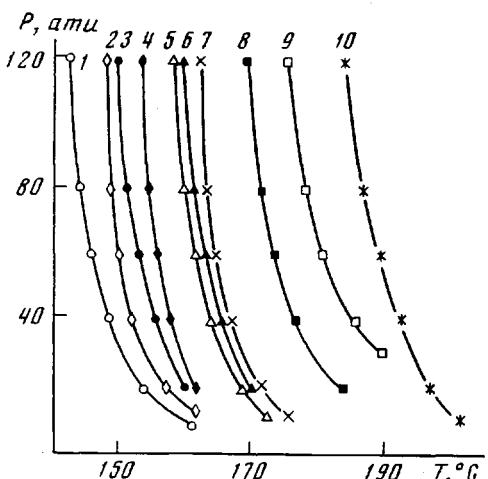


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость критической температуры самовоспламенения каучуков от давления кислорода:

1 — НК (светлый креп), 2 — НК (смокедшифт), 3 — СКИ, 4 — СКД, 5 — СКМС-10, 6 — СКН-18, 7 — СКН-26, 8 — СКН-40, 9 — СКЭП-40, 10 — СКФ-32

вечают кривые 1 и 2. Можно предполагать, что воспламеняются летучие продукты, в которых нет антиоксидантов, а когда летучие не могут выделяться в газовую fazу, то нет и воспламенения. Летучие продукты обогащены кислородом. От них происходит загорание резины. Показано, что ее выгорание начинается с поверхности. Самовоспламенение сопровождается тепловым взрывом.

Старение эластомеров при высоких температурах (250—500°)

Силоксановые и фторкаучуки являются основными теплостойкими эластомерами, которые в резинах проявляют длительную работоспособность при 250—300° и кратковременную до 450°.

По старению силоксановых эластомеров мы располагаем значительно большей информацией, чем по фторполимерам [12—16], и поэтому на их поведении следует остановиться более подробно. Необходимо отметить, что многие представления, сложившиеся в области окисления полидиенов, утрачивают всякий смысл и неприложимы к полисилоксанам. Установлено, что разветвляющим продуктом здесь являются не перекиси, которые вообще не могут существовать при высоких температурах, а формальдегид, улетучивание которого из окисляющегося полимера приводит к тому, что процесс окисления не имеет автокатализического характера, как в случае полидиенов.

Наиболее эффективные антиоксиданты в полидиенах — ароматические амины и фенолы — при высоких температурах в значительной мере утрачивают ингибирующую способность, реагируя непосредственно с кислородом.

Как ни парадоксально это звучит, но соединения металлов переменной валентности (Fe, Cu, Co), являясь сильными катализаторами окисления

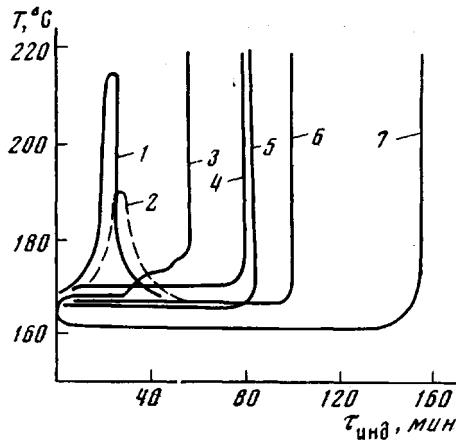


Рис. 7

Рис. 7. Индукционные периоды самовоспламенения резин на основе:
1 — СКМС-10; 2 — СКД+СКМС-30РП; 3 — СКЭП 51-6001; 4 — СКЭПТ;
5 — СКН-18+наирит; 6 — СКЭП

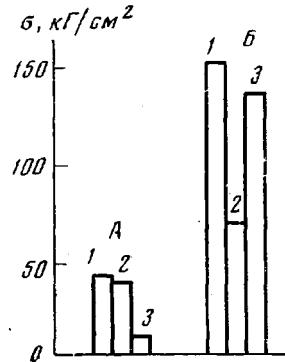


Рис. 8

Рис. 8. Изменение прочности резин на основе каучуков СКТВ-1 после старения в течение 4 час. (A) и СКЭП после старения в течение 24 час при 200° (B) в различных условиях (σ — сопротивление разрыву):
1 — исходная резина; 2 — свободный; 3 — ограниченный доступ воздуха

полидиенов [17—22], в полисилоксанах выступают в качестве эффективных ингибиторов окисления. Такое кардинальное различие обусловлено тем, что в первом случае металлы вызывают свободно-радикальный распад перекисей и разветвление окислительных цепей, во втором же случае дезактивируют свободные радикалы, участвуя в окислительно-восстановительных реакциях.

Еще более глубокие различия между карбоцепными и полисилоксановыми эластомерами наблюдаются при сравнении их поведения в кислороде и инертной среде. Показано, что свободный доступ кислорода является несравненно более опасным, чем наличие только его следов. Это действительно так для большинства эластомеров, но для полисилоксанов тотальная деструкция при малом доступе кислорода развивается со значительно большей скоростью, чем в кислороде, и завершается в ряде случаев переходом всего полимера в жидкие продукты. Объясняется это склонностью связи Si—O к гетеролитическому распаду.

Рис. 8 иллюстрирует изложенные выше положения, где показано, что СКЭПТ и СКТВ меняются местами в разных средах.

Нами в последнее время вскрыты причины такого аномального поведения полисилоксанов. Однозначно показано, что влага, сорбированная на активных наполнителях, при высоких температурах гидролизует молекулярные цепи, вызывая их интенсивную деструкцию. Это происходит в глубинных слоях резины в вакууме и в инертных газах без циркуляции. Из поверхностных слоев резины при свободном доступе кислорода влага удаляется и поэтому ее отрицательное влияние не проявляется.

Для теплостойких резин сформулировано положение, согласно которому поперечные связи по своей термоокислительной стабильности не должны отличаться от связей в главных цепях. Если их стабильность ниже, то они играют роль «слабых мест», с которых начинается разрушение резины. Поперечные связи меньшей стабильности в полисилоксанах не дают возможности реализовать теплостойкость, заложенную в главных полимерных цепях. Как известно, наличие поперечных лабильных связей

для полидиенов, наоборот, является во многих случаях необходимым, например для резин, работающих в динамическом режиме.

Резины на основе фторкаучуков характеризуются высокой агрессиво-теплостойкостью.

Одной из характерных особенностей старения этих резин, выделяющихся их среди всех эластомеров других типов, является то, что резины из фторкаучуков уже при комнатной температуре склонны к отщеплению следов HF, когда их механические свойства еще не претерпели никаких изменений, когда еще не успела развиться химическая релаксация. Процесс этот проявляется еще в большей мере при 250–300°. Этот своеобразный, единственный в своем роде вид старения, когда выделяющиеся чрезвычайно агрессивные продукты поражают материалы, находящиеся

с ними в контакте и вызывают коррозию даже таких химически инертных металлов, как нержавеющая сталь. На рис. 9 представлены данные о составе летучих продуктов, выделяющихся при нагревании различных фторкаучуков в вакууме (результаты масс-спектрометрического анализа). В связи с этим химическое связывание HF представляет самостоятельную проблему.

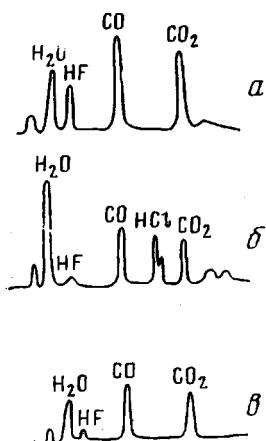


Рис. 9. Отщепление HF при нагревании фторкаучуков в высоком вакууме: *a* – SKF-260, 250°; *b* – SKF-32, 250°; *c* – SKF-260, 300°

процессов были убедительно продемонстрированы при многократных высокочастотных деформациях [25, 26].

В настоящее время методом масс-спектроскопии показано, что даже небольшие статические напряжения вызывают распад окисленных структур в резине [27, 28]. В нескольких сериях опытов было проведено исследование продуктов механо-химического распада эластомеров. В первой серии изучено влияние статических деформаций растяжения от 20 до 220% при 90°. После старения образец растягивали до разных удлинений и определяли состав выделившихся продуктов.

Можно предположить, что в результате механо-химического распада образуются H_2O , CO , CO_2 , осколки HCO , H_3CO , C_2O , H_2C_2O (рис. 10).

С увеличением деформации наблюдаются выбросы кислородсодержащих продуктов, образующихся в результате механо-химического распада окисленных структур в вулканизатах, причем соотношение между скоростями выделения каждого из продуктов существенно изменяется. В другой серии с обеих сторон резинового кольца, зажатого между металлическими поверхностями, осуществлен его контакт с различными средами. Старение проводилось при 90° в течение 3500 час. и деформации сжатия 45%. Как показано на рис. 11, наибольшая степень окисления в сопоставляемых условиях наблюдается в центре сечения цилиндра, где концентрируются наибольшие напряжения.

Механо-химические процессы

Установлено, что существует нижний предел молекулярных масс, ниже которого механическая деструкция невозможна [23]. Значительно выше этого предела развиваются механо-химические реакции в результате механической активации молекулярных цепей без их разрыва. Таким образом, появилась возможность разделить эти два эффекта, существование которых было предсказано ранее. Так, для полибутадиена нижний порог механической деструкции составляет 50 000, тогда как механически активированные реакции начинают развиваться при 250 000 [24]. Механическая деструкция и активация химических

В системе воздух 350 ат – вакуум 10^{-6} тор наибольшая степень окисления наблюдается со стороны вакуума, так как оттуда удаляется весь стабилизатор.

Если вместо вакуума пространство справа от резины заполнить азотом, то наибольшая относительная степень окисления переместится в центр образца. Эта работа не закончена и будет продолжена.

Еще раньше было установлено [4], что при многократных деформациях вулканизаты с наибольшей скоростью реагируют со стабильными радикалами в участках структуры, где наблюдается максимальная концентрация механических напряжений. Получены интересные данные по надмолекулярной привитой полимеризации, значительно повышающей

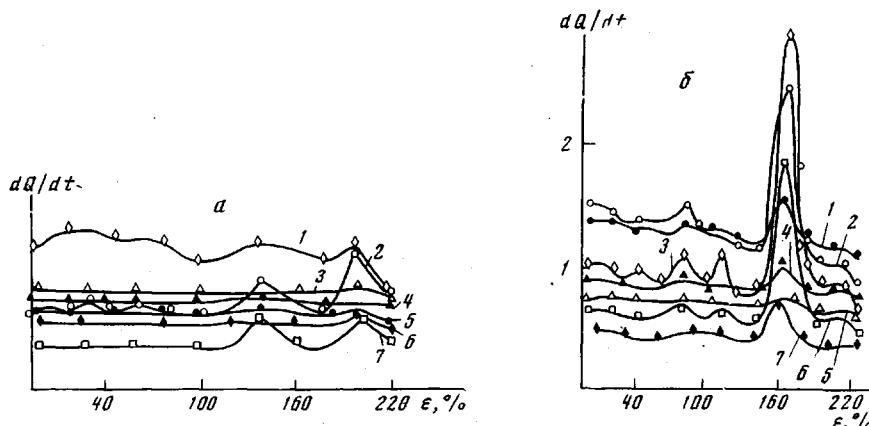


Рис. 10. Влияние деформаций на скорость выделения летучих продуктов из вулканизата [28]:

a — до старения; б — после старения: 1 — H_2O ; 2 — H_2CO ; 3 — H_2C_2O ; 4 — C_2O ; 5 — CO ; 6 — HCO ; 7 — CO_2 , dQ/dt — скорость выделения летучих продуктов; ϵ — деформация эластомера, % от исходной длины

работоспособность резин при многократных деформациях [29], по влиянию антиоксидантов на истирание. Эти наблюдения позволяют более глубоко и полно понять процессы, развивающиеся при многократных деформациях резины, гармонически дополняя известные работы по механохимии утомления. Механо-химические процессы в эластомерах обычно связывают с увеличением скорости их старения под нагрузкой. Однако в последнее время впервые было показано [30], что механические напряжения могут не только активировать химические реакции, но и тормозить их развитие. На примере циклизации, как видно на рис. 12, установлено, что при некоторых критических напряжениях циклизация полностью парализуется. Ненагруженный образец, а также образец, испытывающий небольшие напряжения, сокращаются в результате контракции объема, вызванной циклизацией.

Приложение больших напряжений приводит к полному прекращению циклизации, как показано методом ЯМР. Вулканизат (кривая 3, рис. 12) не только не сокращается, но начинает течь под нагрузкой. Если механическая активация связана со снижением энергии активации окислительных и термических процессов, то торможение химических реакций обусловлено изменением предэкспоненциального множителя в уравнении Арренсиуса.

Атмосферное старение резин

Атмосферное повреждение резин является наиболее распространенным и разрушительным видом старения. Резины подвергаются в атмосферных условиях одновременному действию O_3 , O_2 , УФ-радиации, тепла

и механических напряжений. Наиболее опасным является действие озона на напряженные резины и в некоторых случаях — УФ-радиации. Поэтому внимание исследователей приковано к различным аспектам этой сложной проблемы.

При атмосферном старении на первый план выдвигаются вопросы защиты поверхности резины, которую осуществляют многими путями: антиозонанты, защитные воски, добавки озоностойких полимеров вводятся в резиновую смесь и после вулканизации мигрируют к поверхности резины, обусловливая ее защиту. Используются и поверхностные покрытия из насыщенных полимеров. По всем перечисленным защитным сред-

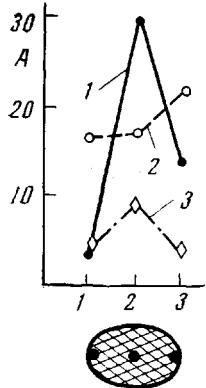


Рис. 11

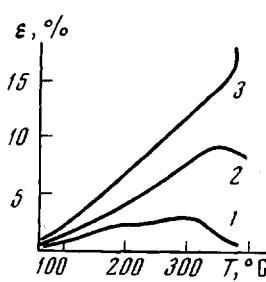


Рис. 12

Рис. 11. Зависимость относительной степени окисления A вулканизата СКМС-10 от распределения напряжений в разных средах [28]:

1, 2 — воздух — вакуум: 1 ат — 10^{-6} тор (1); 350 ат — 10^{-5} тор (2); 3 — воздух (1 ат) — воздух (1 ат). Под диаграммой изображено сечение уплотнительного кольца после старения. Точками отмечены места отбора проб. На оси абсцисс им соответствуют цифры 1, 2, 3. Сечение исходного кольца имеет форму круга

Рис. 12. Термомеханические кривые стереорегулярного полибутадиена (вакуум, 10^{-5} тор) [30] в свободном состоянии (1) (в свободном состоянии образец деформировался под собственным весом) и при нагрузке 30 (2) и 50 Г/мм² (3)

ствам имеются серьезные достижения. В особенности следует отметить систематические работы Л. Г. Ангерт и сотрудников [31—33]. Рекомендованы системы, содержащие ацетонанил и диафен ФП, которые по эффективности превосходят лучшие зарубежные антиоксиданты.

Созданы композиционные воски паралайт-17 и паразон-11, проявляющие защитное действие в широком диапазоне температур. Установлено, что добавление к резиновой смеси на основе ненасыщенных каучуков насыщенного полимера, например СКЭПТ, приводит к значительному неаддитивному повышению озоностойкости.

Разработаны эластичные полимерные покрытия, не требующие вулканизации. Предложен новый класс антиозонантов, не окрашивающих резины — производных тиомочевины, у которых алкильный радикал при атоме азота замещен алкиламиногруппой.

Важно также отметить, что эффективность действия неокрашивающих стабилизаторов определяется электронодонорной способностью заместителя у атома азота. Это позволяет проводить направленный синтез антиозонантов.

Хотя проблема защиты светлых резин остается острой, использование указанных стабилизаторов является серьезным шагом в направлении ее решения.

Как известно, от начала экспозиции до появления видимых трещин на резине проходит некоторое время. Период этот нельзя путать с индук-

ционным периодом окисления, когда исчерпывается ингибитор и развивается свободное автокаталитическое окисление. Трещины образуются, когда еще сохранилось значительное количество антиозонанта в массе резины. Появление трещин носит локальный характер, например, в участках структуры, где концентрируются напряжения у поверхности сажевых частиц. Можно также допустить, что эти участки обеднены антиозонантом.

Механические напряжения способствуют релаксации оборванных концов макромолекулярных цепей и переходу от акта деструкции к образованию макроскопической трещины. Очевидно также, что участки напряженной резины, не пораженной трещинами, сохраняют прочность и эластичность. В литературе предложены различные механизмы действия озона, однако отсутствуют убедительные доказательства их справедливости.

Привитая полимеризация и жидкое формование

В последние годы в промышленности эластомеров развились новые важные направления, связанные с использованием олигомеров: их применение будет значительно расширяться для получения изделий непосредственно из жидкостей или привитой полимеризацией. Резины на основе полиуретанов характеризуются высокой работоспособностью при низких частотах нагружения и температурах, не превышающих 50–70°.

Резины же на основе полидиенов, а их использование является генеральным путем получения резин методом жидкого формования, требуют защиты от атмосферного и теплового старения.

Успех этих работ в значительной мере определяется разработкой стабилизаторов, которые не препятствовали бы действию инициаторов полимеризации и катализаторов поликонденсации. Это не простой вопрос, так как некоторые распространенные и прежде всего перекисные инициаторы активно реагируют с известными ингибиторами.

В заключение необходимо отметить, что резины являются многокомпонентными композиционными материалами. Поэтому их старение и действие ингибиторов необходимо рассматривать с учетом влияния многих ингредиентов, участвующих в реакциях, ведущих к разрушению материала.

Необходимо также считаться с тем важным обстоятельством, что сами ингибиторы, повышая стабильность резин, оказывают значительное влияние на вулканизацию, адгезию, истирание, и поэтому их эффективность является только одним из критериев, который необходимо принимать во внимание при выборе защитных средств для резин различного состава. Исследование различных видов старения эластомеров основывается на фундаментальных трудах Н. Н. Семенова и Н. М. Эмануэля и их школ [34–39].

Выше рассмотрены только некоторые актуальные проблемы старения и стабилизации эластомеров. Выдвинутые вопросы позволяют оценить наиболее перспективные тенденции, определившиеся в результате работ последних лет.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
21 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., А17, 2122, 1975.
2. Т. С. Федосеева, А. С. Кузьминский, Химия высоких энергий, 1, 248, 1967.
3. Т. С. Федосеева, А. С. Кузьминский, М. Б. Нейман, А. Л. Бучаченко, Высокомолек. соед., 3, 982, 1961.
4. А. С. Кузьминский, С. М. Кавун, В. П. Кирпичев, Физико-химические основы получения, переработки и использования эластомеров, «Химия», 1976.
5. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», 1976.

6. А. С. Кузьминский, Высокомолек. соед., A13, 384, 1971.
7. А. А. Тавер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963.
8. Г. М. Баргенев, Ю. В. Зеленев, Курс физики полимеров, «Химия», 1976.
9. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 551, 1949.
10. M. A. Golub, M. S. Hsu, Z. A. Wilson, Rubber chem. and Technol., 48, 953, 1975.
11. Л. Г. Политикова, Е. В. Утленко, А. С. Кузьминский, Каучук и резина, 1975, № 8, 51.
12. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962.
13. Е. А. Голдовский, А. С. Кузьминский, Revue generale des caoutchauc et plastiguer, 1968, p. 45, 321, 457.
14. Г. В. Чуборова, Е. А. Голдовский, А. С. Кузьминский, Каучук и резина, 1977, № 6, 31.
15. Е. А. Голдовский, А. С. Кузьминский, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969, стр. 369.
16. J. M. Nielsen, Advances in Chem. Series 85, Amer. Chem. Soc., 1968, p. 95.
17. А. С. Кузьминский, В. Д. Зайцева, Н. Н. Лежнев, Докл. АН СССР 125, 1057, 1959.
18. А. Н. Андреева, Л. Г. Ангерт, А. С. Кузьминский, Каучук и резина, 1969, № 4, 17.
19. Л. Г. Ангерт, А. Н. Андреева, А. С. Кузьминский, Высокомолек. соед., A12, 2168, 1970.
20. А. Н. Андреева, Л. Г. Ангерт, А. С. Кузьминский, Каучук и резина, 1968, № 11, 9.
21. А. Н. Андреева, Л. Г. Ангерт, А. С. Кузьминский, Высокомолек. соед., A10, 380, 1968.
22. Л. Г. Ангерт, А. Н. Андреева, А. С. Кузьминский, Каучук и резина, 1969, № 4, 11.
23. Н. К. Барамбайм, Механохимия высокомолекулярных соединений, «Химия», 1971.
24. Е. С. Юрцева, Л. И. Любчанская, А. С. Кузьминский, Каучук и резина, 1973, № 3, 11.
25. А. С. Кузьминский, М. Г. Майзельс, Н. Н. Лежнев, Докл. АН СССР, 71, 319, 1950.
26. А. С. Кузьминский, М. Г. Майзельс, Н. Н. Лежнев, Химия и физикохимия высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 99.
27. А. А. Соколовский, Е. М. Ухова, А. С. Кузьминский, В. А. Бандурин, Каучук и резина (в печати).
28. А. А. Соколовский, Е. М. Ухова, В. А. Бандурин, Каучук и резина, 1976, № 6, 36.
29. А. С. Кузьминский, Тезисы пленарного доклада на школе по использованию олигоэфирацрилатов в резиновой промышленности, ЦНИИТЕХИМ, 1976.
30. А. С. Кузьминский, В. В. Седов, Н. И. Киршенштейн, Каучук и резина, 1975, № 5, 40.
31. Л. Г. Ангерт, Каучук и резина, 1974, № 8, 22.
32. С. Е. Ханин, Л. Г. Ангерт, В. Н. Кулезнев, Коллоидн. ж., 37, 99, 1975.
33. А. И. Андреева, Л. Г. Ангерт, Г. А. Козлова, Каучук и резина, 1976, № 6, 23.
34. Н. Н. Семенов, Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения, «Знание», 1963.
35. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958.
36. Н. Н. Семенов, Химическая кинетика и цепные реакции, «Наука», 1966.
37. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965.
38. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1969.
39. В. В. Седов, А. С. Кузьминский, А. С. Николотов, Каучук и резина, 1976, № 7, 51.