

УДК 541.64:539.199

ДИНАМИКА МАКРОМОЛЕКУЛ И ЕЕ РОЛЬ В ОЗОННОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЭЛАСТОМЕРОВ¹

© 2002 г. С. Д. Разумовский, В. В. Подмастерьев, А. Л. Коварский

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119991, Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 03.10.2001 г.

Принята в печать 12.02.2002 г.

Исследованы кинетика поглощения озона, релаксация напряжений и частоты вращения парамагнитного зонда в сшитых полидиенах различной химической природы. Выявлена важная роль молекулярной динамики в относительной озоностойкости эластомеров различного строения. Показано, что различие в озоностойкости эластомеров обусловлено не столько разницей в скоростях присоединения озона к связям C=C, сколько разницей в скоростях выхода продуктов распада озонидов, обусловленных молекулярной подвижностью макромолекул.

ВВЕДЕНИЕ

Динамика трансляционных, колебательных, вращательных и иных движений отдельных звеньев и сегментов макромолекул управляет большинством физических и химических процессов как в растворах полимеров, так и в твердой фазе. Влияние молекулярной динамики на механические, релаксационные и транспортные свойства известно давно и довольно хорошо изучено [1–3]. Понимание ее существенной роли в химических процессах пришло значительно позже. К настоящему времени еще не установлены количественные связи между механизмами реакций и параметрами молекулярной динамики системы, а опубликованные данные имеют преимущественно частный характер. Так, в работе [4] отмечена симбатность в изменениях скоростей реакции 2,4,6-три-*трембутилфеноксила* с гидропероксидной группой и частотами вращения парамагнитного зонда в разных средах.

Различия в кинетике отрыва атома водорода от макромолекул и их низкомолекулярных аналогов было предложено объяснить особенностями молекулярной динамики [5]. В работе [6] описаны корреляции между скоростью вращения нитроксильного

зонда в полимерной матрице и скоростями радикальных реакций макромолекул в ней. Обсуждалось влияние молекулярной динамики в реакциях радикалов, обладающих выраженной анизотропией реакционноспособных центров [7], на особенности поведения радикальных пар [8]. Приведенные примеры касаются довольно узкого круга реакций, в основном, радикальных; установленные корреляции имеют качественный характер, кинетические данные не удается прямо связать ни с вращательной, ни с трансляционной подвижностью [5], и представляется, что данная проблема разработана недостаточно.

В этой связи интересным объектом исследования является реакция связей C=C макромолекул полидиенов с озоном, которая лежит в основе процессов растрескивания и разрушения изделий из резин под действием атмосферного озона. Реакция имеет молекулярную природу и механизм ее относительно прост [9]. Процесс протекает довольно быстро ($k \sim 10^5$ л/моль с), и присоединение даже малых количеств озона заметно влияет на свойства исследуемой системы [10]. Изменение строения мономерного звена и условий реакции позволяют варьировать молекулярную подвижность в широких пределах. При контакте с озоно-кислородной смесью на поверхности образцов из эластомеров образуются трещины [11, 12], наблюдается релаксация напряжений [13, 14], приводящая к необратимым изменениям формы и других характеристик материала. Хотя близкие

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33-133а).

E-mail: razum@sky.chph.ras.ru (Разумовский Станислав Дмитриевич).

к Земле слои атмосферы содержат лишь небольшие примеси озона, их вполне достаточно, чтобы при эксплуатации изделий из эластомеров возникали большие проблемы с их защитой от озона. Этим обусловлен повышенный интерес к особенностям озонного старения полимеров [12, 15].

В основе зарождения и роста трещин, так же как и релаксации напряжений, лежит элементарный химический акт фрагментации первичного озонида, образовавшегося из двойной связи главной цепи макромолекулы [16]. Известно, что строение макромолекул эластомера весьма сильно влияет на озоностойкость изготовленных из него материалов. В частности, озоностойкость вулканизатов заметно растет в ряду: полизопрены–полибутадиены–полихлоропрен [14, 15]. Наиболее распространенное объяснение этому факту состоит в уменьшении реакционной способности связей C=C по отношению к озону в той же последовательности [13, 17].

В настоящей работе приведены экспериментальные данные о кинетике поглощения озона сшитыми образцами полидиенов различной химической природы, релаксации напряжений в них, изменении ММ, частот вращения парамагнитного зонда и выявлена роль молекулярной динамики на различных стадиях реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ненаполненные резины на основе НК, синтетического полизопренового каучука (СКИ-3), сополимера бутадиена со стиролом (СКС-30 АРКП), бутилкаучука (БК) и полихлоропрена марки Наирит (ПХП), полученные серной вулканизацией. Условия и рецептуру вулканизации подбирали таким образом, чтобы образцы вулканизатов содержали ~1 сшивку на 100 мономерных единиц. В частности, для приготовления образцов из СКИ-3 смешивали на вальцах в течение 12 мин (температура валков 50–70°C) 100 мас. ч. каучука, 2 мас. ч. окиси цинка, 2 мас. ч. диэтилдитиокарбамата цинка. Затем смесь помещали под пресс и вулканизовали при 143°C в виде пластин 100 × 100 × 0.4 мм в течение 30 мин. Из полученных пластин вырезали ленты 3 × 50 × 0.4 мм. Образцы из эластомеров иной природы получали аналогичным образом, слегка варьируя условия.

Кинетику поглощения озона исследовали в специально сконструированной высокочувствительной установке [18]. Полоску вулканизата растягивали на заданную величину, закрепляли во вращающемся зажиме и помещали в реактор, в котором вулканизат реагировал с озоном в контролируемых условиях. В опытах поддерживали постоян-

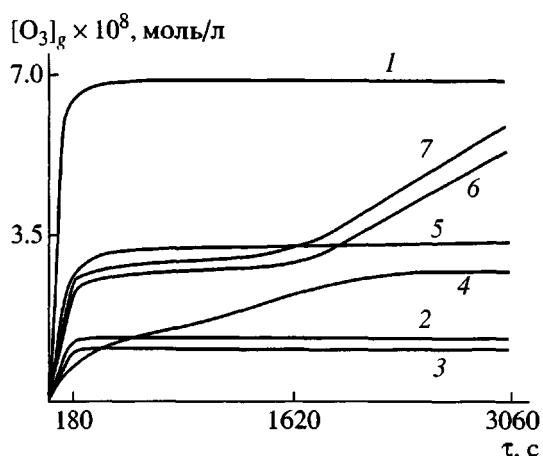


Рис. 1. Зависимость концентрации озона в газовом потоке на выходе из реактора от продолжительности экспозиции образца в атмосфере озона: 1 – без образца (холостой опыт), 2 – НК, 3 – СКИ-3С, 4 – СКД, 5 – СКС-30АРКП, 6 – наирит, 7 – бутилкаучук.

ными температурой (22°C), скоростью подачи озона–кислородной смеси (100 мл/мин) и концентрацию озона на входе в реактор (~10⁻⁸ моль/л).

Методика измерения динамики падения ММ при воздействии озона на растворы полимеров в CCl₄ описана нами ранее [19]. Для исследования времен корреляции с помощью молекулярного зонда полоски вулканизатов помещали в сосуд с порошком 2,2',6,6'-тетраметилпиперид-1-оксила и выдерживали в течение 30 мин. Затем образцы извлекали и помещали в бюкс на 24 ч для равномерного распределения зонда по объему. Регистрацию спектров ЭПР проводили на спектрометре "Bruker ER-200". Времена корреляции вращения зонда в интервале 0.1–10 нс рассчитывали по уравнению модели изотропного вращения [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика присоединения озона

При контакте образца эластомера с озона–кислородной смесью большая часть (40–70%) содержащегося в газовой смеси озона поглощается образцом (рис. 1). Как было установлено ранее [16, 21], в условиях опытов расходование озона происходило только на реакцию со связями C=C макромолекул. Начальные нестационарные участки кривых (~180 с), описывающих изменение концентрации озона в зависимости от времени контакта $[O_3]_g = f(t)$, соответствуют времени заполнения реактора и наблюдаются как при наличии образца в реакторе, так и в его отсутствие. По истечении 180–200 с процесс поглощения озо-

Относительные скорости присоединения озона к связям C=C макромолекул в зависимости от типа эластомера

| Тип эластомера | $[C=C]_h$, моль/кг | $k_s \times 10^{-4}$, л/моль с | L_s | L_h |
|----------------|---------------------|---------------------------------|-------|-------|
| НК | 4.7 | 0.5 | 1 | 1 |
| СКИ-3 | 15.3 | 10.5 | 1 | 1.2 |
| СКС-30 | 4.6 | 4.6 | 0.13 | 0.49 |
| БК | 0.3 | 10.5 | 0.02 | 0.51 |
| ПХП | 11.3 | 1.0 | 0.08 | 0.54 |

на выходит на стационарный режим, который продолжается достаточно долго (1600 с и более). На первый взгляд наличие такого стационарного плато – явление довольно странное, поскольку в ходе реакции связи C=C в доступном поверхностном слое непрерывно расходуются и, следовательно, должна была бы возрастать сопряженная с ними концентрация озона на выходе из реактора. Объясняется такая особенность кинетики поглощения озона обновлением поверхности образца, обусловленным перемещением разорванных озоном фрагментов макромолекулы вглубь образца за счет релаксации сшивок [22, 23].

Химическое строение макромолекул оказывает заметное влияние на скорость поглощения озона, однако это влияние гораздо меньше ожидаемого, если судить по разнице в скоростях присоединения озона к тем же макромолекулам в растворах, как это можно видеть из данных таблицы. В этой таблице приведены концентрации двойных связей в эластомерах различного строения, константы скорости (k_s) реакции озона с соответствующими макромолекулами в растворах, относительные скорости присоединения озона к связям C=C раствора (L_s) и эластомера (L_h). L_s и L_h представляют

собой отношения скоростей реакции озона со связями C=C соответствующих макромолекул в растворе и массе к скорости реакции озона со связями C=C НК в тех же условиях: $L_i = W_i/W_{HK}$.

В численных значениях L_s и L_h учтены как разница в константах скорости, так и в концентрациях групп C=C. Из таблицы следует, что скорость присоединения озона зависит от химического строения реагирующего фрагмента и его содержания в образце. Однако, в то время как в растворах относительные скорости могут различаться на 1–1.5 порядка, различия в значениях L_h невелики. Как было показано ранее [23], они обусловлены диффузионным сопротивлением поверхностных слоев эластомера, содержащих макромолекулы с прореагировавшими связями C=C. Эти результаты важны для понимания того, что различие в химическом строении макромолекул эластомеров мало влияет на скорость присоединения озона к испытуемым образцам. Сказанное противоречит упомянутому выше объяснению различий в прочностной устойчивости [17, 19], и причину этого следует искать не в изменении скорости присоединения озона, а в особенностях других стадий процесса. Что касается молекулярной динамики, то ее роль в реакции присоединения сравнительно невелика. Это подтверждают данные о близких значениях констант скорости присоединения озона к макромолекулам и их низкомолекулярным аналогам при нормальных и пониженных температурах [9, 24].

Механизм релаксации напряжений и образования трещин

Можно считать, что механизм реакции озона со связями C=C макромолекул довольно хорошо установлен [12]. Это относительно простая, хотя и многостадийная реакция. Важные для настоящего изложения стадии представлены схемой

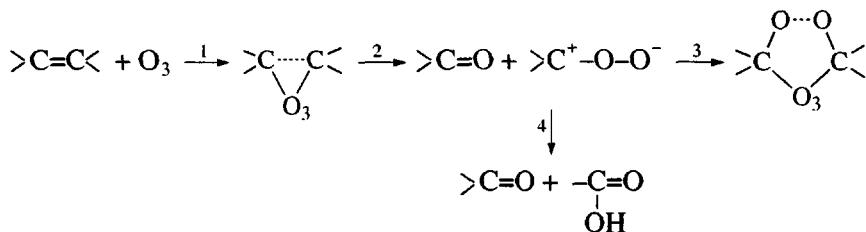


Схема 1

На первой стадии реакции происходит присоединение молекулы озона к связи C=C и образуется крайне нестабильный первичный озонид. Он

далее распадается на два фрагмента, несущих карбонильную группу на одном и активный интермедиат, именуемый карбонилоксидом или биполяр-

ным ионом, на другом концах. Эти два фрагмента могут либо соединиться вновь, образовав довольно стабильный озонид, либо разойтись, и тогда они утрачивают возможность образовать химическую связь. Карбонилоксид способен довольно быстро изомеризоваться в стабильную функциональную группу (карбоксильную, сложноэфирную или хлорангидридную в зависимости от природы заместителя при связи $C=C$). Образование трещин и релаксация напряжений в образце происходит в результате протекания процесса 4 – выхода фрагментов из клетки и накопления достаточного числа разрывов цепей. В нерастянутом образце выход из клетки мал (менее 5%) и поэтому присоединение озона не сопровождается образованием трещин в образце и релаксацией напряжений, поверхность образца не обновляется, на ней образуется слой прооzoneированных макромолекул, которые создают защитный барьер и предохраняют следующие слои от взаимодействия с озоном. Поглощение озона прекращается довольно быстро (в условиях наших опытов ~ 1000 с). Однако картина процесса кардинально меняется, если образец был предварительно растянут. С самого начала отмечается релаксация напряжений, а после небольшого индукционного периода – образование и рост трещин [18], на всем протяжении опытов не наблюдается торможения поглощения озона, и только скорость поглощения озона остается без изменений.

На рис. 2 приведены результаты опытов по изучению спада усилия $\Delta_p = 1 - P_t/P_0$ в пленках вулканизированного полиизопрена в ходе взаимодействия с озоном. Здесь P_t и P_0 – усилия, растягивающие образец до заданной степени удлинения ϵ в начальный и текущий моменты времени. Из характера кривых следует, что зависимость спада усилия от времени описывается линейной зависимостью ($P_t/P_0 \sim k\tau$) и является сложной функцией степени удлинения ϵ в начальный и текущие моменты времени (или приложенного начального усилия, поскольку в наших опытах хорошо выполнялась зависимость $\epsilon = \beta P$). Скорость релаксации возрастает от нуля до некоторого предельного значения при $\epsilon = 50\%$ и далее остается постоянной в широком диапазоне изменения ϵ . Увеличение скорости присоединения озона к образцу вызывает пропорциональное повышение скорости релаксации, но не изменяет ее характер. Спад усилия в сшитых диеновых эластомерах происходит в результате разрыва активных элементов сетки (макромолекулярных цепей) под действием озона подобно тому, как это наблюдалось и для других повреждающих факторов [25].

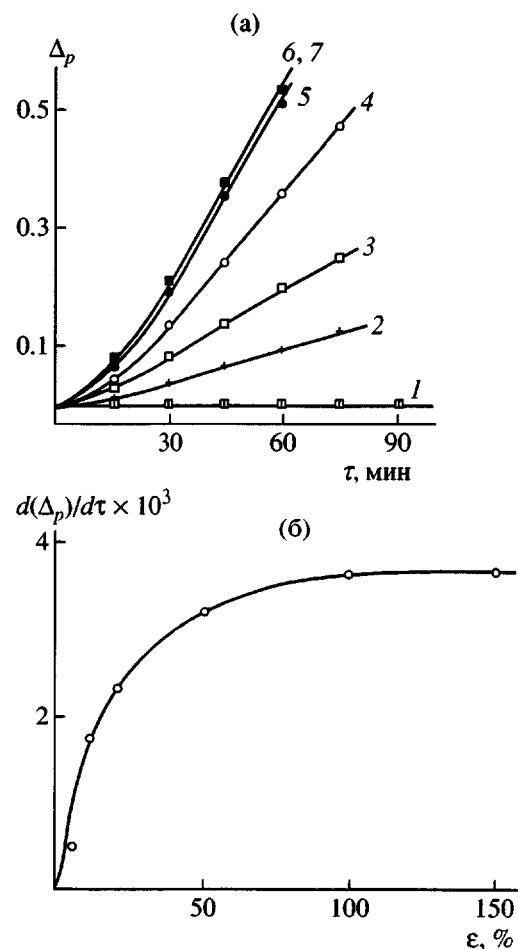


Рис. 2. Зависимости: Δ_p от времени τ для вулканизата СКИ-3 при деформации 0 (1), 5 (2), 20 (3), 50 (4), 100 (5) и 150% (6, 7) (а), а также скорости спада усилия $d(\Delta_p)/dt$ от относительного удлинения ϵ (б).

Влияние деформации цепей на эффекты клетки

Как видно из приведенной схемы, отвечать за разрывы цепей сетки вулканизата может только процесс диффузионного (в случае недеформированного образца) или стимулированного (в случае растянутых образцов) выхода концевых фрагментов разорванной активной цепи из зоны тесного контакта (клетки) с последующей дезактивацией концевого карбонилоксида в результате изомеризации. Такая изомеризация хорошо изучена на примере низкомолекулярных аналогов [26]. Параллельно с выходом из клетки протекает реакция соединения карбонилоксида с карбонилом (схема 1, реакция 3), приводящая к образованию озонида и сохранению физической целостности цепи. Конкуренция этих двух реакций (k_4/k_3) определяет число разрывов цепей и эффективность релаксации напряжений.

Важную роль клеточного эффекта в реакциях озонирования подтверждают результаты исследования состава продуктов реакции озона с несимметричными низкомолекулярными олефинами. Например, соотношение нормальных

и перекрестных озонидов $0.5 : 0.25 : 0.25 = A : B : B$ в продуктах реакции озона с алкенами указывает на то, что примерно половина фрагментов успевает рекомбинировать в клетке [26, 27].

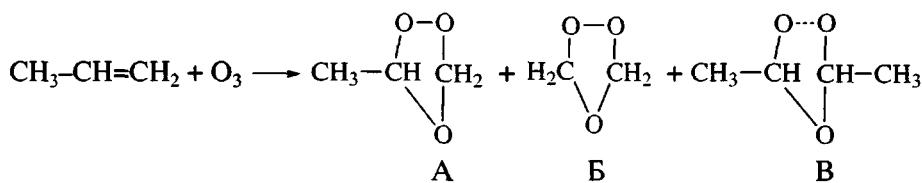


Схема 2

Муравьиная и пропионовая кислоты, формальдегид и пропионовый альдегид, присутствующие в реакционной смеси, образуются в результате выхода фрагментов из клетки и последующей изомеризации карбонилоксида.

Действие озона на растворы полимеров

Влияние молекулярной динамики макромолекул на клеточный эффект и общий результат реакции присоединения озона к связям $\text{C}=\text{C}$ виден уже из результатов сопоставления приведенного выше состава продуктов реакции озона с пропиленом и данных по изменению ММ растворов полибутилдиена в CCl_4 в ходе их реакции с озоном (рис. 3). Видно, что в отсутствие озона ММ полибутилдиена остается постоянной в течение всего опыта. Действие озона на раствор сопровождается снижением ММ. Скорость деструкции возрастает с увеличением концентрации озона в системе. По сравнению с низкомолекулярными аналогами эффекты клетки гораздо заметнее. Во-первых, резко уменьшился выход фрагментов в

объем из-за малой подвижности присоединенных к фрагментам отрезков цепей. Во-вторых, по той же причине практически прекращается образование перекрестных озонидов. Реакции изомеризации концевых карбонилоксидов, вышедших из клетки, протекают с высокой вероятностью, и число распадов цепи на акт реакции характеризует величину клеточного эффекта. Обработка данных рис. 3 показала, что выход из клетки мал (~ 5 против $40\text{--}50\%$ у низкомолекулярных аналогов [16]) и увеличивается по мере роста сегментальной подвижности макромолекул.

При низких концентрациях озона (рис. 3, кривые 1 и 2) M_t/M_0 изменяется во времени по линейному закону. Это свидетельствует о независимости отдельных реакционных актов от предыдущих и последующих и означает, что все карбонилоксиды, вышедшие из клетки, изомеризуются, не успев встретить карбонильный фрагмент, образовавшийся в параллельных актах. В ином случае по мере накопления цепей с активными концевыми группами темп деструкции замедлялся бы с глубиной реакции, что и наблюдается при увеличении концентрации озона в системе (рис. 3, кривые 3 и 4) и глубины превращения.

Сопоставляя данные рис. 3 и 2, нетрудно прийти к выводу, что в обоих случаях физико-химическая природа процессов одинакова и они описываются общими закономерностями. Как и деструкция макромолекул, релаксация напряжения пропорциональна времени реакции и концентрации озона. Новый эффект, который проявляется на вулканизате — зависимость скорости релаксации от степени удлинения образца, имеет достаточно простое объяснение: деформированные растяжением цепи вытягивают из клетки фрагменты, образовавшиеся при разрыве связи $\text{C}=\text{C}$ озоном, со скоростями молекулярных движений,

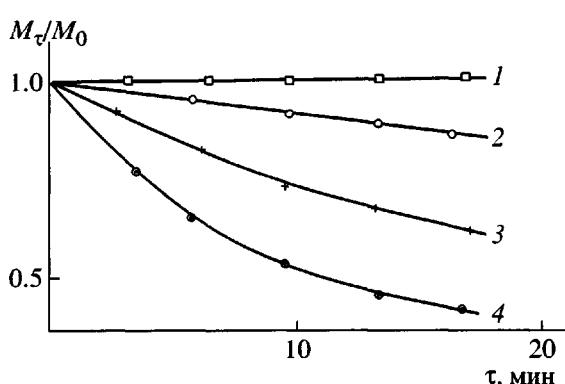


Рис. 3. Зависимость M_t/M_0 для растворов полибутилдиена в CCl_4 (5,2 г/л) от времени озонирования t при $[O_3] \times 10^5 = 0$ (1), 1.0 (2), 2.15 (3) и 5.8 моль/л (4).

которые вполне сопоставимы, а, возможно, и пре-
восходят скорость ассоциации карбонилоксида с

карбонилом. Более наглядно это представлено на
схеме

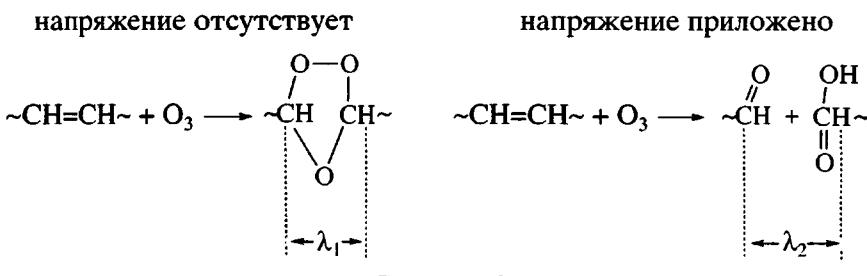


Схема 3

Поскольку $\lambda_2 > \lambda_1$, в растянутом образце концы фрагментов теряют способность к непосредственному контакту и восстановлению физической целостности цепи. Степень растяжения образца позволяет регулировать долю вышедших из клетки частиц в широких пределах. Эффект запределивания функции $d\Delta_p/dO_3 = f(\varepsilon)$ связан, по-видимому, со 100%-ным выходом фрагментов из клетки в акте реакции.

Изменение химической природы мономерных звеньев макромолекул существенно влияет на число разрывов цепи при равных количествах поглощенного озона. На рис. 4 приведены результаты исследования зависимости скорости релаксации напряжения в образцах вулканизатов различного строения от продолжительности действия озона. Видно, что строение мономерного звена очень сильно влияет на число разрывов цепи и соответственно на скорость релаксации, которая для крайних членов ряда различается более чем на два порядка. Сказанное хорошо согласуется с известными фактами о значительно более высокой озностойкости изделий из ПХП по сравнению с полизопреном. В стандартных условиях до появления первых трещин на образцах из СКИ-3 проходит обычно $\sim 25\text{--}30$ ч, в то время как для ПХП трещины не отмечены и после 2000 ч экспозиции [21].

Прямые измерения характеристик молекулярной подвижности

Столь заметное участие молекулярных движений в химических и физических процессах, происходящих в образцах при их взаимодействии с озоном, требует оценки изменения молекулярной динамики в исследованных образцах. Для этого в образцы вводили молекулярный зонд — 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксил и исследовали изменения его динамических характеристик по спе-

ктрам ЭПР. Времена корреляции (период оборота молекулы вокруг выбранной оси) расположились в последовательности ПХП — 3.3 нс, БК — 1.7 нс, СКС-30 — 1.4 нс, СКИ-3 — 0.56 нс, которая хорошо согласуется со сказанным выше. Меньший интервал изменений времен корреляции по сравнению с интервалом изменений релаксации напряжений или иных характеристик процесса можно объяснить тем, что фрагменты, образовавшиеся при распаде первичного озонида (схема 1, реакция 2), для последующего соединения должны вначале повернуться на 180° и только после поворота они смогут прореагировать. При этом молекулярная подвижность влияет на результат наблюдения в двух стадиях процесса — на стадии вращения и на стадии реакции, тогда как при оценке времен корреляции — только на первой.

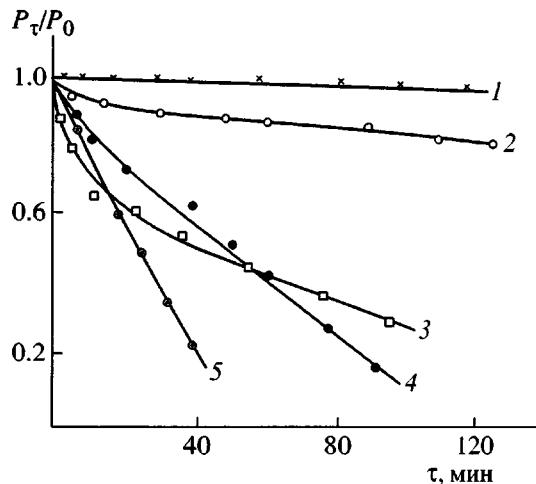


Рис. 4. Зависимость спада относительного усиления (P_t/P_0) от продолжительности действия озона (t) для ПХП (1), БК (2), НК (3), СКИ-3 (4) и СКС-30АРКП (5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.
2. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982.
3. Цой Б., Карташев Э.М., Шевелев В.В. Прочность и разрушение полимерных пленок и волокон. М.: Химия, 1999.
4. Грива А.П., Денисов Е.Т. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219. № 4. С. 640.
5. Пудов В.С., Ясина Л.Л., Бучаченко А.Л. // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. № 6. С. 1164.
6. Денисов Е.Т., Грива А.П. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 10. С. 2417.
7. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. С. 138.
8. Якимченко О.Е., Лебедев Я.С. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 6. С. 1018.
9. Разумовский С.Д. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 12. С. 2344.
10. Разумовский С.Д., Подмастерьев В.В., Заиков Г.Е. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 5. С. 1173.
11. Зуев Ю.С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М.: Химия, 1972. С. 67.
12. Razumovskii S.D., Zaikov G.E. // Developments in Polymer Stabilization / Ed. by Scott G. Oxford; Toronto; Sydney: Appl. Sci. Publ., 1983, Ch. 6. P. 239.
13. Razumovskii S.D., Zaikov G.E. // Degradation and Stabilization of Polymers. A Series of Comprehensive Reviews / Ed. by Jellinek H.H., Kachi H., New York: Elsevier, 1989. V. 2. Ch. 5. 318.
14. Бартенев Г.М., Зуев Ю.С. Прочность и разрушение высокоэластичных материалов. М.: Химия, 1964. С. 460.
15. Razumovskii S.D., Podmasterjev V.V., Zaikov G.E. // Polym. Degrad. Stab. 1988. V. 20. № 1. P. 37.
16. Разумовский С.Д., Подмастерьев В.В. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 321. № 4. С. 769.
17. Достижения науки и технологий в области резины: Сб. статей / Под ред. Зуева Ю.С. М.: Химия, 1969. С. 111.
18. Разумовский С.Д., Подмастерьев В.В., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 370.
19. Разумовский С.Д., Аначков М.П., Кефели А.А., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 2. С. 94.
20. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
21. Разумовский С.Д., Подмастерьев В.В., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2095.
22. Razumovskii S.D., Podmasterjev V.V., Zaikov G.E. // Polym. Degrad. Stab. 1986. V. 16. № 4. P. 317.
23. Разумовский С.Д., Подмастерьев В.В., Заиков Г.Е. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 268. № 1. С. 129.
24. Разумовский С.Д. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 12. С. 2344.
25. Тобольский А. Структура и свойства полимеров. М.: Химия, 1964.
26. Разумовский С.Д. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 2. С. 335.
27. Lattimer R.P., Kuczkowski R.L., Gillies W. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 2. P. 348.

The Dynamics of Macromolecules and Its Role in Ozone Degradation of Elastomers

S. D. Razumovskii, V. V. Podmaster'ev, and A. L. Kovarskii

*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—Ozone uptake kinetics, strain relaxation, and spin probe rotation frequencies in crosslinked polydienes of different chemical origins were studied. The important role of molecular dynamics in relative ozone resistance of structurally different elastomers was revealed. It was shown that the difference in ozone resistance of elastomers is due to difference in the rates of escape of ozonide degradation products determined by the molecular mobility of macromolecules, rather than in the rates of ozone addition across C=C bonds.