

## **Деструкция полимеров.**

В определенных условиях энергия активации некоторых процессов в полимерах соизмерима с прочностью полимерных цепей. Эти связи могут быть разрушены. Такие процессы называются *деструкцией*.

### ***Физические факторы:***

- 1) Свет,
- 2) Тепло.
- 3) Радиационные воздействия.
- 4) Механические напряжения.

### ***Химические факторы.***

- 1) Воздействие кислорода.
- 2) Воздействие воды.
- 3) Агрессивные среды.

### **Виды деструкции.**

1. Термическая деструкция.
2. Термоокислительная деструкция.
3. Механохимическая деструкция.
4. Фотохимическая, радиационная деструкция.

Деструкция может протекать на разных стадиях:

1. При синтезе – гидролиз, алкоголиз, ацетолиз.
2. При переработке.
3. При эксплуатации. При эксплуатации деструкция может проходить под действием всех факторов. Старение – изменение свойств полимеров под влиянием условий эксплуатации.

Основная опасность – разрыв молекулярных цепей и снижение молекулярной массы.

Различают два типа процессов, развивающихся при старении полимеров – **деструкцию и структурирование.**

**Деструкция** (деградация) в химии низкомолекулярных соединений означает разрушение молекул с образованием осколков более простой структуры

**Структурирование** (сшивание) означает образование более сложных структур и часто сопровождается деструкцией.

По Грасси процессы деструкции подразделяются на две группы: индуцированные физическими агентами; индуцированные химическими агентами.

В свою очередь реакции каждой группы делятся на приводящие и не приводящие к разрыву цепи.

По механизму разрушения деструктивные реакции полимера классифицируют следующим образом:

- Деструкция по закону случая, или статистическая, при которой образуются осколки макромолекул, обычно намного больших, чем мономерное звено;
- Деструкция по механизму деполимеризации, при которой происходит последовательный отрыв мономерных звеньев от конца активной полимерной цепи.

Деструктивные процессы, не приводящие к разрыву цепи, аналогичны реакциям полимераналогичного превращения, при которых изменяется химический состав макромолекул при неизменности их длины. Эти реакции связаны с отщеплением фрагментов, обрамляющих атомы основной цепи, изомеризацией цепи и т.д.

Наиболее часто процессы старения классифицируют по природе индуцирующего агента и характеру его воздействия на макромолекулу. Почти во всех видах старения принимает участие кислород, т.е. происходит окислительная деструкция полимера, которая в каждом конкретном случае отличается по величине энергии активации.

Термопласты представляют собой материалы, которые при эксплуатации находятся в стеклообразном или кристаллическом состоянии, а в период формования изделий – в вязкотекучем состоянии. Они особенно подвержены термическому, термоокислительному и световому старению.

***Классификация процессов старения полимеров.***

| <b>Вид старения</b>                       | <b>Активатор</b>             | <b>Сопутствующий агент</b> |
|-------------------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| Тепловое                                  | Теплота                      | -                          |
| Термоокислительное                        | Теплота                      | Кислород                   |
| Световое                                  | Свет                         | Кислород                   |
| Активированное<br>металлами<br>отравление | Металл                       | Кислород                   |
| Утомление                                 | Механическое<br>воздействие  | Кислород<br>деформация     |
| Атмосферное                               | Озон                         | Растяжение                 |
| Радиационное                              | Излучение высокой<br>энергии | Кислород                   |

## *Особенности физико-химических процессов в твердых полимерах.*

Наиболее важные следствия структурно-физической микронеоднородности полимеров следующие.

- 1) Микронеоднородность приводит к неравномерному распределению добавок и реагентов в полимерной системе. Так, низкомолекулярные вещества (кислород, продукты окисления, ингибиторы, пластификаторы, красители и т.д.) сосредотачиваются в разрыхленных (аморфных) областях полимера, там же локализуются наиболее реакционноспособные элементы макромолекул (окисленные группы, разветвления, ненасыщенные связи и др.) Локальные концентрации реагентов могут существенно отличаться от средних, и, следовательно, локальные скорости химических реакций должны отличаться от средних.
- 2) Структурная неоднородность приводит к широкому набору пространственно распределенных в полимере областей с различными частотами молекулярных движений. Поэтому элементарные реакции в твердых полимерах описываются большим набором кинетических констант и энергий активации. Структурная неоднородность полимера порождает структурно-кинетическую.
- 3) Структурно-кинетическая неоднородность полимера и локализация реагентов приводят к пространственной локализации физических процессов (сорбции, диффузии, растворения) и химических реакций в некоторых областях полимера – своеобразных «микрореакторах».

Кинетика радикальных реакций в твердых полимерах связана с химической природой, физической структурой и морфологией полимера. Для реакций в твердых полимерах характерны:

- 1) связь кинетики радикальных реакций с молекулярной динамикой;
- 2) неравномерное распределение реагентов, макрорадикалов, продуктов окисления, их локализация в отдельных зонах, в результате чего локальные концентрации реагентов превышают средние значения;
- 3) влияние конформации и конфигурации макроцепи на механизм и скорость реакций;
- 4) влияние на реакционную способность функциональных групп макромолекул, их локального окружения.

Существует несколько моделей, связывающих кинетику реакций со структурно-релаксационными характеристиками полимера.

### ***1. Модель структурно-ориентационного соответствия .***

Данная модель включает в себя три разновидности, имеющие общую физическую основу: модель - “сфера с черным пятном”, модель жесткой клетки, модель ступенчатой ориентации. Суть данной модели в том, что для осуществления химической реакции необходимо строго определенное расположение и ориентация реагирующих частиц, наиболее выгодное предстартовое расположение реагентов, близкое к конфигурации активированного комплекса.

### ***2. Модель запаздывающей перегибридизации .***

Сущность данной модели в том, что происходит запаздывание акта перегибридизации реакционного центра относительно акта химической реакции из-за замедленности процессов структурной релаксации в полимерах, в результате чего за время реакционного акта не успевает реализоваться активированный комплекс энергетически выгодной конфигурации, и процесс идет по более высокому профилю поверхности потенциальной энергии. Данная модель предсказывает различия в реакционной способности основных цепей и боковых групп молекул, а также отсутствие влияния молекулярной динамики на скорость реакций, не сопровождающихся перегибридизацией атомов основной цепи полимера

### 3. Зонная модель .

Данная модель учитывает неэквивалентность структурных элементов полимера, неэквивалентность его молекулярно-динамических характеристик, приводящих к узкой локализации процессов в определенных зонах. Модель рассматривает аморфную фазу аморфно-кристаллического полимера, как неоднородную среду, содержащую дефектные зоны с нарушением регулярности ближнего порядка - микрореакторы, в которых реакционная способность полимера повышена, поэтому только в данных зонах сегменты макромолекул способны принять оптимальную или близкую к оптимальной конфигурацию активированного комплекса, применительно к реакции типа  $X + RH \rightarrow R\cdot + XH$ . Тогда кинетика реакций будет зависеть от природы зон, количества вещества  $[RH]$  в отдельной зоне и числа зон.

Согласно модели, в полимере кроме обычного *“клеточного эффекта”*, связанного с повышенной вероятностью рекомбинации первичных радикалов, образующихся из молекулы инициатора, существует *“эффект гиперклетки”*, т.е. высокая вероятность рекомбинации радикалов, вышедших из первичной клетки, но длительное время находящихся в объеме дефекта. Вероятность выхода из клетки и *“гиперклетки”*, по-видимому, может определяться молекулярной динамикой полимера.

Зонная модель позволяет объяснить закономерности растворения низкомолекулярных веществ в полимере, особенности кинетики радикально-цепных реакций окисления самого полимера и кинетики реакций с участием низкомолекулярных веществ, растворенных в полимере .

В последние годы разработана структурно-кинетическая реакционная модель окисления аморфной полимерной матрицы, являющейся одной из разновидностей зонной модели.

В основу моделирования положена мицеллярно-губчатая модель надмолекулярной структуры, в которой учитывается характер функционирования неоднородных зон, различающихся по размерам и флуктуационной динамике слагающих эти зоны микропор. Метод структурно-кинетического моделирования позволяет обнаружить такие важные режимы цепных реакций, как гетерогенно-гетерофазный и гетерогенно-гомофазный, и уточнить представление о скрыторадикальном (“внутриклеточном”) процессе.

**Устойчивость полимеров к действию деструктирующих факторов.**

| <b>Полимер</b>                  | <b>Влияние тепла</b>                                                                                                                                                                 | <b>Влияние света и погоды.</b>                                                                                                                             |
|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Полиэтилен                      | При 100 <sup>0</sup> С начинается тепловое старение                                                                                                                                  | В отсутствие стабилизаторов при действии ультрафиолетовых лучей окисляется. Антиоксиданты или сажа улучшают погодостойкость                                |
| Полипропилен                    | В отсутствие стабилизатора менее стабилен, чем полиэтилен. При нагревании до 280 <sup>0</sup> С начинается термическое разложение полимера.                                          | При экспозиции в течение нескольких месяцев на прямом солнечном свете становится хрупким.                                                                  |
| Полистирол                      | При 250 <sup>0</sup> С разлагается на воздухе; устойчив при этой температуре в атмосфере инертного газа.                                                                             | При продолжительном воздействии солнечного света наблюдается слабое пожелтение.                                                                            |
| Поливинилхлорид                 | Тепловое старение начинается при 100 <sup>0</sup> С. При 150 <sup>0</sup> С разлагается на воздухе с отщеплением HCl. Не пригоден для длительной работы при повышенных температурах. | Непластифицированный продукт обладает относительной устойчивостью к действию солнечного света. Однако при длительном освещении может произойти потемнение. |
| Фенолоформальдегидные смолы     | При 120 <sup>0</sup> С начинается тепловое старение отвержденных смол. Для термостабильных марок допускается нагревание до 200 <sup>0</sup> С.                                       |                                                                                                                                                            |
| Мочевинно-формальдегидные смолы | При 100 <sup>0</sup> С наблюдается некоторое изменение свойств. Изделия из этих смол начинают разрушаться при 140-150 <sup>0</sup> С.                                                |                                                                                                                                                            |

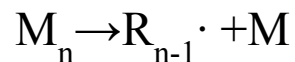
## ***ТЕРМИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ В ОТСУТСТВИЕ КИСЛОРОДА***

Термодеструкция происходит как цепной радикальный неразветвленный процесс, в которой стадия инициирования является распад макромолекул с образованием радикалов.

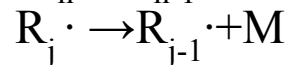
Схема термодеструкции-деполимеризации:

Инициирование по закону случая  $M_n \rightarrow R_j \cdot + R_{n-j} \cdot$

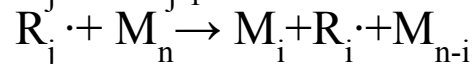
Инициирование на  
концевых группах



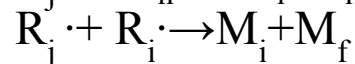
Развитие цепи



Передача цепи

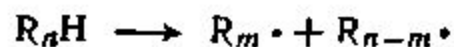


Обрыв цепи

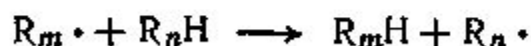


Предлагается следующая схема термической деструкции полиэтилена.

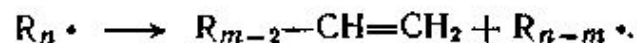
Случайный разрыв цепи приводит к образованию двух радикалов:



Цепь развивается путем переноса водорода



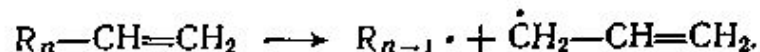
и  $\beta$ -расщепления макрорадикала  $R_n\cdot$  с образованием концевой винильной группы:



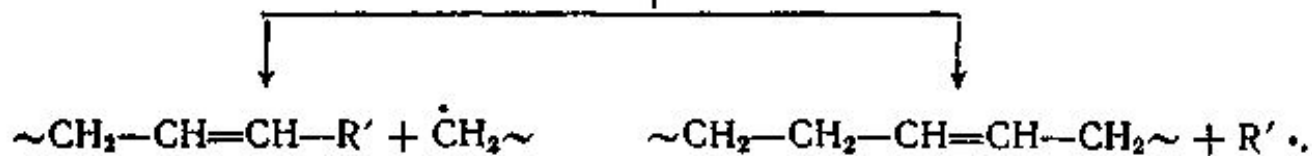
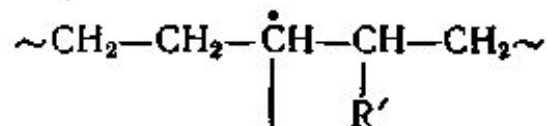
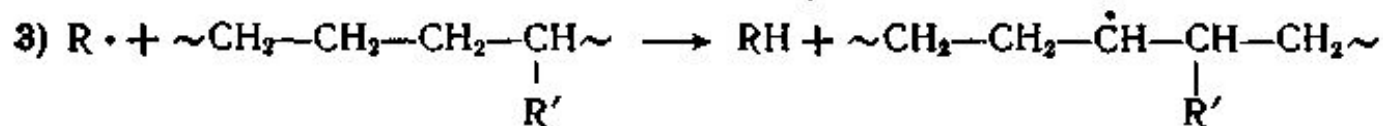
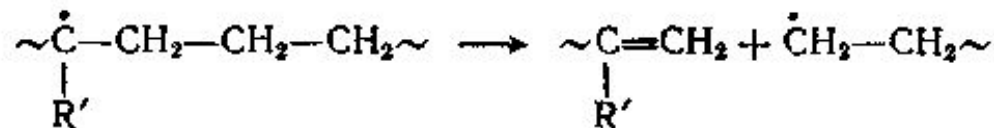
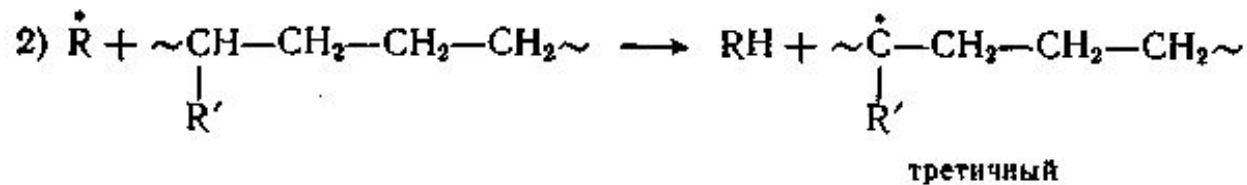
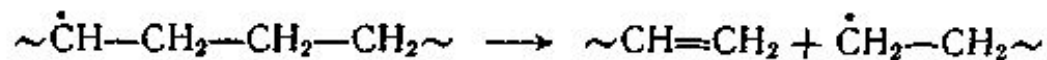
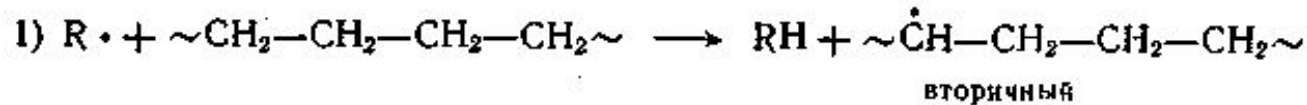
Обрыв цепи, при котором также образуются фрагменты с концевой винильной группой, осуществляется посредством диспропорционирования:



Уменьшение в ходе процесса числа концевых винильных групп (фрагменты  $R_{m-2}-CH=CH_2$ ;  $R_{n-2}-CH=CH_2$ ) связано с их однозначным превращением:



Возникающие при этом низкомолекулярные аллильные радикалы далее могут димеризоваться, циклизироваться и, как алкильные радикалы, вступать в реакцию переноса цепи с образованием пропилена. При высоких температурах возможна также его полимеризация. В целом приведенная схема превращения полиэтилена удовлетворительно описывает наблюдаемые в [123] закономерности изменения характера ненасыщенности продуктов пиролиза и количественные соотношения углеводов во фракции летучих и твердом остатке [128].



Механизм и кинетика процессов термодеструкции изучаются по данным потери массы твердого полимера и появлению летучих продуктов при комнатной температуре.

Термодеструкция определяется прочностью химических связей в макромолекулах и облегчается действием на полимеры света, кислорода и присутствием в них различных примесей. Разрыв химической связи наступает, когда на ней локализуется тепловая энергия в количестве, превосходящем ее прочность, и в условиях, способствующих протеканию свободнорадикальных процессов: невысоком клеточном эффекте и малом межмолекулярном взаимодействии, не затрудняющем перемещение сегментов макромолекул, а значит, свободно валентности. Эффект клетки состоит в первичной рекомбинации образующихся макрорадикалов из-за их пространственной неразделенности, что уменьшает выход свободнорадикальных продуктов в объем полимера.

Энергия диссоциации химических связей при 25<sup>0</sup>С.

| Связь                                                                                         | Энергия диссоциации, кДж/моль |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| H-C                                                                                           | 432                           |
| $\begin{array}{c} \downarrow \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$                       | 374                           |
| $\begin{array}{c} \downarrow \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ | 263                           |
| $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}- \\ \rightarrow \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$     | 372                           |
| $\begin{array}{c} \downarrow \\ \text{C}=\text{C} \end{array}$                                | 231                           |
| C=C                                                                                           | 425                           |
| C=O                                                                                           | 727                           |

Из таблицы следует:

- Разрыв цепей у карбоцепных полимеров проходит по С-С связям;
- Более легко распадаются полимеры, имеющие боковые разветвления в макромолекулах. С-С-связи с четвертичным атомом углерода распадаются легче, чем с третичным. Связь С-С, находящаяся в α-положении к двойной связи С=С, всегда ослаблена и легко диссоциирует;
- По легкости к деструкции полимеры винилового ряда составляют последовательность: политетрафторэтилен>полиэтилен>полипропилен>полистирол, которая обусловлена содержанием в цепях третичных атомов углерода;
- Если каждый второй атом углерода в основной цепи является четвертичным, то такие полимеры разрушаются по механизму деполимеризации

Если для оценки термической деструкции применять температуру, при которой скорость разложения достигает 1% масс. в минуту, то наиболее распространенные полимера располагаются в следующем порядке:

ПТФЭ(510<sup>0</sup>С)> ПЭ (400<sup>0</sup>С) >ПС (360<sup>0</sup>С)> ПИБ (340<sup>0</sup>С) >ПММА (330<sup>0</sup>С)  
> ПП (300<sup>0</sup>С) > П $\alpha$ МС(290<sup>0</sup>С) > ПФА(160<sup>0</sup>С)

Кроме химического строения на механизм термодеструкции оказывает влияние теплота полимеризации: чем она выше, тем меньше вероятность деполимеризации; при величине теплоты полимеризации менее, чем 60 кДж/моль разложение идет в основном до мономера.

Теплоты полимеризации и выход мономера при термической деструкции

| Полимер                     | Теплота полимеризации, кДж/моль | Выход мономера при термической деструкции, % |
|-----------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------|
| Полиметилметакрилат         | 54,3                            | До 100                                       |
| Поли- $\alpha$ -метилстирол | 39,7                            | До 100                                       |
| полистирол                  | 71,0                            | Более 40                                     |
| полиэтилен                  | 91,9                            | нет                                          |
| полипропилен                | 71,1                            | Почти нет                                    |
| полиизобутилен              | 66,9                            | До 20                                        |
| полиакрилонитрил            | 71,1                            | Не более 1                                   |

## ***Факторы, влияющие на термостабильность.***

1. Регулярность химического строения, молекулярная масса.  
С увеличением молекулярной массы термостабильность растет, но у разных полимеров по-разному (у полистирола слабо, а у полиметилметакрилата сильно).
2. Физическое состояние (могут существенно различаться).  
Переход в состояние расплава резко ускоряет деструкцию.
3. Температура. Чем ниже температура, тем более стабилен материал.
4. Скорость подъема температуры.
5. Химическое строение полимера, наличие слабых мест.

## **ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЕ СТАРЕНИЕ.**

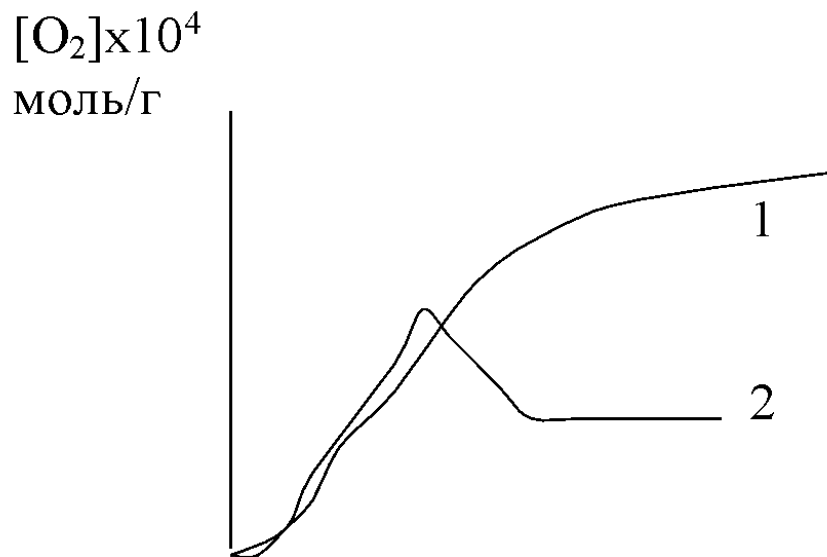
В присутствии кислорода имеют место три типа реакции окисления полимеров:

- *Отдельно протекающие молекулярные реакции;*
- *По цепному механизму;*
- *Продуктов термического распада полимера, причем окисленные продукты катализируют дальнейшее разложение полимера.*

Цепной механизм в настоящее время рассматривается как автоокисление или радикальный цепной процесс с вырожденным разветвлением. Его основные признаки:

- Большой квантовый выход реакций, который дает нижнюю границу длины цепи;
- Сильное действие на реакцию ничтожных следов примесей как тормозящих, так и сильно ее ускоряющих;
- Кинетика реакции характеризуется наличием периода индукции или экспоненциальной зависимостью скорости реакции  $w$  от времени  $t$  ( $w = Ae^{\phi t}$ ).

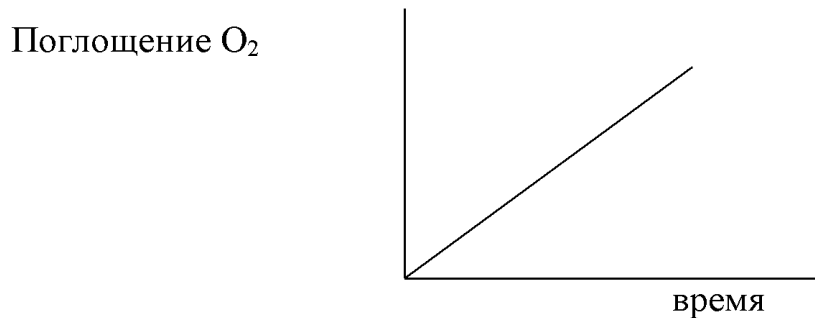
В индукционном периоде кислород попадает в полимер двумя путями: адсорбируясь на поверхности и взаимодействуя с функциональными группами макромолекул. За это время в полимере происходит накопление лабильных пероксидных и гидропероксидных соединений, а видимое превращение субстрата отсутствует. По окончании периода индукции ( $\tau_{\text{инд.}}$ ) скорость окисления полимера резко возрастает и за короткое время может достигнуть больших значений.



Зависимость количества поглощенного кислорода (1) и концентрации гидропероксида (2) от времени окисления изотактического полипропилена.

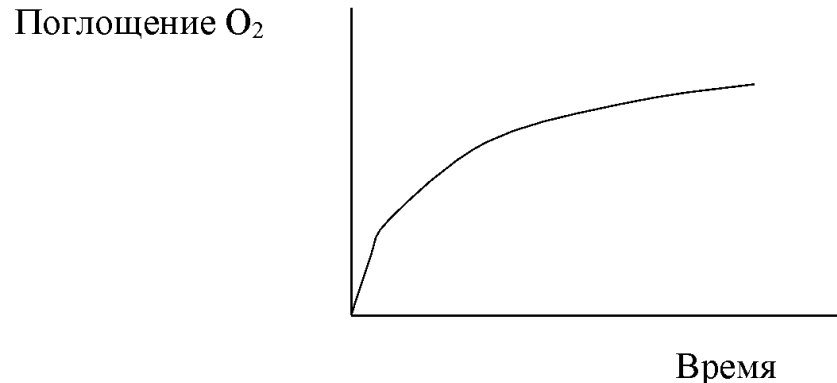
Келлехер дает классификацию процессов окисления по характеру зависимости поглощения кислорода от продолжительности окисления:

- Линейные – поглощение кислорода начинается сразу и происходит с относительно постоянной скоростью;



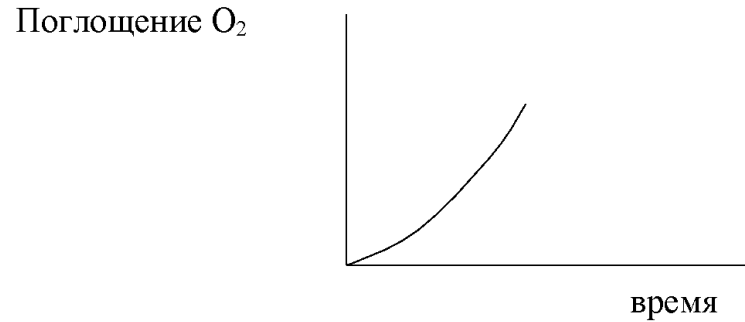
Линейный характер зависимости.

- Автотормозящие - кислород быстро поглощается в начале реакции с постепенным замедлением в последующей стадии;



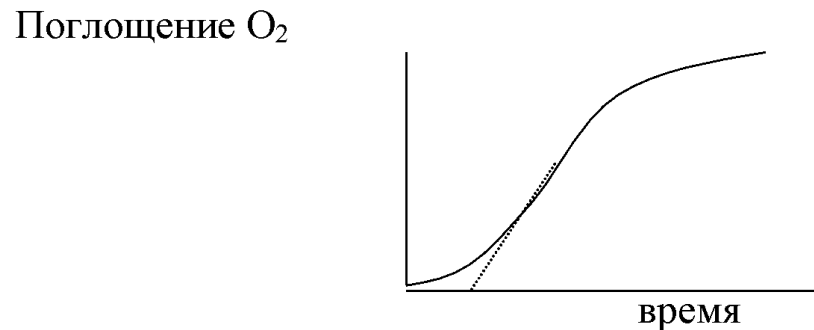
Автотормозящий характер зависимости.

- Автокаталитические – скорость поглощения кислорода возрастает при протекании процесса;



Автокаталитический характер зависимости

- Комбинированные – можно рассматривать одновременно как автокаталитические и автотормозящие.



Комбинированный характер зависимости.

Автоокислительные процессы полимеров обычно представляются в виде следующих элементарных реакций:

- 1) зарождение кинетических цепей;
- 2) продолжение кинетической цепи;
- 3) разветвление кинетической цепи;
- 4) обрыв кинетической цепи.

Роль отдельных стадий окисления изменяется с температурой. Можно условно выделить четыре температурные области, различающиеся механизмом окисления:

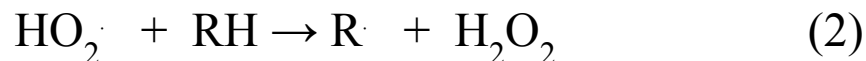
- низкотемпературную, до  $60-80^{\circ}\text{C}$ , для которой характерна высокая стабильность гидропероксидных групп, образующихся в ходе окисления;
- область средних температур от  $60-80$  до  $140-160^{\circ}\text{C}$ , в которой время жизни гидропероксидов измеряется десятками минут или минутами;
- область повышенных температур, в которой время жизни гидропероксидов измеряется секундами (от  $140-160$  до  $200-270^{\circ}\text{C}$ );
- область высоких температур, в которой значительная часть пероксидных радикалов распадается без образования гидропероксидов.

### Зарождение кинетических цепей.

Процесс зарождения кинетических цепей происходит по реакции взаимодействия макромолекул полимера с молекулярным кислородом (следует отметить, что эта реакция мало изучена):



Образующийся при этом радикал  $\text{HO}_2\cdot$  может реагировать с другим мономерным звеном, образуя алкильный радикал по реакции:



или рекомбинировать в клетке с  $\text{R}\cdot$  - радикалом по реакции:



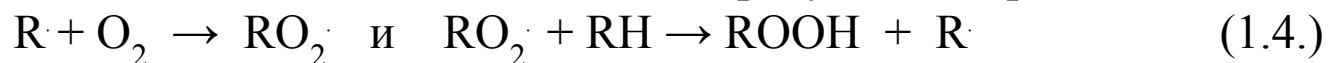
что снижает вероятность выхода радикалов из клетки ( $\sigma$ ). Поэтому выход радикалов в реакции (1) находится в интервале между 0 и 2.

Примеси металлов переменной валентности - остатки катализаторов и инициаторов полимеризации, а также следы пероксида могут служить катализаторами процесса инициирования.

Обычно при рассмотрении кинетики окисления полиолефинов и некоторых других полимеров в отсутствие ингибиторов скоростью зарождения цепи пренебрегают по сравнению со скоростью разветвления.

### *Продолжение кинетической цепи.*

Эта стадия включает в себя чередующиеся реакции:



Первая реакция - присоединение молекулы кислорода к образовавшимся на стадии первичного инициирования алкильным радикалам. При низких температурах эта реакция носит ступенчатый характер, описывается уравнением полихроматической кинетики и протекает в микродиффузионном режиме.

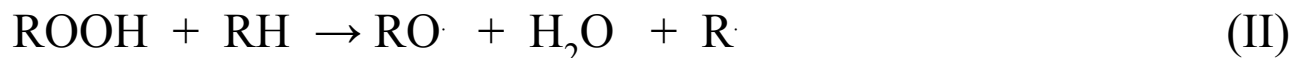
Скорость данной реакции определяется двумя факторами:

- а) молекулярной динамикой;
- б) растворимостью и диффузией кислорода.

Вторая реакция продолжения кинетических цепей - реакция радикального замещения, заключается в отрыве атома водорода перекисным радикалом от одного из ближайших звеньев макроцепи либо собственной, либо соседней - в первом случае будет осуществляться внутримолекулярная, во втором - межмолекулярная передача кинетической цепи.

### **Разветвление кинетической цепи.**

Разветвление кинетических цепей определяется термическим распадом гидропероксида. Существует несколько механизмов этого процесса:



Большое влияние на механизм распада гидропероксида имеет его состав и концентрация.

Состав гидропероксида определяет какой реакцией описывается распад этого вещества. Мономолекулярный распад (I) идет с большой энергией активации (35-40 ккал/моль). Он имеет место при малых концентрациях ГП в субстратах, где нет слабо связанных RH - групп, а также в растворителях, не содержащих слабо связанных атомов водорода. Энергетически более выгодными являются реакции (II) и (III). Тепловой эффект реакции (III) составляет 9 ккал/моль, для реакции (II) меняется в широких пределах в зависимости от энергии RH-связей. Реакция (III) преобладает при больших концентрациях гидропероксида. Так как в полиолефинах  $[\text{ROOH}] \ll [\text{RH}]$ , распад гидропероксида описывается кинетическим уравнением первого порядка. На примере разложения ГП в ПП было установлено, что термический распад ГП происходит в основном по реакции (II) с участием C-H - связи на третичном углеродном атоме макромолекулы

### **Вероятность вырожденного разветвления цепи ( $\delta$ ).**

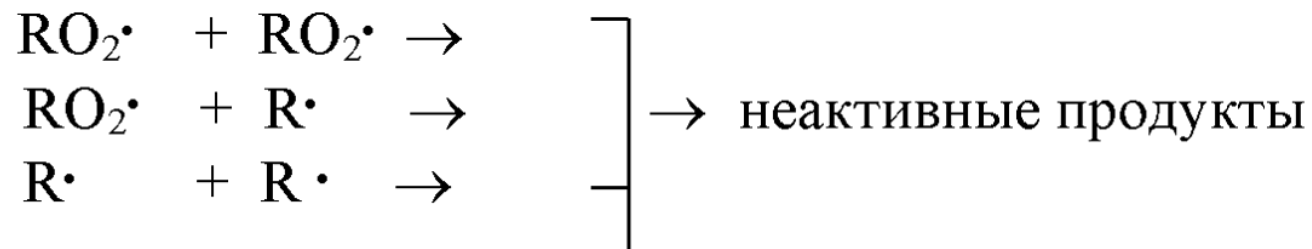
Процесс разветвления кинетических цепей при распаде гидропероксида характеризуется эффективностью выхода радикалов из клетки. Выход радикалов на одну распавшуюся гидропероксидную группу в твердом полимере составляет от доли процента до нескольких процентов.

Вероятность вырожденного разветвления зависит от давления кислорода, возрастая с ростом  $P_{O_2}$ . Чем выше давление кислорода, тем больше его концентрация в полимере, тем больше доля вторичных радикальных пар и выше вероятность вырожденного разветвления.

Вероятность вырожденного разветвления кинетических цепей при распаде гидропероксида зависит также от динамики молекулярных движений. Важное значение имеет природа радикалов (клеточный эффект для  $R\cdot$  - радикалов падает в ряду: первичный, вторичный, третичный).

## Обрыв кинетической цепи.

1. Квадратичный обрыв протекает путем рекомбинации радикалов или их диспропорционирования и описывается кинетическим законом второго порядка по концентрации радикалов, при этом протекают реакции:



В условиях высокого давления кислорода  $[\text{RO}_2\cdot] \gg [\text{R}\cdot]$ , двумя последними реакциями можно пренебречь.

2. Линейный обрыв, скорость которого пропорциональна концентрации радикалов в первой степени.

Известно несколько механизмов линейного обрыва:

- а) изомеризация или распад активного радикала в менее активный;
- б) выход радикала из окисляющегося полимера в газовую фазу;
- в) гибель радикала на примесях катализатора, ингибитора, стенках реакционного сосуда (в жидкой фазе);
- г) захват некоторого количества радикалов структурными элементами, например кристаллитами, лишенными кислорода и стабилизирующими радикал.

При квадратичном обрыве цепи скорость поглощения кислорода полимером описывается уравнением:

$$W_{O_2} = k_2 k_6^{-0.5} w_i^{0.5} [RH] \quad (1.10.)$$

При линейном обрыве кинетических цепей - уравнением:

$$W_{O_2} = k_2 k_6^{-1} w_i [RH] \quad (1.11.)$$

где  $k_2$  и  $k_6$  - константы скорости продолжения и обрыва кинетических цепей соответственно;

$w_i$  — скорость инициирования.

Если в полимере возможно протекание линейного и квадратичного обрывов одновременно, то с ростом концентрации свободных радикалов роль квадратичного обрыва в этом случае растет, а линейного падает.

В настоящее время эта проблема решается в основном методами химической кинетики.

Остановить цепной вырожденно-разветвленный процесс можно либо резким увеличением скорости обрыва кинетических цепей, либо резким уменьшением скоростей зарождения и разветвления цепей путем разрушения инициаторов и разветвляющих продуктов.

## Структурирование полимеров.

Различают два принципиально разных механизма структурирования:

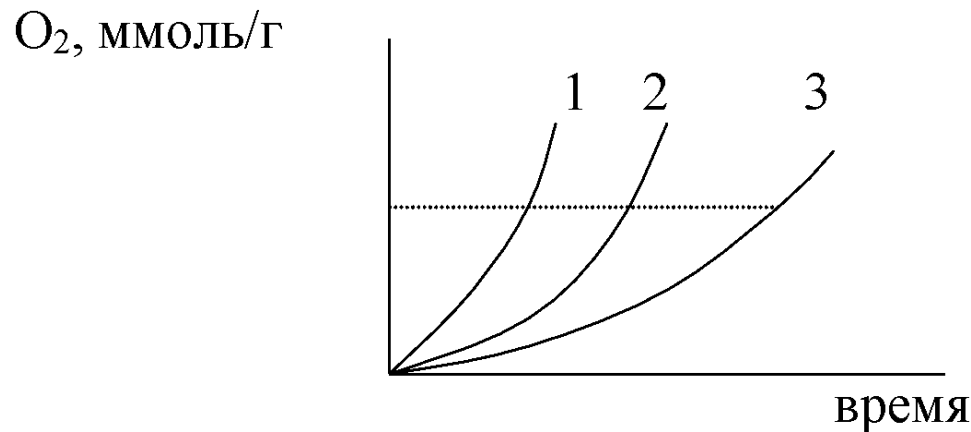
- 1) *гомолитический*, обусловленный взаимодействием микрорадикалов, возникающих под действием радиации и в результате термо- и термоокисления;
- 2) *гетеролитический*, обусловленный взаимодействием макроионов, возникающих, например, под действием оксидов металлов.

Структурирование полимеров в результате рекомбинации свободных радикалов при внутримолекулярной миграции свободной валентности может происходить у полимеров, имеющих в главной цепи у каждого углеродного атома водород (полипропилен, полибутадиен). Структурирование вследствие диффузии сегментов полимерных цепей не зависит от строения макромолекул.

В процесс структурирования вступают наиболее реакционноспособные группы макромолекул: двойные связи,  $\alpha$ -метиленовые и др.

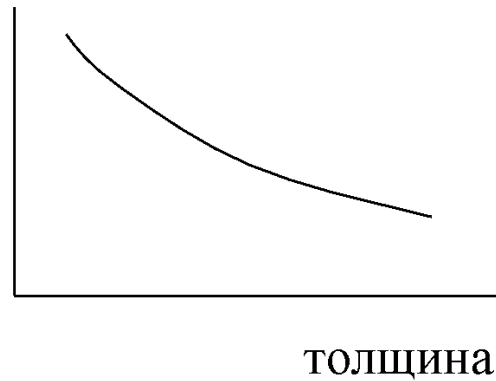
## Защита полимеров от термо- и термоокислительного старения.

**Стабилизация** полимеров – совокупность методов, применяемых с целью повышения устойчивости полимера или полимерного материала к действию различных факторов (тепла, света, кислорода и др.) в условиях переработки, хранения и эксплуатации.



Чем больше толщина образца ( $\delta_1 < \delta_2 < \delta_3$ ), тем дольше процесс насыщения образца кислородом.

Скорость  
поглощения  
кислорода



Тонкие материалы (волокна, пленки) нуждаются в стабилизации. Для толстых пленок окисление идет по поверхностным слоям, а их вклад в свойства материалов незначителен.

Переработка полимеров может производиться под вакуумом или в инертной среде. Но это не решает проблему полностью, т.к. кислород может попасть уже на стадии приготовления. Тогда используют дегазацию.

Другой прием состоит в тщательной **очистке полимеров** от примесей легко окисляющихся веществ, а также от низкомолекулярных соединений, распадающихся с образованием свободных радикалов.

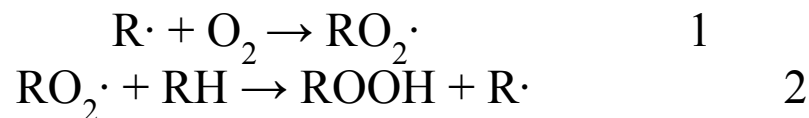
**Структура полимеров** оказывает существенное влияние на их термоокислительную стабильность. Регулярность, степень кристалличности.

В зависимости от механизма действия термостабилизаторы делятся на акцепторы низкомолекулярных продуктов деструкции, акцепторы радикалов и антиоксиданты.

**Акцепторы низкомолекулярных продуктов деструкции** ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$  и др.) применяют при термическом и термоокислительном старении таких полимеров, при нагревании которых задолго до разрыва основной цепи происходит отрыв заместителей, содержащих гетероатомы, которые катализируют дальнейший процесс деструкции. Связывание продуктов деструкции дезактивирует их каталитическое действие и увеличивает стабильность полимера. (ПВХ)

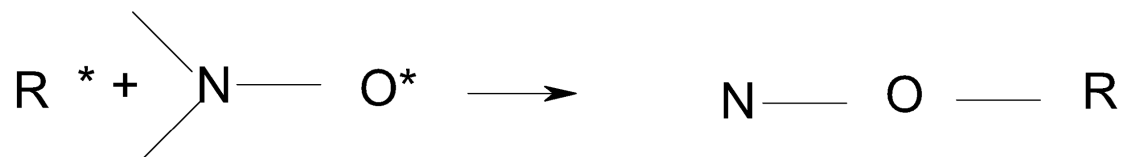
**Акцепторы радикалов** применяют при термической деструкции. Применение таких стабилизаторов особенно эффективно для стабилизации полимеров, когда основным процессом является деполимеризация. В этом случае удаление образовавшихся радикалов прекращает или замедляет цепной процесс термического распада.

Ингибитор должен обладать высокой молекулярной подвижностью, чтобы быстро диффундировать к месту образования макрорадикала.



Реакция 1 протекает с большой скоростью уже при низких температурах (ниже 0°C) и низких давлениях кислорода. Поэтому концентрация радикалов R· существенно ниже концентрации радикалов RO<sub>2</sub>·.

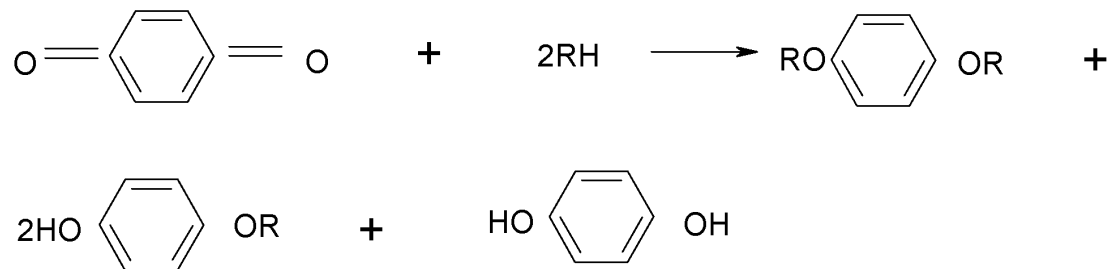
Обрывать цепь, реагируя только или преимущественно с радикалами R·, могут стабильные нитроксильные радикалы:



Однако при эффективных концентрациях велика вероятность реакции между нитроксильным радикалом и полимером.

Обычные ингибиторы – ароматические амины или алкилированные фенолы – в среде полиолефинов с радикалами R· практически не реагируют.

Другим классом соединений, способных тормозить окисление, реагируя с алкильными радикалами, считаются хиноны.



Для торможения термоокислительного старения к полимерам добавляют **антиоксиданты**. Это вещества, повышающие устойчивость полимеров к действию кислорода. Это наиболее распространенный класс стабилизаторов, так как основной причиной ухудшения эксплуатационных свойств термопластов в изделиях является протекание термоокислительных процессов.

### Механизм действия антиоксидантов.

Антиоксиданты тормозят (ингибируют) радикальный цепной каталитический процесс термоокисления, поэтому часто их называют ингибиторами окисления, а процесс окисления в присутствии антиоксиданта – *ингибированным*.

Снижение скорости термоокислительного старения может происходить при взаимодействии антиоксиданта с полимерными радикалами, ведущими цепь окисления, путем разрушения гидропероксидов, без образования свободных радикалов. Концентрация активных центров  $n$  изменяется согласно уравнению:

$$dn/dt = v_u + \phi n - knx$$

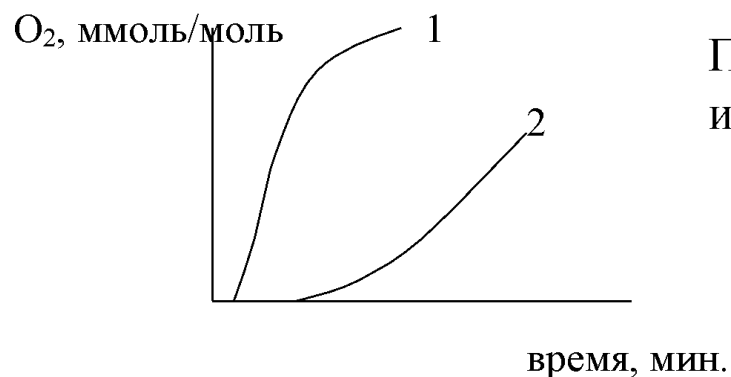
Где  $v_u$  - скорость инициирования;  $\phi$  - фактор автокатализа;  $x$  - концентрация антиоксиданта;  $k$  - константа скорости реакции антиоксиданта с активными центрами в процессе окисления.

Расход антиоксиданта описывается уравнением:

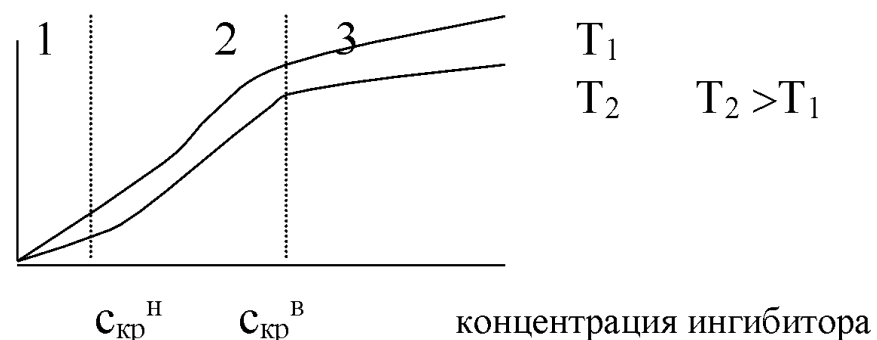
$$-dx/dt = knx$$

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

При концентрации антиоксиданта в полимере больше критической окисление протекает с малой постоянной скоростью, до тех пор, пока концентрация не достигнет критической, после чего скорость поглощения кислорода начинает быстро возрастать. Период индукции (рис.) практически не изменяется при содержании в полимере антиоксиданта в концентрации меньше критической. При повышении  $x$  период индукции быстро возрастает до определенного значения, после чего его рост быстро замедляется. Замедление связано с увеличением вероятности инициирования и разветвления за счет участия антиоксиданта в реакциях окисления.



Период  
индукции



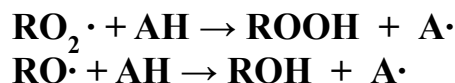
Кинетические кривые окисления полипропилена при  $150^\circ\text{C}$ : 1- без антиоксиданта, 2 – в присутствии фенил- $\beta$ -нафтиламина,  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – периоды индукции.

В качестве антиоксидантов применяют большое число соединений различных классов. Условно их разделяют на два типа по основному механизму ингибированного окисления.

К антиоксидантам первого типа относятся:

- Замещенные фенолы с заместителями, стерически защищающими ОН-группу (экранированные фенолы), и многоядерные фенолы, в особенности бисфенолы, а также продукты конденсации фенолов и комплексы с металлами;
- Ароматические амины, аминифенолы и продукты конденсации ароматических аминов.

Считается, что процесс ингибирования окисления заключается в отрыве радикалом атома водорода от молекулы антиоксиданта АН:

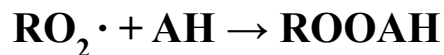


Активность радикала А· должна быть ниже активности полимерного радикала  $\text{RO}_2\cdot$  или  $\text{RO}\cdot$ , с которым он взаимодействует. В противном случае торможения реакции окисления не будет.

Антиоксиданты могут взаимодействовать с радикалами по реакциям:

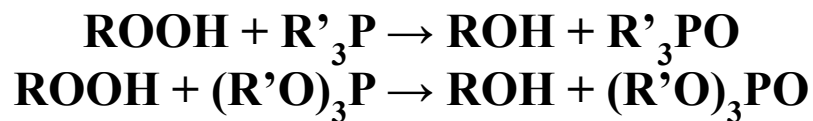


В некоторых случаях антиоксидант способен связывать свободный радикал в комплекс или образовывать с пероксидным радикалом при помощи ковалентной связи соединения по реакции:



К антиоксидантам второго типа относятся:

- Органические серосодержащие соединения (тиоэфиры, тиобисфенолы, дисульфиды, тиоспирты, дитиокарбаматы и др.), такие соединения, как дилауриловый эфир  $\beta, \beta'$ -тиодипропионовой кислоты, дистеарилдисульфид, меркаптобензимидазол и т.д.;
- Органические фосфорсодержащие соединения, в особенности эфиры фосфористой и производные тиофосфорных кислот. Фосфорсодержащие антиоксиданты – тризамещенные фосфины и триалкилфосфиты – при взаимодействии с гидроперекисями окисляются, превращаясь, соответственно в фосфиноксиды и триалкилфосфаты.



Эти соединения разрушают гидропероксиды, не образуя радикалов. Сульфиды и дисульфиды реагируют с гидропероксидами, образуя последовательно сульфоксиды и сульфоны, а фосфиты окисляются до фосфатов; гидропероксид при этом восстанавливается до спирта. Реакции протекают с низкими энергиями активации (21-58 кДж/моль), вероятность разветвления в них очень мала.

Достоинством антиоксидантов первого типа является их высокая эффективность. Они, за редким исключением, резко уменьшают длину кинетических цепей окисления, не участвуя в дальнейшей передаче цепей. Критические концентрации этих антиоксидантов малы, даже незначительного количества их достаточно, чтобы перевести цепной автокаталитический процесс в медленный стационарный.

К серьезным недостаткам этих антиоксидантов можно отнести следующие:

1. Антиоксиданты способны окисляться по реакции с кислородом, в результате чего происходит их расход и образование (что крайне нежелательно) активных радикалов:  $\text{AH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{A}\cdot + \text{HO}_2\cdot$
2. При обрыве кинетической цепи антиоксидантом образуются гидропероксиды, распад которых приводит к вырожденному разветвлению процесса, что сильно снижает защитное действие ингибитора.
3. Антиоксиданты могут участвовать в вырожденном разветвлении цепей по двум возможным механизмам:
  - а) «внедрение» молекулы ингибитора в клетку (микропространство, ограниченное молекулами полимера) по реакции  $\text{ROOH} + \text{AH} \rightarrow (\text{RO}\cdot\text{A}\cdot) \rightarrow \text{продукты}$ .
  - б) прямое взаимодействие ингибитора с полимерным гидропероксидом, которое является дополнительным источником радикалов.

4. Разветвляющий продукт образуется при взаимодействии радикала антиоксиданта с пероксидным по реакции:



Пероксидные соединения ROOA и AOOH неустойчивы и вызывают разветвление кинетических цепей, что ухудшает защитные свойства ингибитора. Вероятность образования пероксидов антиоксиданта зависит прежде всего от радикала  $\text{A}\cdot$  и режима окисления. Лучшие защитные свойства имеет тот антиоксидант, для которого реакция  $\text{A}\cdot + \text{A}\cdot \rightarrow \text{A}_2$  преобладает над реакциями пероксидов ROOA и AOOH.

5. Ограниченная растворимость в полимере, неоднородность распределения, летучесть, вымываемость и «выпотевание» из полимерного материала, а также окрашивание его продуктами превращения антиоксиданта – хиноидными соединениями. Многие из недостатков, перечисленных в 5-й группе, характерны и для антиоксидантов других типов.

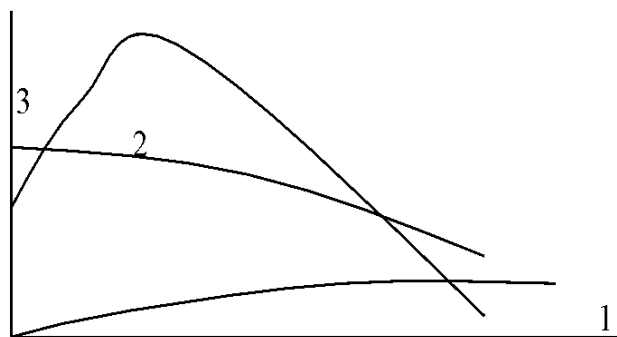
Указанные факторы в некоторых условиях являются более определяющими, чем структура стабилизирующей добавки.

## **Синергические смеси антиоксидантов.**

Совместное использование антиоксидантов двух типов часто приводит к многократному усилению общего стабилизирующего эффекта. Наблюдаемое явление получило название **синергизма**. Компонент синергической смеси, усиливающий действие другого антиоксиданта, называется **синергистом**.

Синергизм – важный резерв повышения стабильности полимеров.

Период индукции

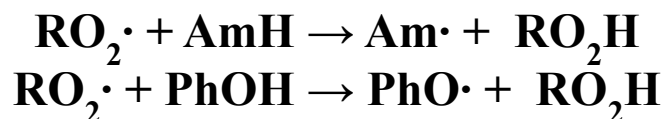


концентрация антиоксиданта

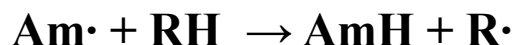
Рис. – зависимость периода индукции полипропилена от состава и концентрации антиоксиданта: 1- дилаурилтиодипропионат; 2 – 4,4-метилен-бис-(2,6-трет-бутилфенол); 3 – смесь двух антиоксидантов.

В соответствии с теорией цепного процесса автоокисления известные синергические смеси разделены на пять групп. Первые две группы включают антиоксиданты одинакового механизма действия: каждый из них реагирует с радикалами; третья и четвертая – разного механизма действия; пятая – антиоксиданты первого или второго типа с веществом, не тормозящим процесс окисления.

**Первая группа.** Оба антиоксиданта (например, ароматические амины  $\text{AmH}$  и фенол  $\text{PhOH}$ ) взаимодействуют с  $\text{RO}_2\cdot$ . Каждый из этих антиоксидантов обрывает кинетические цепи окисления по реакциям:

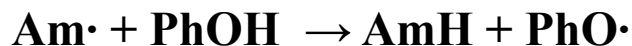


В смеси нафтама 2 ( $\text{AmH}$ ) и 2,6-ди-*трет*-бутилфенола ( $\text{PhOH}$ ) константа скорости первой реакции равна  $1,3 \cdot 10^5$  л/(моль.с); второй –  $1 \cdot 10^4$  л/(моль.с), т. е. нафтам 2 на порядок эффективнее фенольного антиоксиданта. Однако аминный радикал нафтама 2 ( $\text{Am}\cdot$ ) активен в передаче кинетических цепей по реакции:



и в связи с этим является слабым ингибитором. Феноксильный радикал гораздо менее активен в передаче цепей, и поэтому фенол малоэффективный, но сильный ингибитор.

В присутствии обоих антиоксидантов происходит обменная реакция:



играющая основную роль в синергизме аминов и фенолов, в результате которой регенерируется эффективный ингибитор и предотвращается реакция передачи цепи аминным радикалом за счет замены аминного радикала феноксильным. Таким образом неэффективный антиоксидант (фенол) заменяется эффективным (амин) при одновременной ликвидации недостатка амина – участием в передаче цепи.

В данном случае синергический эффект наиболее значителен при высоких температурах, когда передача цепи аминным радикалом играет важную роль, хотя и при низких температурах наблюдается существенное улучшение стабилизирующих свойств смеси антиоксидантов за счет регенерации эффективного ингибитора.

**Вторая группа.** Один из антиоксидантов реагирует с радикалами  $\text{RO}_2\cdot$ , а другой – с алкильными радикалами  $\text{R}\cdot$  (хиноны, нитроксильные радикалы). Совместное действие двух антиоксидантов, из которых один акцептор пероксидных радикалов, а второй – алкильных радикалов, значительно уменьшает длину кинетических цепей, при этом в актах обрыва цепей на алкильных радикалах не образуются гидропероксиды, ответственные за разветвление цепей. Последнее приводит к синергическому эффекту.

Ко второй группе антиоксидантов можно отнести соединения с «внутренним» синергизмом, молекулы которых могут служить одновременно акцепторами и алкильных, и пероксидных радикалов.

**Третья группа.** Один антиоксидант взаимодействует с радикалами, а другой разрушает гидропероксиды (серо- и фосфорсодержащие соединения). Совместное присутствие таких антиоксидантов обеспечивает одновременно малую длину и малое число кинетических цепей. Антиоксиданты предохраняют друг друга от быстрого разрушения и совместно обеспечивают длительную защиту полимерного материала. Наиболее сильные синергические эффекты наблюдались в смесях аминов или фенолов в смесях с сульфидами или фосфитами.

Для стабилизации полимерных материалов (особенно при высоких температурах) этот тип синергических смесей наиболее эффективен.

**Четвертая группа.** Один из компонентов взаимодействует с радикалами или гидропероксидом, а другой снижает скорость инициирования окисления — дезактиваторы металлов, УФ-абсорберы.

**Пятая группа.** В эту группу входят смеси антиоксиданта, реагирующего с радикалами или разрушающего гидропероксид, с веществом, которое само по себе не тормозит процесс окисления. В этом случае синергисту отводится роль дезактиватора радикалов, образующихся при окислении антиоксиданта.

### **Требования к стабилизаторам.**

1. Устойчивость самого стабилизатора к действию света и тепла.
2. Желательно, чтобы он совмещался с полимером.
3. Стабилизатор не должен растворяться в тех средах, в которых предполагается эксплуатация изделия.
4. Нетоксичность.
5. Высокая температура кипения.

Оценка эффективности стабилизаторов — косвенным методом по изменению вязкости.

## **СТАРЕНИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЕТА.**

Под действием видимого и особенно ультрафиолетового света в полимерах развиваются реакции деструкции и структурирования, а также активируются окислительные процессы. Механизмы фотопревращений и реакций, вызванных тепловым воздействием сходны; отличие составляет стадия зарождения первичного радикала, связанная с поглощением света полимером и его активацией. В результате ФД происходит старение полимера: растрескивается его поверхность, изменяется окраска, исчезает блеск, ухудшаются механические и др. свойства.

### **Основы теории поглощения света полимером.**

Согласно основному закону фотохимии (закон Гротгуса-Дрейпера), фотохимические изменения в веществе вызывает только та часть падающего света, которая им поглощается. При поглощении видимого света (диапазон длин волн  $\lambda=400-800\text{нм}$ ) и УФ-излучения ( $\lambda < 400\text{ нм}$ ) энергетическое состояние отдельных электронов и в целом молекулы изменяется. Свет распространяется в пространстве дискретными порциями — квантами или фотонами, энергия  $\epsilon$  которых зависит от частоты ( $\nu$ ) или длины волны ( $\lambda$ ),

$$\epsilon=h\nu; \epsilon=h/\lambda;$$

где  $h$  - постоянная Планка, равная  $6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж/с.

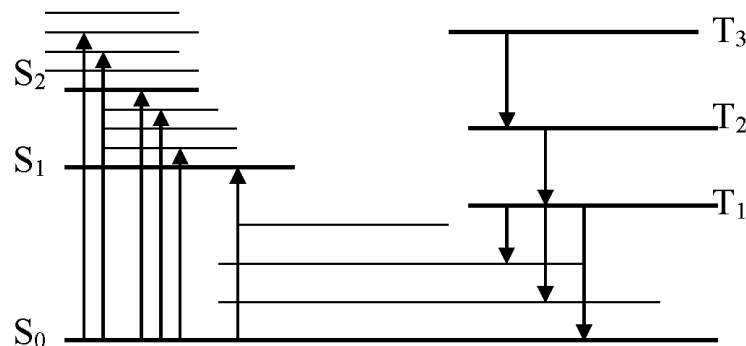
Каждый поглощенный фотон активирует только одну молекулу, переводя ее в электронно-возбужденное состояние, которое характеризуется определенной энергией, структурой и временем жизни. Общая энергия  $E$  данного состояния представляет собой сумму электронной  $E_{\text{эл}}$ , колебательной  $E_{\text{кол}}$  и вращательной  $E_{\text{вр}}$  энергией, т.е.

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}}$$

где  $E_{\text{эл}} > E_{\text{кол}} > E_{\text{вр}}$ .

Структура электронно-возбужденных состояний и наиболее важные процессы, происходящие в этих состояниях, изображены на видоизмененной диаграмме Яблонского.

$S_3$



Каждый электронный уровень расщепляется на ряд колебательных, а каждый колебательный, в свою очередь, на ряд вращательных. Наиболее важные процессы, которые происходят в электронно-возбужденных состояниях молекулы:

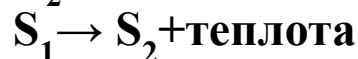
**Возбуждение**



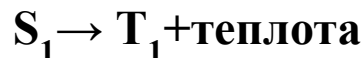
**Флюоресценция**



**Внутренняя конверсия**



**Интеркомбинационная  
конверсия**



**Фосфоресценция**



Энергия возбуждения молекулы рассеивается в следующих процессах: люминесценция; безызлучательные внутримолекулярные переходы; бимолекулярные процессы дезактивации; диссоциация связей атомов. Последний процесс и является в основном ответственным за световое старение полимеров. Под влиянием облучения сначала разрываются валентные связи макромолекулы и образуются радикалы, которые могут вступать в «темновые» элементарные реакции, т.е. развивающиеся в отсутствие света.

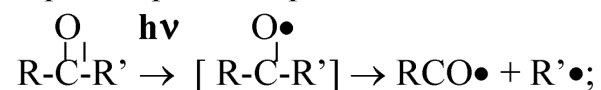
Энергия разрыва С-С-связи соответствует энергии фотона с длиной волны 356 нм. Вообще свет с  $\lambda < 300$  нм разрушает связи в макромолекуле, а свет с  $\lambda > 300$  нм активирует фотоокислительные реакции.

## Фотохимические превращения полимеров.

Уменьшается прозрачность, появляется хрупкость, ухудшаются другие свойства.

Фотодеструкцию полимеров на стадии инициирования можно представить в виде следующих схем:

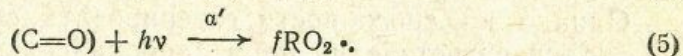
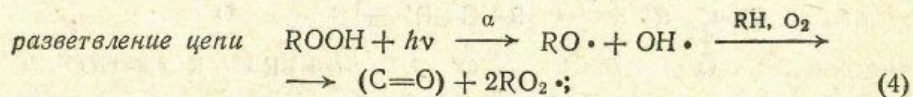
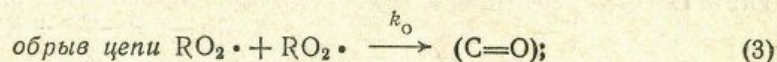
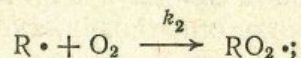
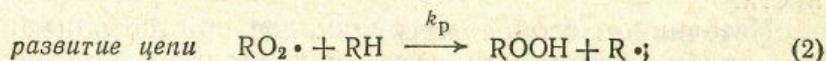
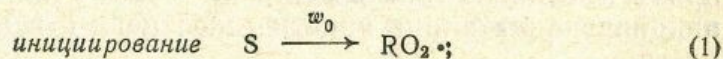
Прямой распад при поглощении света



Поглощение фотонов с образованием синглетных  $S_1$  и триплетных  $T_1$  электронно-возбужденных состояний хромофорных групп

Первый вид примесей составляют оставшиеся включения неотмытых после синтеза полимеров катализаторов, молекулы которых содержат атомы переменной валентности, и специально вводимые функциональные добавки (пластификаторы, наполнители, антиоксиданты и т. п.), в молекулах которых присутствуют хромофорные группы. Примеси второго вида представляют собой продукты термо- и фотоокисления макромолекул, т. е. со-единения, в составе которых находятся карбонильные, гидрок-сильные и гидропероксидные группы, а также двойные  $\text{C}=\text{C}$ -связи. Оба вида примесей поглощают свет в диапазоне 300—330 нм, что равносильно тепловому воздействию 400 кДж/моль, и инициируют фотохимические превращения ПО.

Фотоокисление ПО является цепным вырожденно-разветвленным процессом, в котором акты инициирования и разветвления цепи происходят с участием кванта света [14]. Кинетическая схема этого процесса, происходящего во всех полиолефинах под действием света разной интенсивности и разного спектрального состава, может быть записана следующим образом [187]:



Здесь  $S$  — примесь — сенсibilизатор, имеющийся в полимере и обеспечивающий первичное инициирование;  $w_0$  — скорость первичного инициирования;  $RO_2 \cdot$  — свободные пероксидные радикалы полимера  $RH$ ;  $ROOH$  — гидропероксид;  $(C=O)$  — карбонильное соединение;  $f$  — вероятность выхода радикалов из клетки в объем при фотолизе карбонильного соединения;  $k_p$  и  $k_o$  — константы скоростей соответственно реакций развития и обрыва цепи;  $\alpha$  и  $\alpha'$  — константы скоростей фотохимических реакций полимерных гидропероксида и кетона, которые характеризуют вероятность распада вещества в единицу времени под действием света интенсивностью  $I(\lambda)$  при условии равномерного поглощения света по толщине образца. Значение  $\alpha$  связано с квантовым выходом распада на радикалы  $\phi$  и коэффициентом поглощения света  $\epsilon(\lambda)$  этими радикалами соотношением:

$$\alpha = \int_{\lambda} \phi I(\lambda) \epsilon(\lambda) d\lambda.$$

Изменение концентрации  $C=O$ -групп не оказывает значительного влияния на скорость фотоокисления [188]. В целом кинетика фотоокисления полиолефинов аналогична кинетике термоокисления, но имеет свои особенности: термоокисление явно, а фотоокисление — слегка автокаталитичны; кинетические цепи при термоокислении длинные, а при фотоокислении — короткие;

Фотодеструкция полимеров определяется строением основной цепи и природой заместителя. Полимеры, макромолекулы которых содержат хромофорные группы, являются поглощающими, а не содержат – прозрачными.

Световое старение характеризуют обычно **квантовым выходом фотопревращения**, под которым понимают отношение числа квантов света, вызывающих различные виды фотодеструктивных превращений, к общему числу поглощенных квантов.

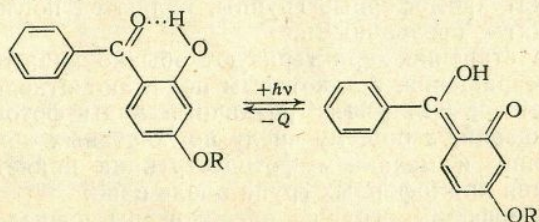
На глубину и механизм фотодеструкции влияет характер распределения хромофорных групп вдоль цепи.

Фотохимические превращения полимеров легко протекают на холоду и могут протекать продуктами реакции макромолекул, примесями и специальными агентами – сенсбилизаторами, которые в дальнейшем, индуцируя химическое превращение полимера, регенируются.

### *Механизм действия светостабилизаторов.*

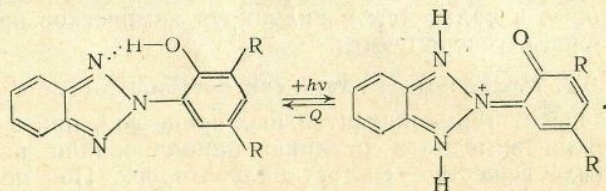
Можно замедлить реакцию инициирования введением светостабилизаторов. По механизму действия они делятся на поглотители лучистой энергии (абсорберы), «тушители» возбужденных состояний и ингибиторы радикально-цепных процессов фотоокисления. Светостабилизаторы-абсорберы предотвращают проникновение УФ-света в материал. Эффективность их защитного действия определяется способностью поглощать свет в той области спектра, что и полимер, и не подвергаться при этом различным побочным реакциям, приводящим к их химическим превращениям и быстрому расходованию. Молекулярная структура УФ-абсорберов должна обеспечивать их способность к обратимому химическому превращению в электронно-возбужденном состоянии. Типичными УФ-абсорберами являются различные производные 2-оксибензофенонов, оксибензотриазолов и др.

Высокосопряженная структура первых трех классов органических соединений и образование водородных связей обуславливают поглощение УФ-лучей. При этом молекулы перестраиваются в хиноидные структуры, на что растрачивается энергия поглощенных квантов. Последующее превращение хиноидной структуры в исходную сопровождается отдачей энергии в виде тепла. Механизм превращения 2-оксибензофенона иллюстрирует следующая схема:



Чем скорее совершаются подобные обратимые молекулярные перестройки, тем активнее функционирует соединение как светостабилизатор. В промышленном применении наиболее распространены в основном 4-алкоксипроизводные бензофенона, где R меняется от  $\text{CH}_3$  до  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ . Это — диасорб UV531, адвастаб 46, карстаб 7001, хемосорб 125. Меньшее применение находят 2,2',4-триокси- и 2,2',4,4'-тетраоксибензофеноны.

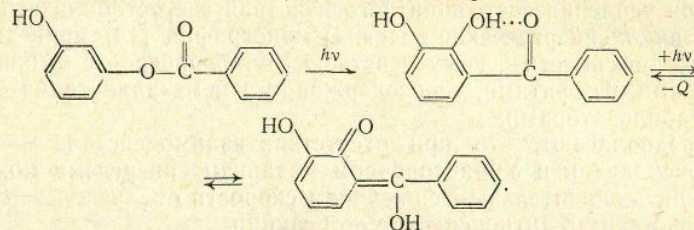
УФ-абсорберы класса оксипентотриазолов по механизму фотопревращения аналогичны оксипентофенонам:



По сравнению с ними оксипентотриазолы имеют большую молярную экстинкцию в УФ-области, поглощают видимый свет. С этим, а также с тем, что оксипентотриазолы являются частично «тушителями», связана их повышенная светостабилизирующая активность и меньшая окрашиваемость защищаемых ими полимеров.

Сложные эфиры бензойной, салициловой, терефталевой кислот с резорцином и фенолами, в отличие от оксипентофенонов и оксипентотриазолов, слабо поглощают УФ-излучение. При

длительном его воздействии они превращаются в 2-оксибензофеноны — эффективные светостабилизаторы:



Производные коричной кислоты, в частности, оксалиды представляют собой самые неактивные УФ-абсорберы. Они слабо поглощают УФ-излучение и совсем не поглощают видимого света. Их применяют в тех случаях, когда к полимерам предъявляют высокие требования по прозрачности изделия. Механизм их действия определенно не установлен.

Таким образом, возбужденное состояние молекулы УФ-абсорберов, возникающее при поглощении света, дезактивируется путем люминесценции и (или) интеркомбинационной конверсии.

*Светостабилизаторы* - «тушители» дезактивируют возбужденное состояние полимера по механизму межмолекулярного переноса энергии от возбужденной молекулы полимера (донора) к молекуле светостабилизатора (акцептора). Тушители (или квенчеры) представляют собой комплексные соединения различных переходных металлов, чаще никеля. Практически все они окрашивают полимеры и имеют малую устойчивость к высоким температурам переработки и действию атмосферных газов.

*Светостабилизаторы - ингибиторы* действуют по химическому механизму. Этот механизм заключается в подавлении темновых (вторичных) реакций, при которых в полимерах возникают свободные радикалы, а также во взаимодействии с полимерными гидропероксидами и слабыми функциональными группами макромолекул. Чем больше кинетических цепей окисления может обрывать молекула ингибитора, тем более эффективен он как светостабилизатор.

### **Методы введения стабилизаторов.**

Количество стабилизатора, вводимое в полимеры для достижения необходимой стабильности обычно составляет 0,05-0,5%, в специальных случаях количество стабилизаторов может возрасти до 1-2%.

1. Введение стабилизаторов в полимеризующуюся систему. (УПС блочным методом) Высокотемпературная стадия (240-260<sup>0</sup>С). Хорошее распределение.
2. Введение стабилизатора в форпродукт. (если стабилизатор высокоэффективен, он может тормозить реакцию полимеризации).
3. Введение стабилизатора после окончания полимеризации. Равномерное распределение, но только для жидких систем (эмульсия, суспензия).
4. Введение стабилизатора в порошковый полимер – наибольшее распространение.
5. Введение стабилизатора в расплав полимера.
6. Введение стабилизатора через концентрат.
7. Введение стабилизатора в жидкой фазе (через пластификатор).