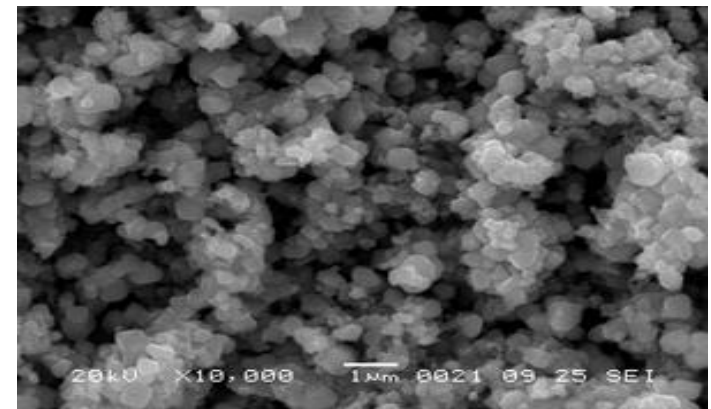


Виды деструкции

- Термоокислительная (антиоксиданты)
- Озонная (антиозонанты)
- Механическая (противоутомители)
- Фотохимическая (светостабилизаторы)
- Радиационная (антирады)
- Химическая деструкция (гидролиз, ацидолиз, алкоголиз, аминолиз)
- Биодеструкция



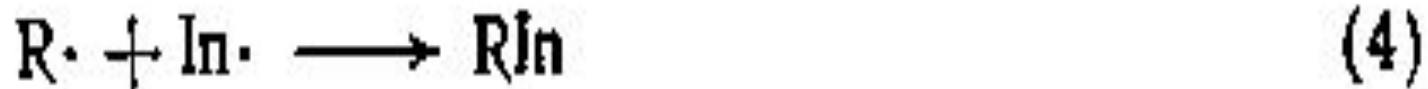
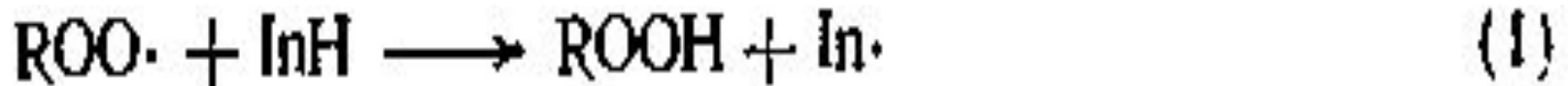
Эти нежелательные явления могут быть устранены путем:

- наиболее рационального выбора состава пластмассы,
- удаления вредных примесей,
- регулирования свойств полимеров на стадии изготовления изделий в результате отжига или ориентации, пластификации или с помощью модифицирующих добавок,
- введения стабилизаторов.

Реакции ингибированного окисления

3

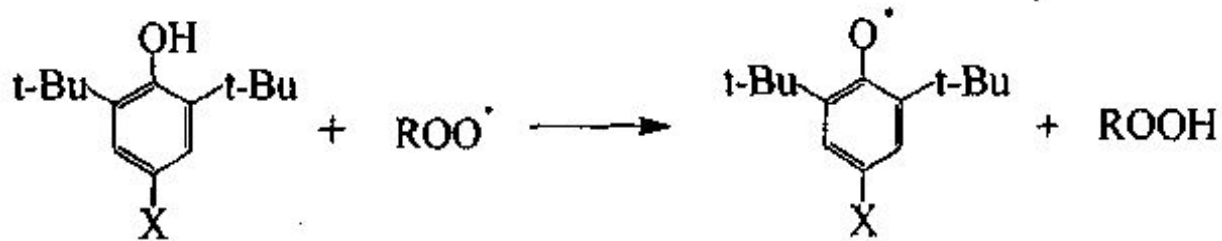
InH – молекула ингибитора



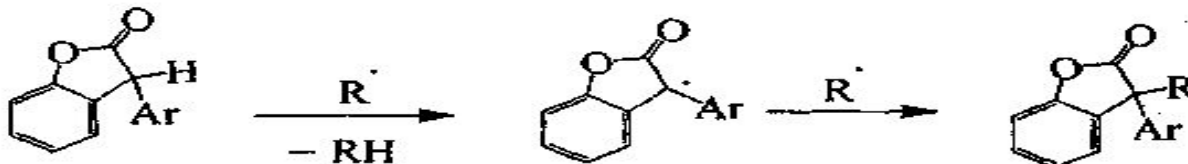
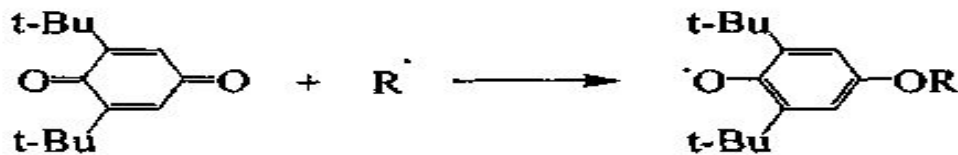
Ароматические амины и пространственно-затрудненные фенолы – важнейшие стабилизаторы I типа

4

Ловушки пероксидных радикалов



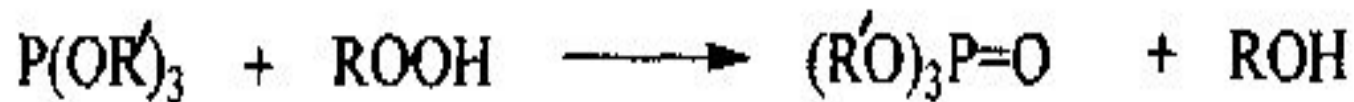
Ловушки алкильных



Антиоксиданты II типа

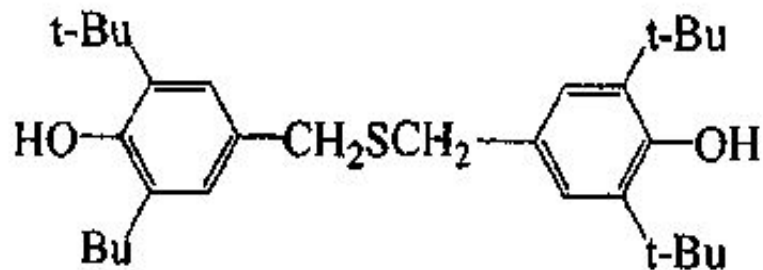
5

Безрадикальные разрушители гидропероксидов

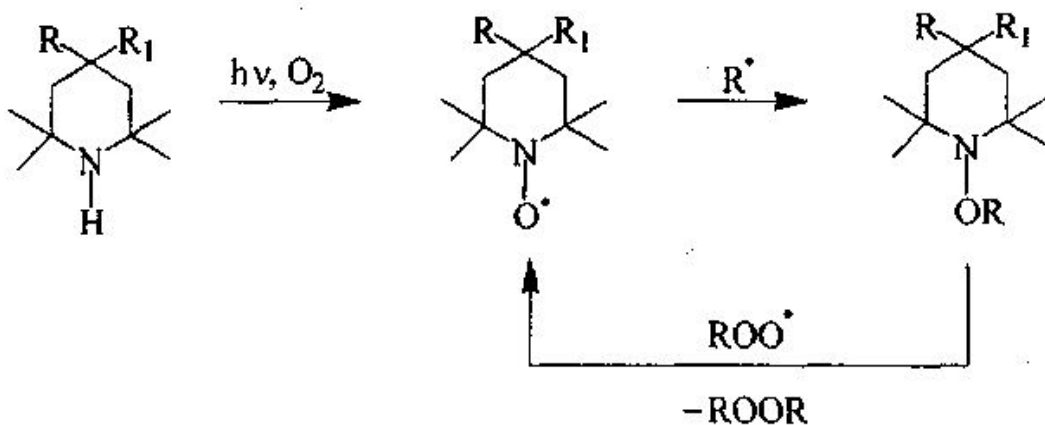


Полифункциональные стабилизаторы

сульфиды пространственно-затрудненных фенолов



пространственно-затрудненные амины (HALS)



Ухудшение механических свойств

СВОЙСТВ

Рис. 1. Зависимость разрывной прочности полиамидного волокна (капрон) от продолжительности нагревания на воздухе при различных температурах:

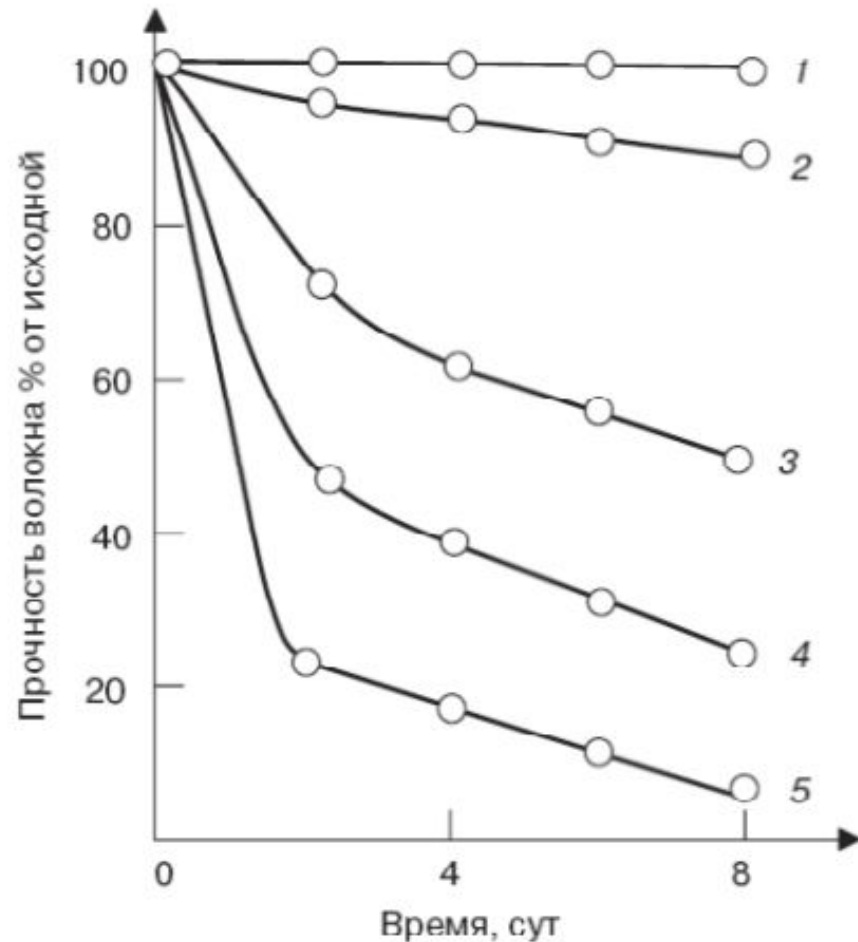
1 — 80 °С;

2 — 100 °С;

3 — 120 °С;

4 — 140 °С;

5 — 160 °С

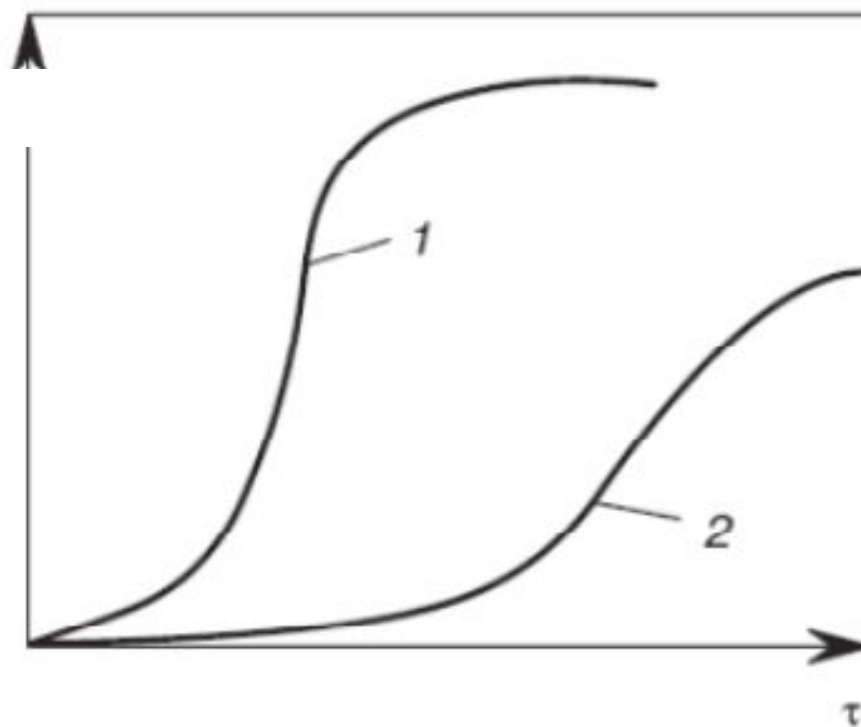


- Термоокислительной деструкцией называют разрушение макромолекул при одновременном воздействии тепла и кислорода.

- Условия, при которых возможно окисление:
 - 1) Во время переработки (расплав полимера)
 - 2) Во время эксплуатации (готовое изделие)

Кинетика окисления

Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода в процессе окисления нестабилизированного (1) и стабилизированного (2) полимеров

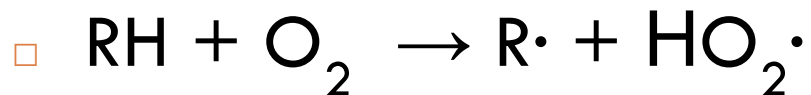


Стадии процесса окисления

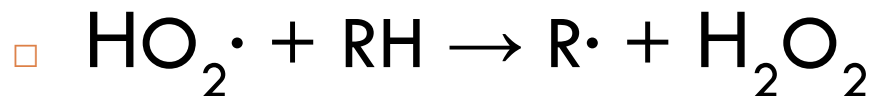
- 1) Инициирование кинетических цепей
- 2) Продолжение кинетической цепи
- 3) Разветвление кинетической цепи
- 4) Обрыв кинетической цепи

Инициирование кинетических цепей

Процесс зарождения кинетических цепей происходит по следующей схеме:



Радикал $HO_2\cdot$ может реагировать с другой макромолекулой, образуя алкильный радикал:



или рекомбинировать с $R\cdot$ -радикалом по реакции:



Продолжение цепи

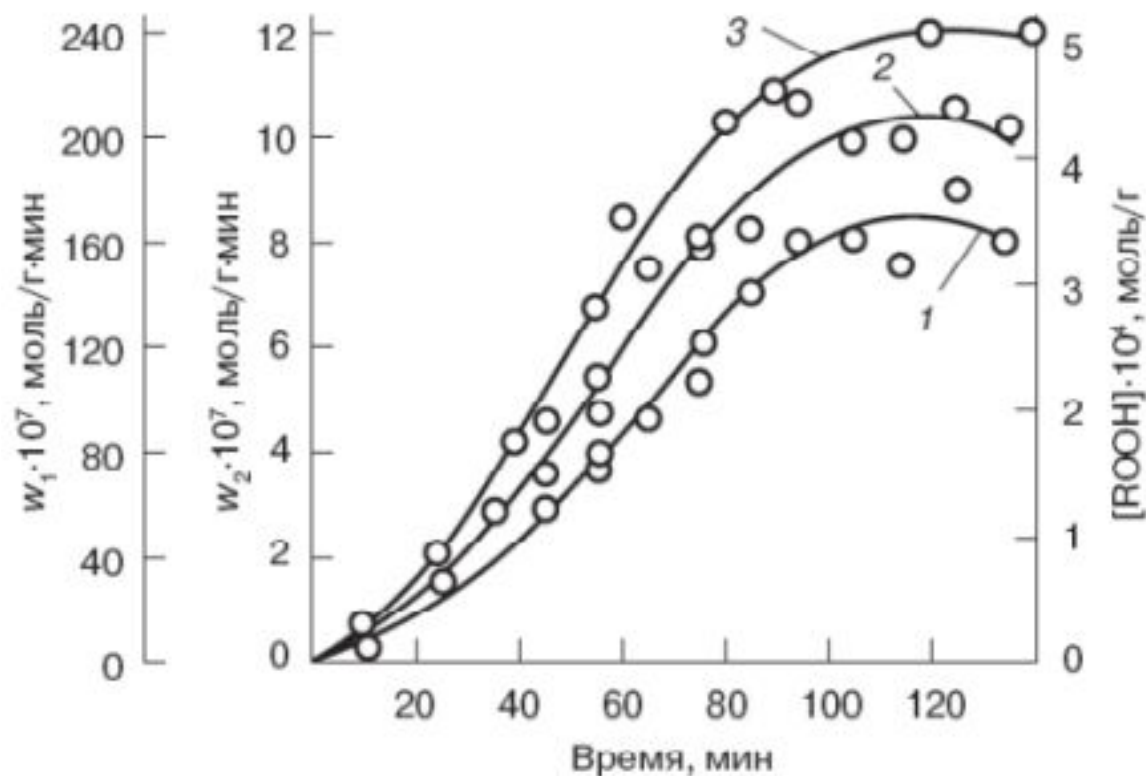
Эта стадия включает в себя чередующиеся реакции:

- 1) $R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2\cdot$
- 2) $RO_2\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$ (возможна внутримолекулярная или межмолекулярная передача цепи)

Скорость окислительной деструкции

Рис. 3. Накопление гидроперекисей в ходе окисления полипропилена при 130 °С и давлении кислорода:

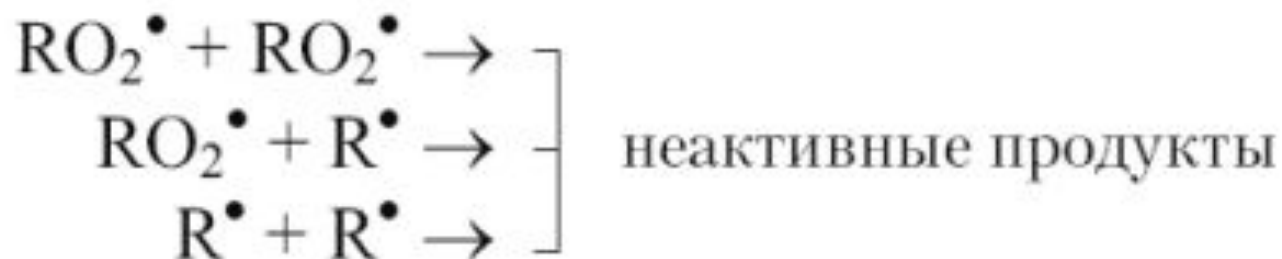
- 1 — 200;
- 2 — 400;
- 3 — 600 мм рт. ст.



Разветвление кинетической цепи

- $\text{ROOH} \rightarrow \text{RO}\cdot + \cdot\text{OH}$ (I)
- $\text{ROOH} + \text{RH} \rightarrow \text{RO}\cdot + \text{H}_2\text{O} + \text{R}\cdot$ (II)
- $\text{ROOH} + \text{ROOH} \rightarrow \text{RO}\cdot + \text{H}_2\text{O} + \text{RO}_2\cdot$ (III)

Обрыв кинетической цепи



Уравнения скорости поглощения кислорода полимеров:

$$W_{\text{O}_2} = k_2 k_6^{-0.5} w_i^{0.5} [\text{RH}] \quad \text{- для квадратичного обрыва цепи}$$

$$W_{\text{O}_2} = k_2 k_6^{-1} w_i [\text{RH}] \quad \text{- для линейного обрыва цепи}$$

Принципы стабилизации полимеров

- В процессе переработки в готовые изделия полимеры подвергаются воздействию высоких температур и значительных сдвиговых усилий. Удалить кислород на стадии переработки полностью практически невозможно или слишком дорого, поэтому на стадии переработки почти всегда протекает термоокислительная деструкция, оказывающая большое влияние на свойства полимера.
- При старении полимеров протекают одновременно два процесса: структурирование и деструкция. При переработке, сопровождающейся деструкцией, показатель текучести расплава полипропилена возрастает, а полиэтилена — уменьшается, что обусловлено образованием сшивок. Увеличение концентрации кислорода приводит к тому, что во всех полимерах основной становится реакция разрыва цепи. Концентрация гидропероксида возрастает с увеличением времени переработки.

Термостабилизаторы

- 1) Акцепторы низкомолекулярных продуктов деструкции (HCl , H_2O , CH_2O и др.)
- 2) Акцепторы свободных радикалов
 - а) Увеличение скорости обрыва кинетических цепей
 - б) Уменьшение скоростей зарождения и разветвления цепей
- 3) Антиоксиданты

Антиоксиданты

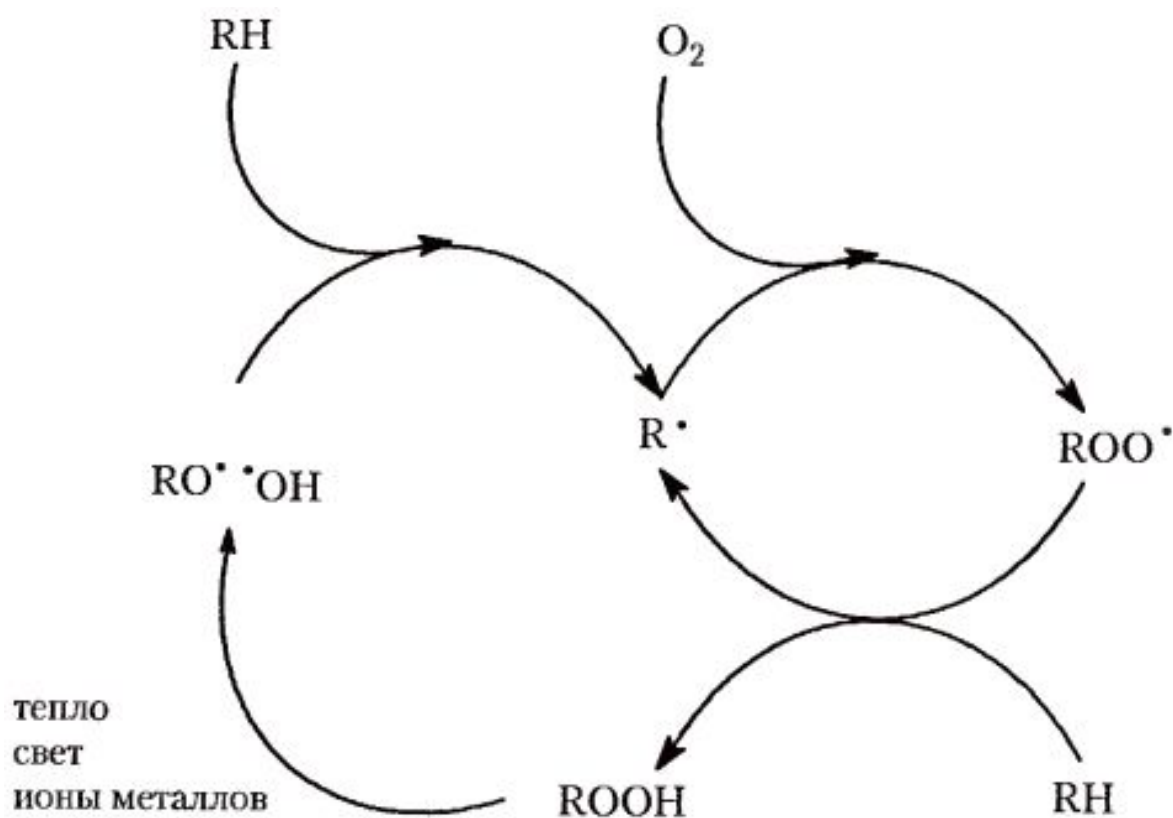


Схема 1. Основные реакции окисления полимера, показанные с помощью смыкающихся циклов, которые разрушают полимер через реакции разрыва связей с участием алкоксирадикалов

Ароматические ингибиторы

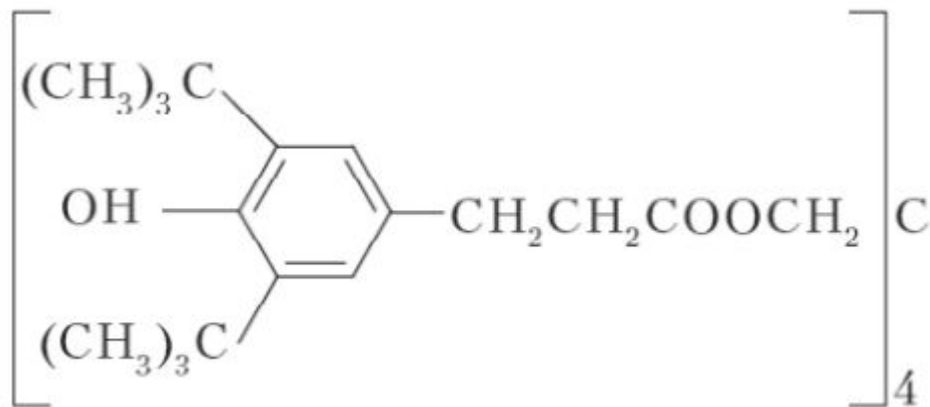
- В качестве ингибиторов можно использовать:
- Фенолы, нафтолы, ароматические амины, аминофенолы, диамины

Принцип

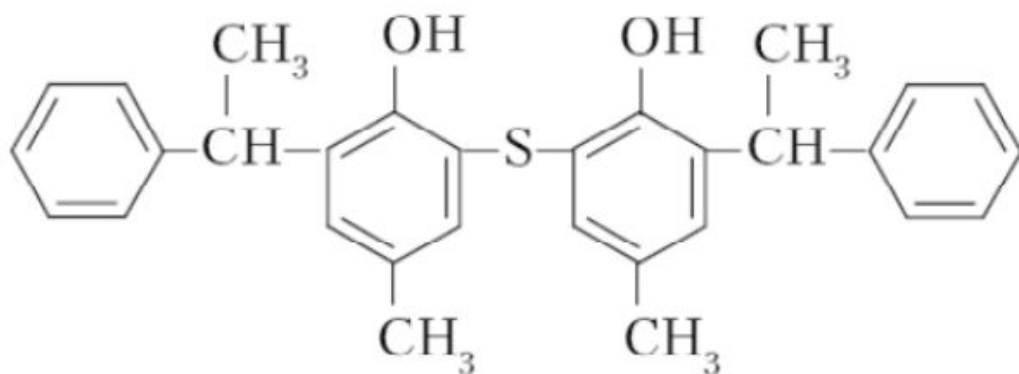
действия:



Примеры ароматических ингибиторов

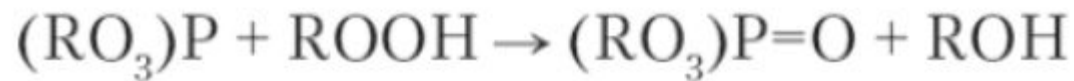
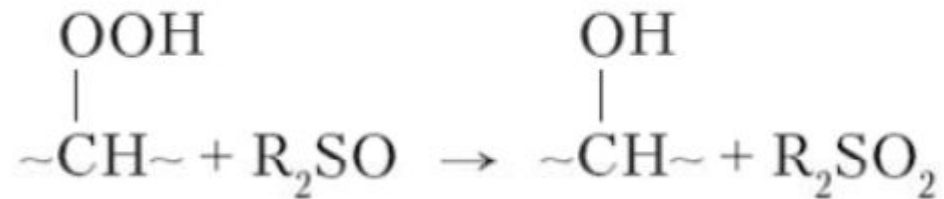
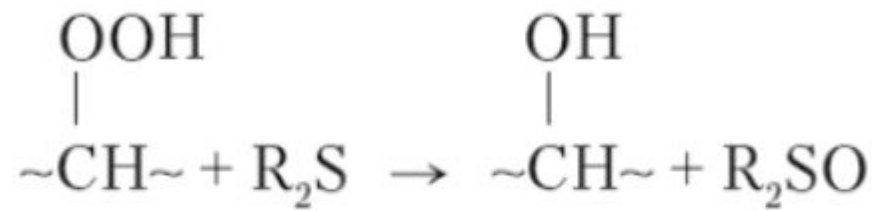


Ирганокс-1010 - эфир
3,5-ди-третбутил-4-
гидроксифенилпропио
новой кислоты и
пентаэритрита

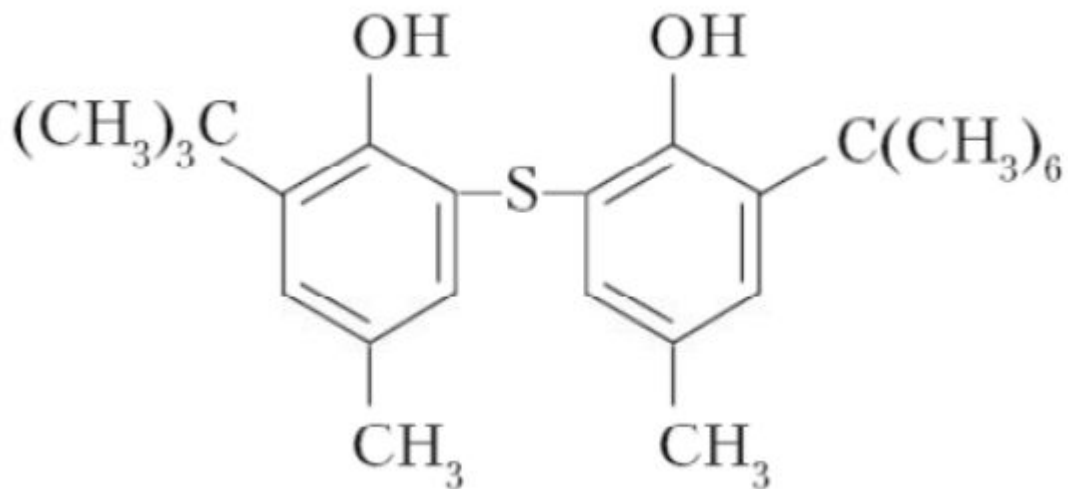


Ирганокс-1076 - 2,6-
ди-трет-бутил-4-
октадецилпропиони
л-фенол

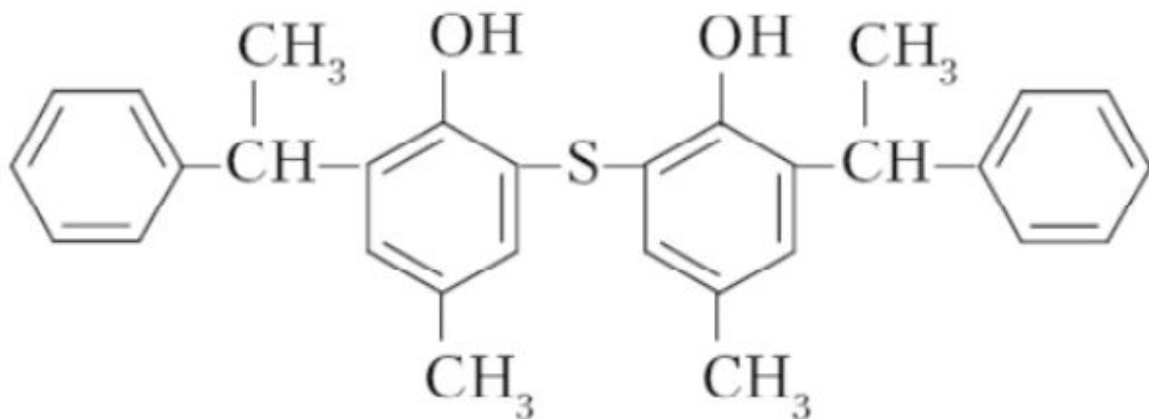
Стабилизаторы, разрушающие инициаторы



Примеры стабилизаторов, разрушающихся инициаторы



Бис-(2-окси-5-метил-3-третбутилфенил)-сульфид



Бис-[2-окси-5-метил-3-α-метилбензил)-фенил]-сульфид

- Эффективность стабилизаторов в полимерах зависит от ряда факторов, таких, как влияние полимера на реакционную способность стабилизатора, совместимость стабилизатора с полимером, химическая и физическая стойкость стабилизатора при воздействии высокой температуры в процессе переработки полимера, диффузия стабилизатора и т. п.

Формулы расхода антиоксиданта и концентрации активных центров n

$$\frac{dn}{dt} = v_u + \varphi n - knx, \quad \text{- концентрация активных центров } n$$

$$-\frac{dx}{dt} = knx \quad \text{- расход антиоксиданта}$$

где v_u — скорость инициирования; φ — фактор автокатализа; x — концентрация антиоксиданта; k — константа скорости реакции антиоксиданта с активными центрами в процессе окисления.

Критическая концентрация антиоксиданта

- Если фактор автокатализа больше kx , окисление ускоряется; если меньше окисление протекает с постоянной малой скоростью. Значение концентрации антиоксиданта, при котором $\varphi - kx = 0$, называют критической концентрацией ($x'_{кр}$), т.е. $x = \varphi/k$.

Поглощение кислорода полимером

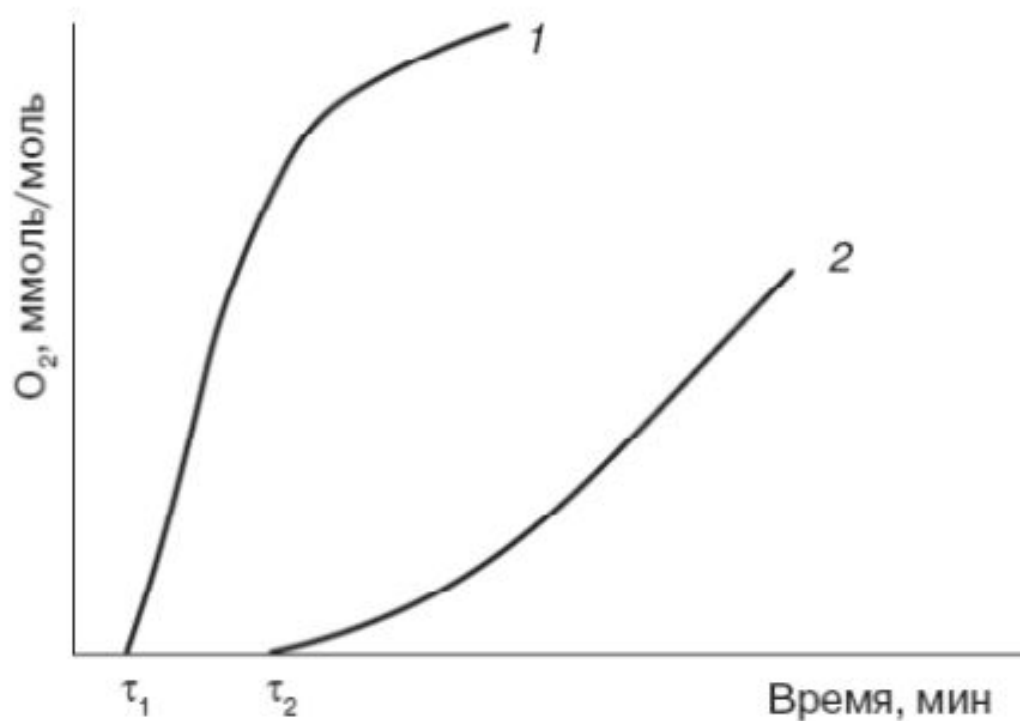


Рис.4. Кинетические кривые окисления полипропилена при 1500°C: 1 — без антиоксиданта; 2 — в присутствии фенил- β -нафтиламина, τ_1 и τ_2 — периоды индукции.

Зависимость периода индукции от концентрации ингибитора

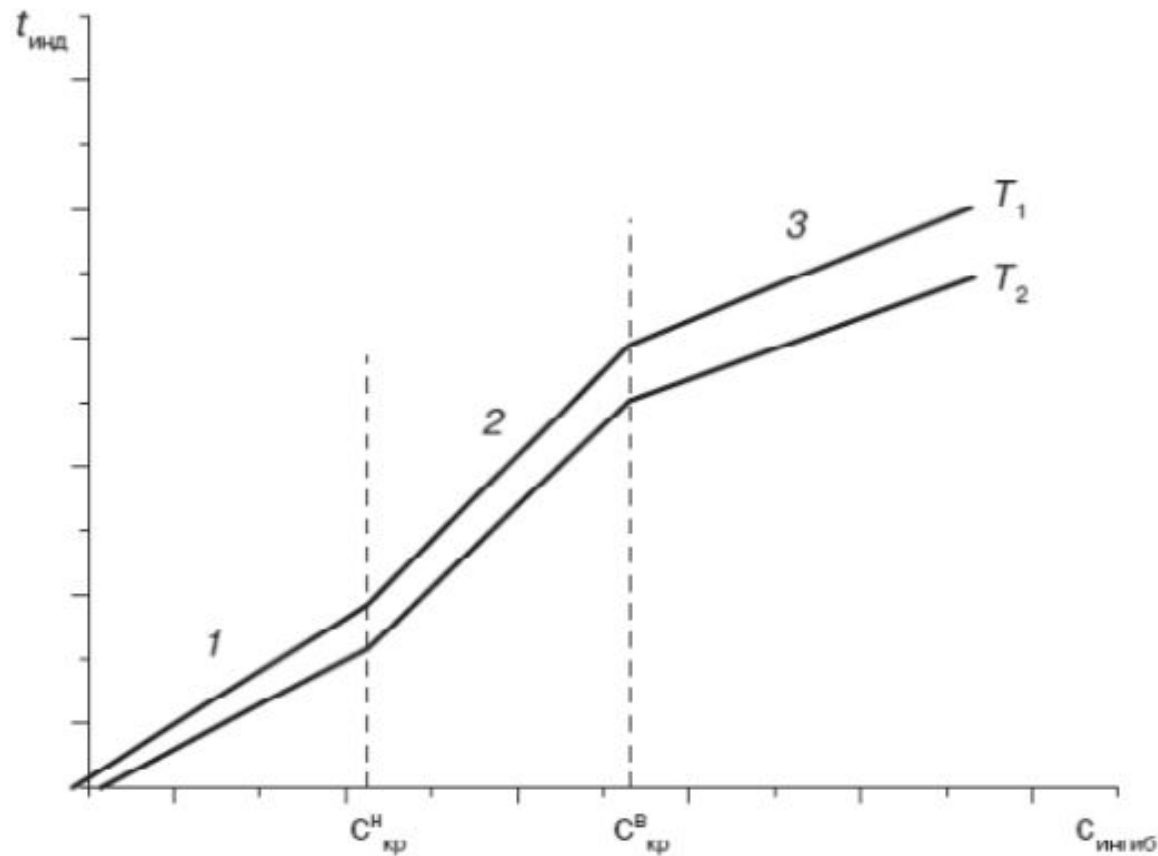


Рис. 5. Зависимость периода индукции от концентрации ингибитора

Синегрические смеси

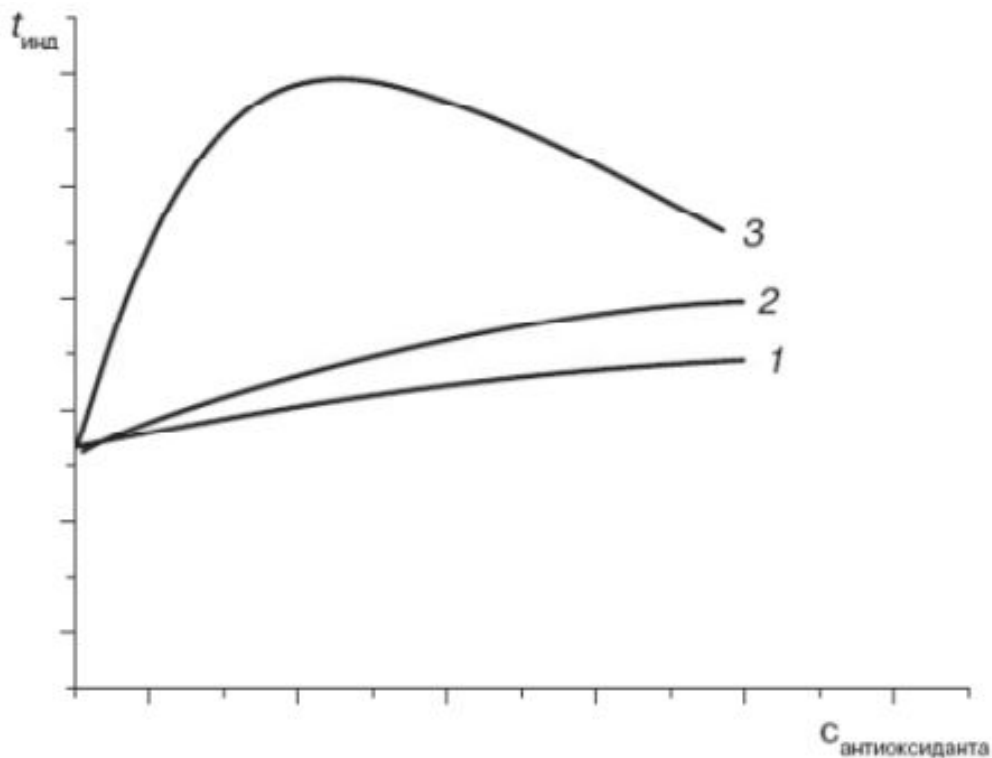


Рис. 6. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от состава и концентрации антиоксиданта: 1 — дилаурилтиодипропионат; 2 — 4,4-метилен-бис-(2,6-трет-бутилфенол); 3 — смесь двух антиоксидантов

Оценка эффективности стабилизаторов

- Устойчивость полимеров к термическому воздействию, или их термостабильность, оценивается обычно по степени изменения свойств при нагреве полимеров.
- Оценка эффективности стабилизаторов оценивается косвенным методом по изменению вязкости. Показатель термостабильности расплава характеризует длительность нахождения полимера выше температуры плавления без изменения его химического состава и, соответственно, свойств. Обычно, стойкость к деструкции оценивают по изменению показателя текучести расплава: если значение ПТР меняется в пределах 15%, то считается, что полимер в течение этого времени термостабилен.