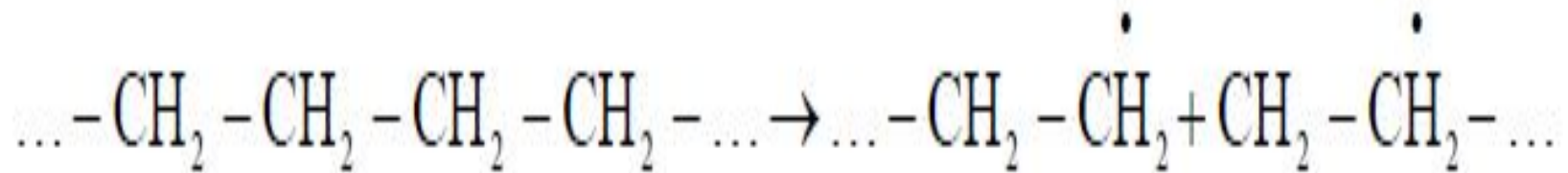




**Долговечность
пластмасс**

Реакции деструкции

Это реакции, протекающие с разрывом химических связей в главной цепи макромолекулы. В зависимости от типа химической связи (ковалентной или ионной) деструкция может протекать по трем механизмам: радикальному, ионному и ионно-радикальному. Если главная цепь образована ковалентной связью, то при деструкции разрыв макромолекулы протекает с образованием свободных



Различают физическую и химическую деструкцию. Физическая деструкция вызывается механическим, тепловым, световым и другими видами воздействия одновременно. На практике протекает сразу несколько реакций деструкции. Часто полимер окисляется и нагревается одновременно, и протекает термоокислительная реакция.

Химическая деструкция протекает под действием различных химических агентов. Наиболее важными видами химической деструкции являются окислительная деструкция, гидролиз, алкоголиз, ацидолиз, аминализ.

Механическая деструкция

Это реакция разрыва цепи, протекающая под влиянием различных механических воздействий, которым подвергается полимер при его переработке и при эксплуатации изделий из него. Так, при интенсивном механическом измельчении целлюлозы, крахмала, полистирола, полиизобутилена и др. полимеров наблюдается уменьшение их молекулярной массы. Механическая деструкция полимеров и их разрушение под действием внешнего механического воздействия, обусловлена флуктуациями тепловой энергии. Приложенное к полимеру напряжение создает возможность накопления флуктуаций и обеспечивает направленность процесса разрыва химических связей в основной цепи полимера. Деструкция полимеров может происходить при самых разнообразных механических воздействиях, например, при действии на полимер ультразвуковых колебаний высокой частоты. Образующиеся при этом макрорадикалы обладают высокой реакционной способностью и могут вступать в различные химические реакции, характерные для макрорадикалов. Конечными продуктами механической деструкции являются разные вещества – соединения с более низкой молекулярной массой линейные, разветвленные и сетчатые полимеры.

При механическом воздействии механическая энергия превращается в химическую энергию, вследствие чего происходят химические превращения полимеров. Механические превращения имеют большое значение при переработке и эксплуатации полимеров. С механическими превращениями связаны явления усталости полимерных материалов, получение привитых и блоксополимеров.

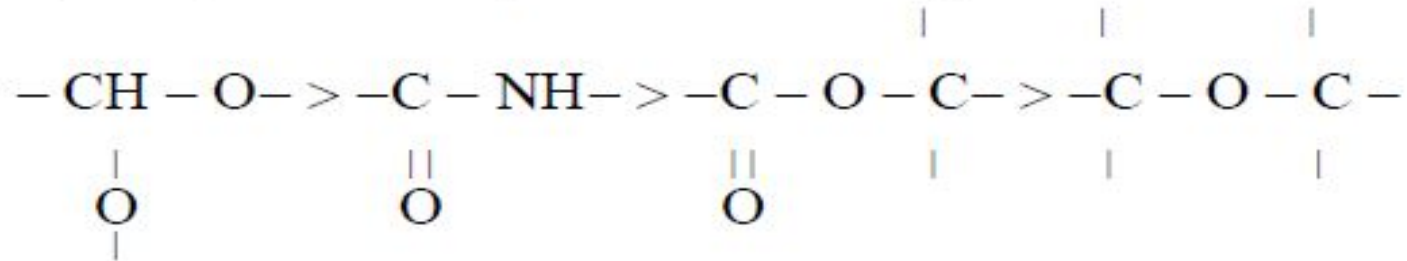
Химическая деструкция

Химическая деструкция протекает под действием таких химических агентов, как вода, кислоты, амины, спирты, кислород. Химическая деструкция делится на два вида: окислительную деструкцию и деструкцию под действием протонсодержащих веществ.

Окислительная деструкция полимеров – это деструкция, протекающая под действием кислорода и других окислителей. Из карбоцепных полимеров окисляются ненасыщенные углеводороды. Окислительная деструкция более интенсивно протекает на свету и при нагревании. Двойные связи в главных цепях более активны при окислении, чем двойные связи в боковых винильных группах, поэтому окислительной деструкции подвержены главным образом полиены линейного строения. Разветвленные полиены, полученные в результате присоединения диенов в положении 1,2, при окислении не деструктурируются, а образуют пространственную структуру.

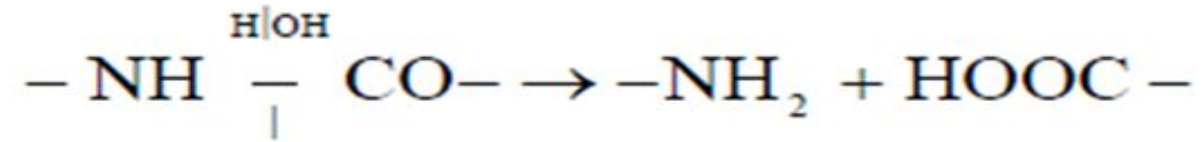
Под действием воды и водных растворов кислот, щелочей и солей полимеры подвергаются реакции гидролиза, сопровождающейся присоединением молекул воды по месту разрыва химической связи. Наиболее

чувствительны к гидролизу из гетероцепных полимеров соединения, содержащие ацетальные, амидные и эфирные связи. По степени подверженности гидролизу эти связи

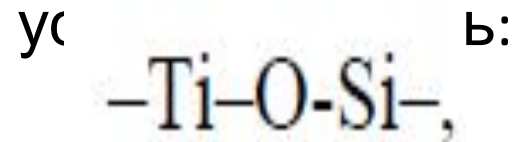


ацетальная амидная сложная эфирная простая эфирная

Второе место по чувствительности к гидролизу занимает амидная связь. При нагревании полиамидов в концентрированных растворах серной, соляной и муравьиной кислот протекает гидролиз амидной связи с образованием амино и



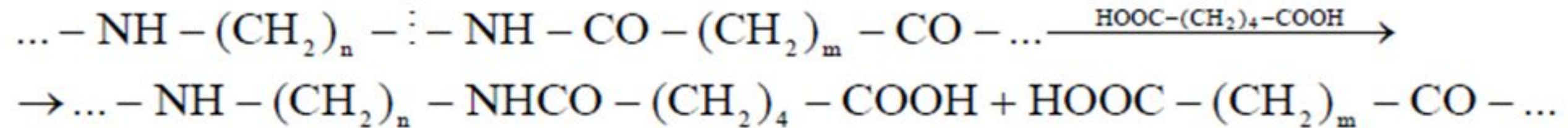
Элементоорганические и неорганические полимеры также подвергаются гидролизу. По отношению к действию 10-30%-го раствора соляной кислоты наиболее



Затем связь $-Al-O-Si-$; наименее устойчива связь $-Sn-O-Si-$. Связь $-Al-O-Si-$ в полиалюмосилоксане расщепляется труднее, чем в алюмосиликате – каолине.

Ацидолиз – это деструкция полимеров под действием карбоновых кислот.

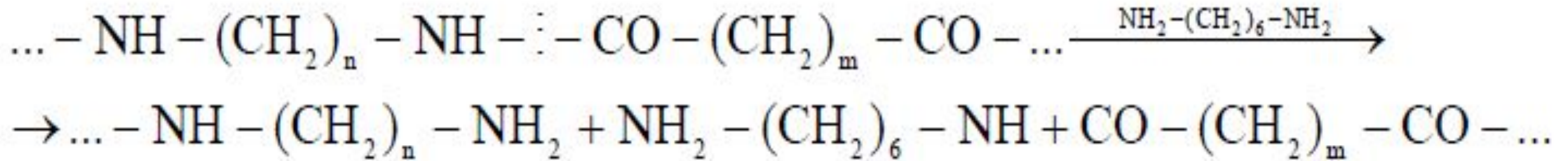
Ацидолиз протекает с образованием более низкомолекулярных веществ.



Степень деструкции продуктов ацидолиза пропорциональна количеству взятой для реакции дикарбоновой кислоты. Особенно подвержены ацидолизу наиболее длинные цепи. При ацидолизе получаются продукты, близкие по молекулярным массам.

Аминолиз – это деструкция полимеров, протекающая под действием аминов.

Примером реакции аминолиза является взаимодействие полиамидов при нагревании с гексаметилендиамином:



Степень деструкции в реакции аминолиза зависит от количества взятого для реакции диамин.

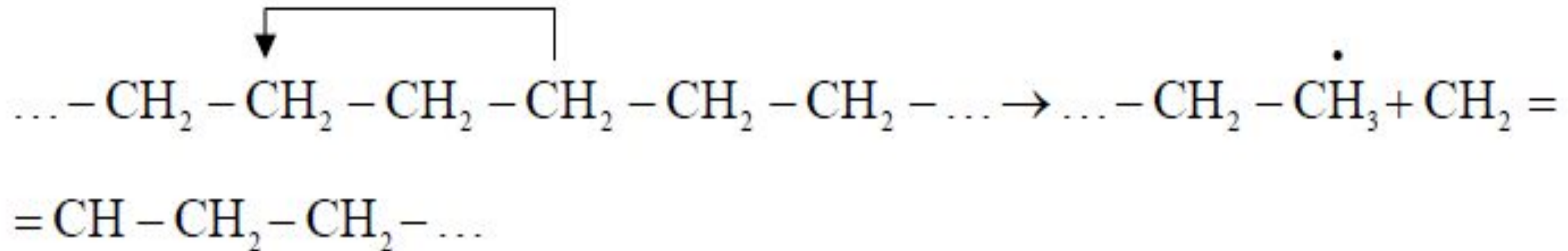
Действие на полимеры высоких температур

В процессе нагревания полимеры подвергаются разнообразным физическим и химическим превращениям, результатом которых является образование газообразных и жидких продуктов, изменения окраски. Устойчивость полимера к химическому разложению при повышении температуры определяет его термостойкость (термостабильность, термоустойчивость).

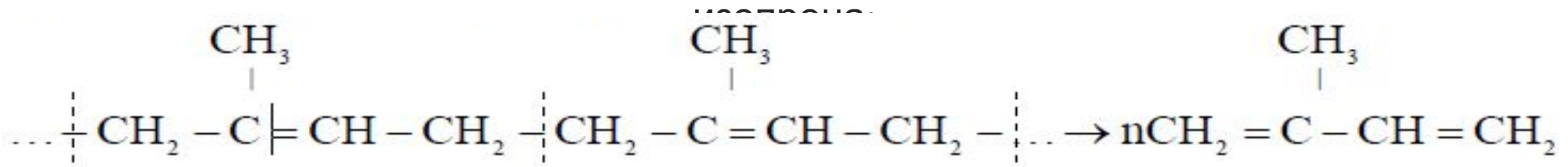
1. Реакции, протекающие с разрывом главной цепи макромолекулы.

Разрыв химических связей между атомами углерода протекает по двум механизмам:

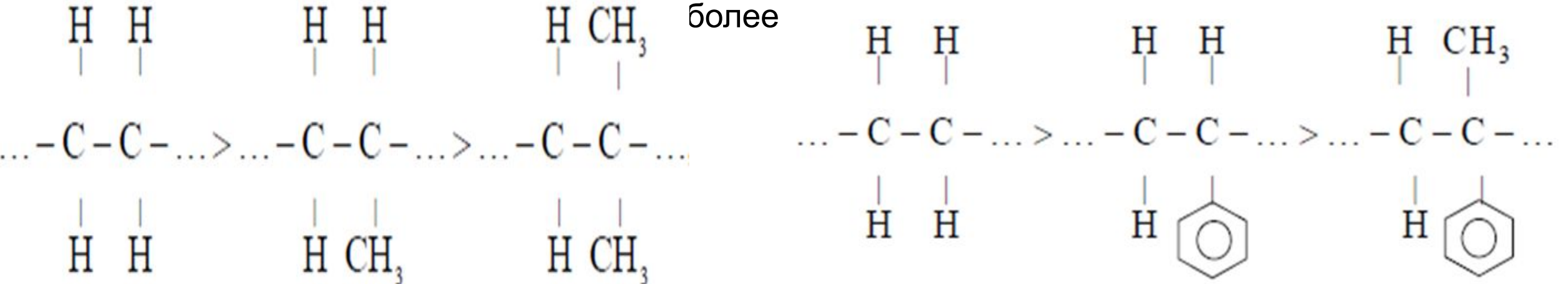
а) с внутримолекулярной миграцией атомов водорода, в результате которой образуются два осколка цепи: один с насыщенным концевым звеном, а другой с ненасыщенным. Такие случайные разрывы химических связей характерны для



б) с разрывом цепи не в случайных местах, а у концов макромолекулы, в результате которого образуются мономеры или продукты, близкие по молекулярной массе к мономерам. Такой разрыв характерен для полиеновых соединений, таких как полистирол, полиметилметакрилат и др., например, полиизопрен деструктурируется до



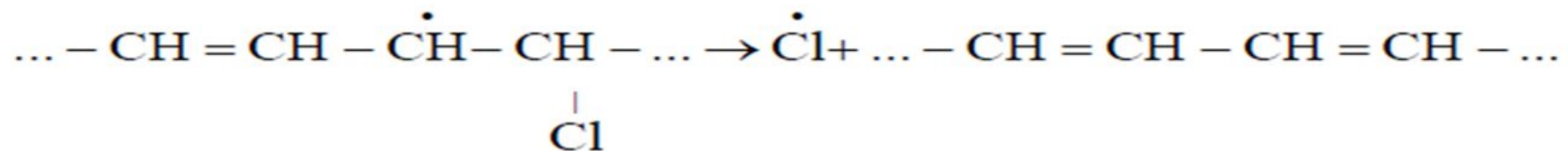
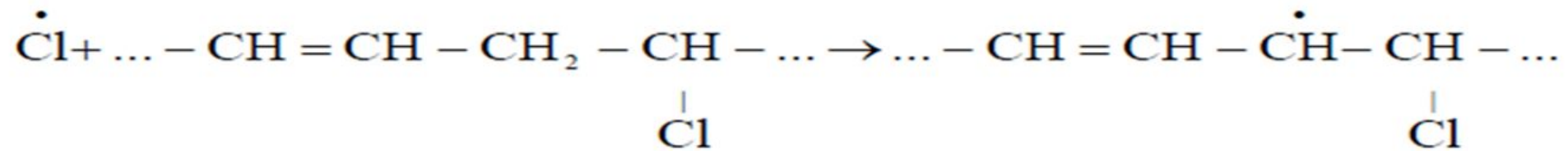
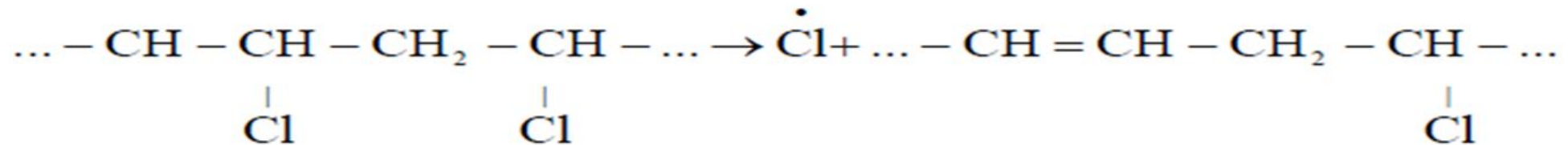
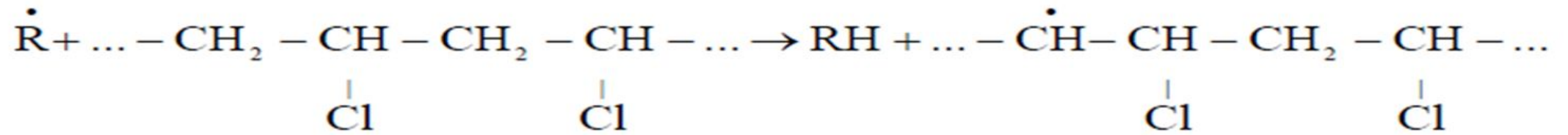
Механизм разрыва цепей определяется строением полимера и условиями процесса. На прочность связи С–С влияет степень разветвленности макромолекул полимера и наличие заместителей. У разветвленных полимеров связи С–С между боковыми цепями и главной цепью менее прочны, чем связи С–С в главной цепи, поэтому разветвленные полимеры менее термостойки, чем неразветвленные. По мере увеличения заместителей, например, метильных групп, в цепи энергия связи С–С уменьшается. Полиэтилен более термостоек, чем полипропилен и



Реакции, протекающие без разрыва главной цепи макромолекул

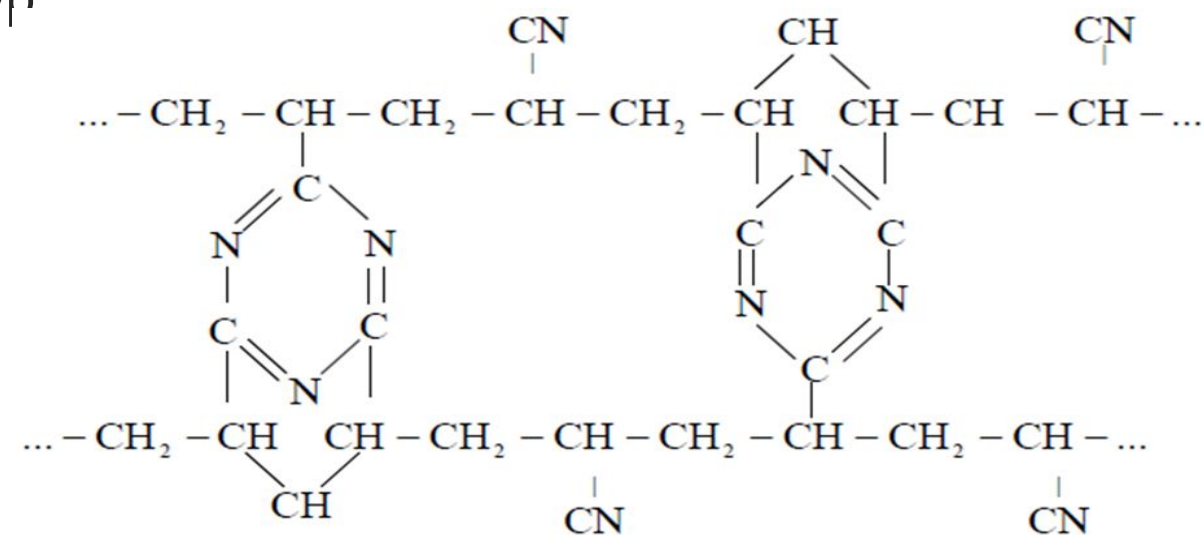
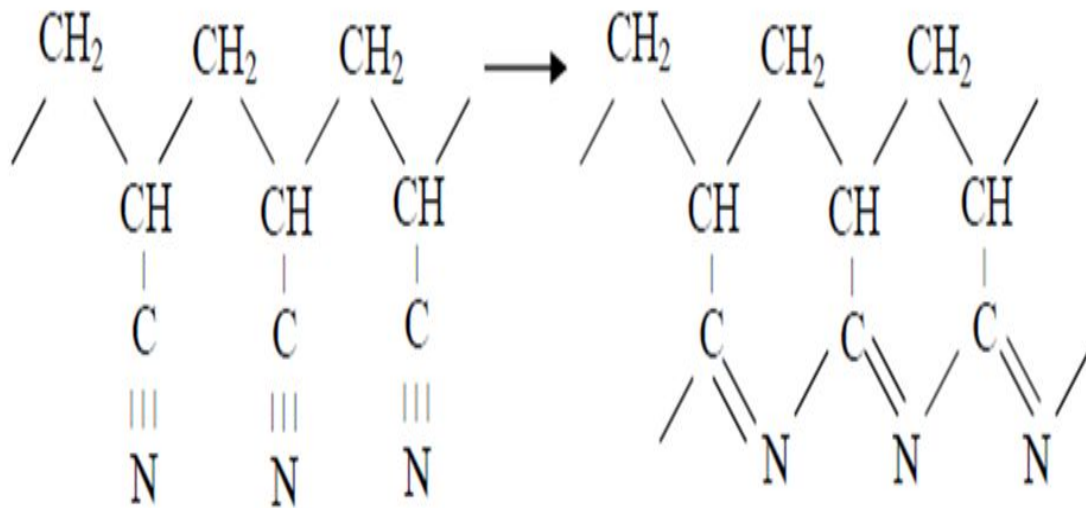
При повышенной температуре многие полимеры претерпевают значительные химические и физические изменения, не сопровождающиеся разрывом связей в главной цепи. При нагревании таких полимеров происходит отщепление заместителей, находящихся в боковых цепях, приводящее к образованию более термостойких продуктов. Часто продукты термической обработки становятся нерастворимыми. Например, при нагревании поливинилхлорида, поливинилиденхлорида, перхлорвиниловой смолы до температуры не более 130С, происходит отщепление хлороводорода HCl. При нагревании этих продуктов в течение нескольких часов при температуре 170С получают полностью нерастворимые продукты вследствие образования сетчатой структуры. Термический распад поливинилхлорида протекает по свободнорадикальному механизму

Реакция распада может быть вызвана следами инициатора, использованного при полимеризации, или радикалами, возникающими в процессе нагрева. Эти радикалы отрывают атом водорода от метиленовой группы макромолекулы поливинилхлорида образуется свободный макрорадикал. Лабильный атом хлора, находящийся в β-положении по отношению к углеродному атому, несущему неспаренный электрон, отщепляется в виде легкоподвижного радикала Cl[•], способного передавать свой не спаренный электрон углеродному атому другой метиленовой группы. В результате нагревания поливинилхлорида образуется продукт, содержащий систему сопряженных двойных связей:



Реакция сшивания вследствие рекомбинации двух образовавшихся радикалов или взаимодействия полимерного радикала одной цепи с ненасыщенной связью другой цепи, также протекают по свободнорадикальному механизму.

Реакции, не сопровождающиеся разрывом главной цепи, могут протекать и по внутримолекулярному механизму. Такой реакцией является термический распад поливинилацетата, который протекает с выделением уксусной кислоты. Возникающая двойная связь C=C активирует соседнюю метиленовую группу в молекуле поливинилацетата и в результате происходит образование системы сопряженных двойных связей. При нагревании нитрильных производных протекают реакции иного типа. Так, при нагревании полиакрилонитрила на воздухе до температуры не выше 200С заметных изменений не наблюдается. при дальнейшем повышении температуры происходит постепенное изменение окраски полимера (от желтой, красной, коричневой до черной), выделение небольших количеств аммиака NH₃ (до 210С) и HCN при более высоких температурах и уменьшение растворимости материала в диметилформамиде. Можно предположить, что при повышенных температурах нитральные группы -C≡N полиакрилонитрила могут реагировать между собой внутримолекулярно с образованием циклов или межмолекулярно с образованием сетчатых структур.



Старение полимеров может происходить от воздействия различных факторов:

- света (ультрафиолетовое облучение);
- воздуха (озон и кислород);
- температуры (высокая или низкая, а также ее перепады);
- влаги;
- механических нагрузок (истирание, сжатие и растяжение, давление среды);
- воздействия агрессивных сред (кислоты и щелочи);
- воздействия микроорганизмов;
- от влияния нескольких вышеперечисленных факторов.

Стабилизация полимеров

Полимерные материалы и пластические массы на их основе подвергаются переработке. Процесс переработки – это не только придание материалу определенной формы, это создание качества, которое в значительной степени зависит от химических процессов, протекающих под влиянием различных воздействий. Механохимические и термоокислительные превращения в процессе переработки неизбежны и вызывают резкое ухудшение качества полимера. Переработка полимеров всегда связана с их частичным разрушением и задача заключается в том, чтобы замедлить разрушительные химические процессы. Это достигается двумя способами: применением очень чистых мономеров и добавлением веществ – стабилизаторов. Вещества стабилизаторы являются акцепторами свободных радикалов, а значит, замедлителями цепных реакций распада. При разрушении полимеров основную роль играют цепные процессы окисления и распада молекул. Всевозможные примеси, содержащиеся в полимере, и легко распадающиеся на радикалы или ионы, также являются инициаторами процесса разрушения макромолекул. Однако при достаточно высоких температурах процессы разрушения протекают и в чистых полимерах. Область переработки полимера – это температурная область между плавлением и термическим разложением. Эту область следует расширять повышением температуры разложения полимера, то есть путем введения стабилизаторов. Стабилизаторы в процессе эксплуатации изделий из полимеров предотвращают их старение, то есть изменение свойств во времени. В широком смысле слова стабилизация заключается в сохранении исходных свойств полимеров при самых различных воздействиях на них. Химические процессы разрушения полимеров многообразны, поэтому стабилизация всех полимеров не может быть осуществлена единым приемом.

Для каждого полимера должен применяться свой специфический стабилизатор. Для замедления цепных реакций распада могут быть использованы три метода:

1) подавление цепных реакций, развивающихся в процессе термоокислительного распада;

2) создание условий, при которых образующиеся при распаде вещества препятствуют более глубокому разложению полимера;

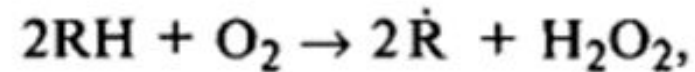
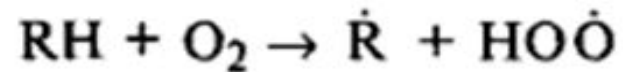
3) создание условий, при которых распад протекает обратимо.

Первый метод применяется чаще других.

Окислительное старение полимеров

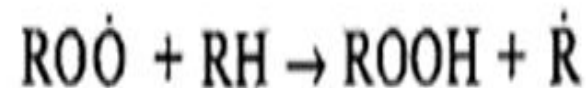
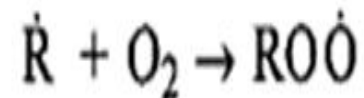
Окислительное старение является результатом взаимодействия полимеров с кислородом, которое протекает в несколько стадий как цепной радикальный процесс.

1. Образование свободных радикалов и зарождение цепи.

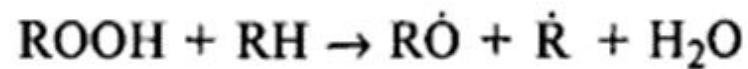
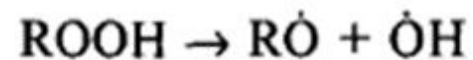


где RH — молекула полимера, содержащая легко отцепляющийся атом водорода (водород при третичном атоме углерода, в α -метиленовой группе непредельных макромолекул).

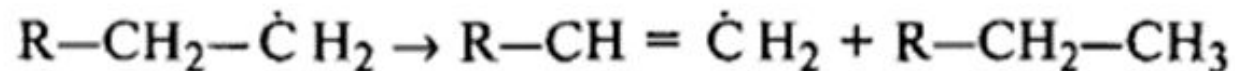
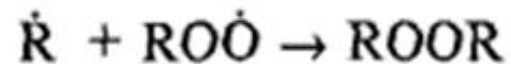
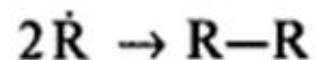
2. Развитие реакционной цепи идет с образованием пероксидного радикала и гидропероксида:



3. Вырожденное разветвление реакционной цепи:



4. Обрыв реакционной цепи в результате рекомбинации радикалов, а также диспропорционирования радикалов:



Процесс окисления является радикальным и автокаталитическим, протекающим с индукционным периодом, в течение которого поглощается незначительное количество кислорода. Однако накапливающиеся в объеме полимера гидропероксиды и пероксидные радикалы, распадаясь, ускоряют процесс

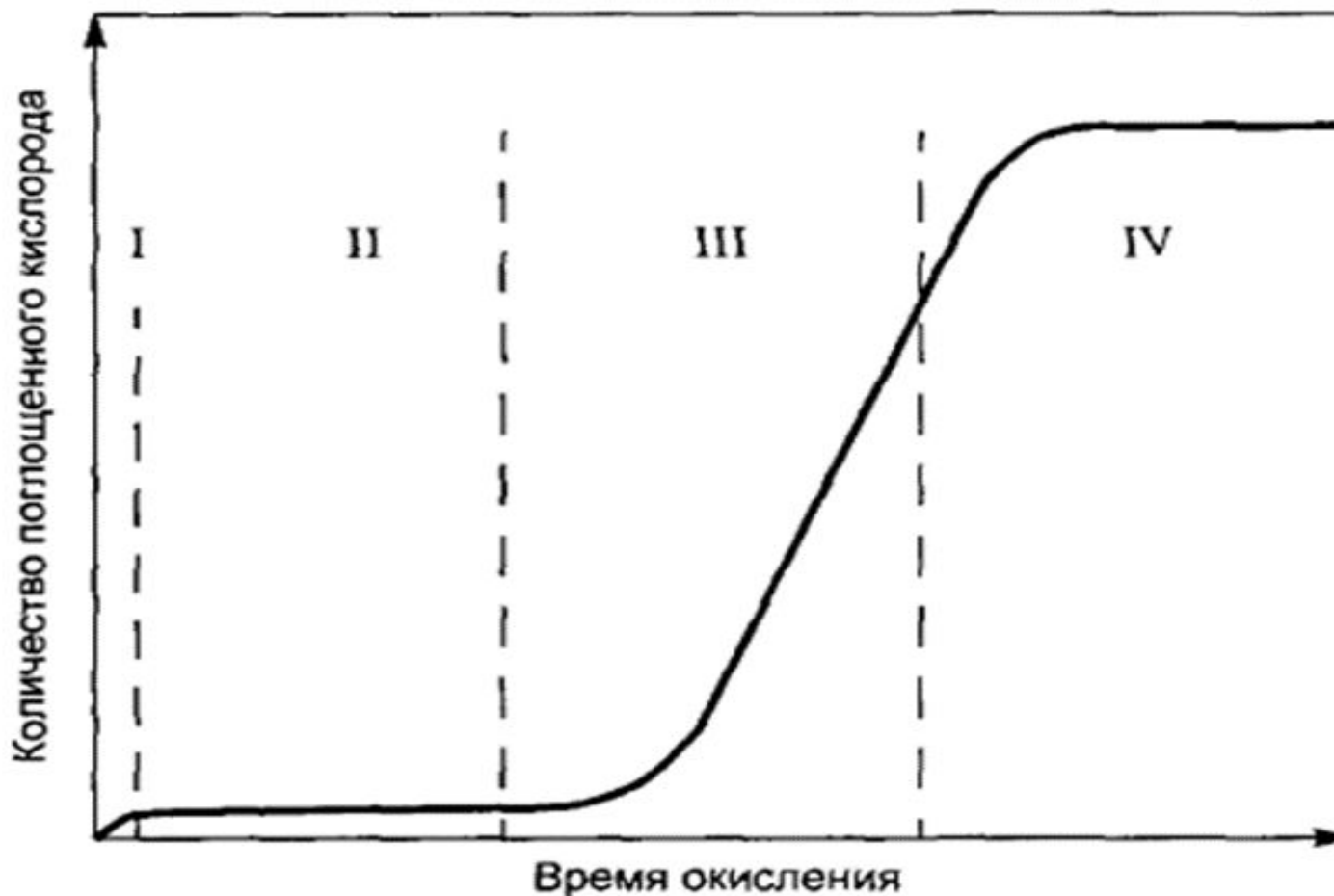
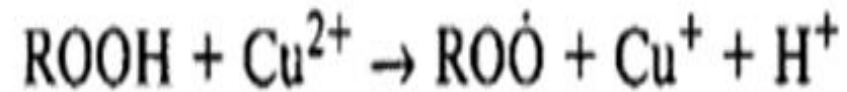


Рис. 7.1. Кинетическая кривая окисления полимеров:

I — быстрое присоединение O_2 к возбужденной макромолекуле; *II* — индукционный период; *III* — рост цепей и их ветвление; *IV* — обрыв цепей

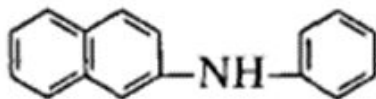
Наличие в полимере даже в виде примесей (10³—10⁴ %) солей металлов с переменной валентностью, например меди, ведет к окислительно-восстановительным реакциям гидропероксидов с образованием новых радикалов:



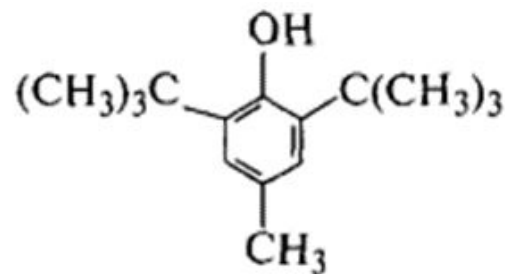
Для нейтрализации активности таких солей в полимеры вводят органические производные фосфинов, фосфиты, меламин, оксамиды и др., способные образовывать с ними стабильные комплексы.

Для замедления процессов окисления в полимерные материалы вводят антиоксиданты (ингибиторы окисления), действие которых сводится к поглощению возникающих радикалов и остановке развития цепной реакции или к разрушению пероксидов, не успевших разложиться с образованием новых радикалов.

Свойствами водородсодержащих ингибиторов (тН) обладают вторичные ароматические амины, бисфенолы, фенолсульфиды, например фенил-β-нафтиламин (неозон Д), 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол (ионол, алкофен БП):

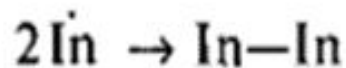
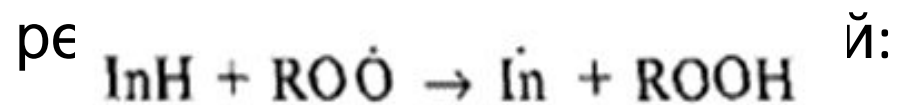


фенил-β-нафтиламин

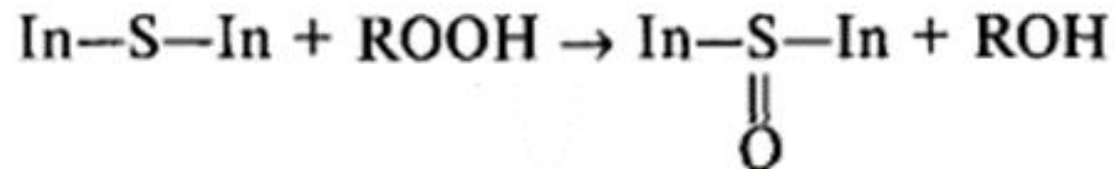


2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол

Подвижный атом водорода ингибитора легко отрывается и присоединяется к радикалу ROO•, обеспечивая обрыв цепи, а малоактивные радикалы In



Разрушение пероксидов наблюдается в присутствии серосодержащих ингибиторов с образованием гидроксилсодержащего полимера:



Окислительное старение, как правило, идет параллельно с термическим и световым старением. Повышение температуры и наличие освещения сокращают индукционный период и ускоряют окислительные процессы в полимерах

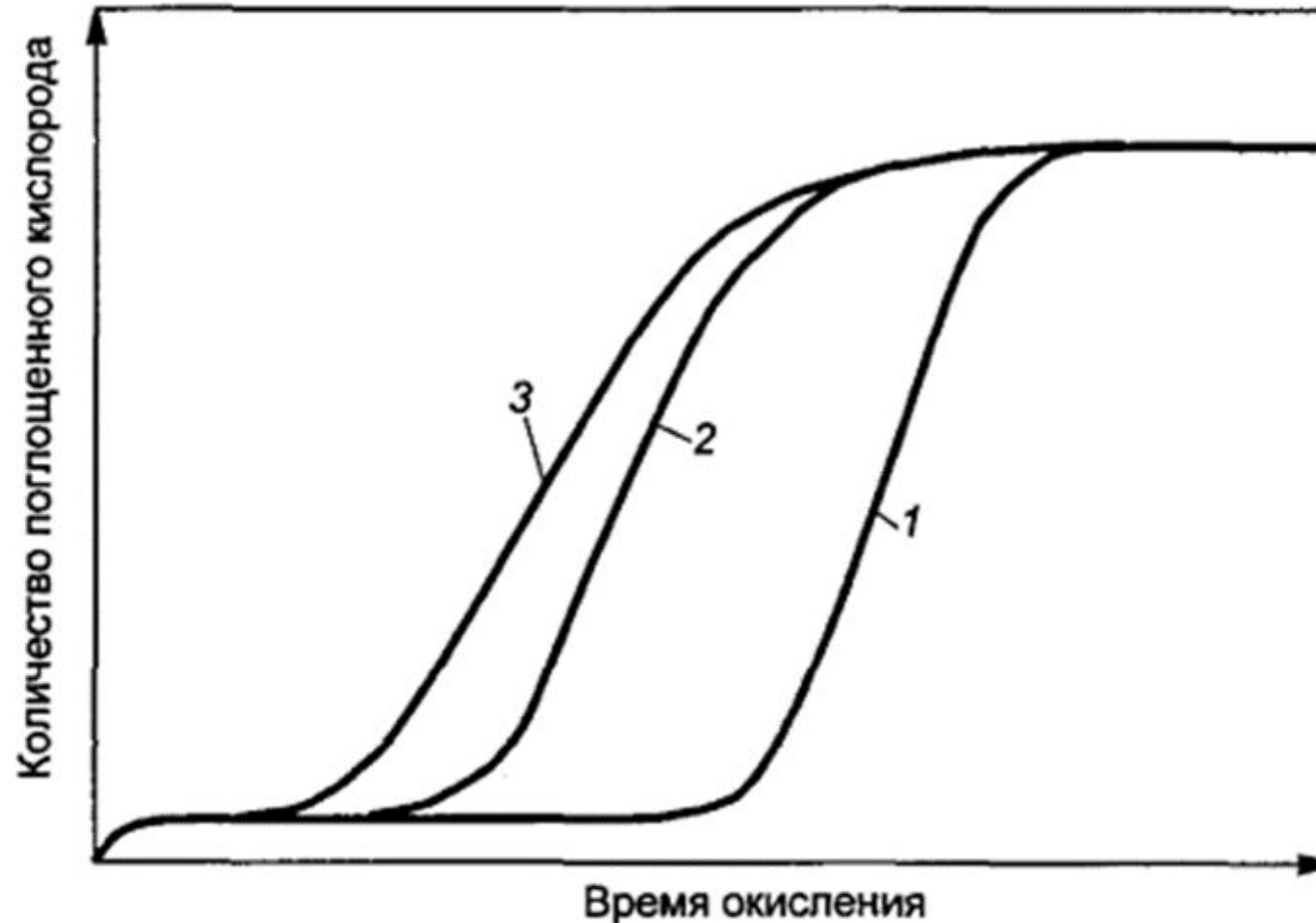


Рис. 7.3. Влияние температуры и освещения на период индукции процесса окисления полимеров:

1 — окисление при T_1 в темноте; *2* — окисление при $T_2 > T_1$ в темноте; *3* — окисление при T_2 и солнечном освещении

Кислород попадает в объем полимера в результате диффузионных процессов; скорость изменения его концентрации описывается уравнением:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} - kc, \quad (7.1)$$

где c — концентрация O_2 ; D — коэффициент диффузии; x — расстояние от поверхности; k — константа скорости реакции окисления.

Если скорость диффузии, характеризуемая $D \frac{d^2c}{dx^2}$, мала, то окисление замедляется. Поэтому скорость и глубина окисления пленок и поверхностных слоев изделий больше, чем внутренних слоев толстостенных изделий, в которых концентрация кислорода невелика.

По этой причине в материалы, применяемые для изготовления пленочных или тонкостенных изделий (0,6— 1,00 мм), обязательно надо вводить антиоксиданты. Стойкость полимеров к окислению повышается с увеличением плотности, так как снижается скорость диффузии кислорода в них. При повышении степени кристалличности полимеров (увеличении плотности) возрастает их стойкость к окислительному старению

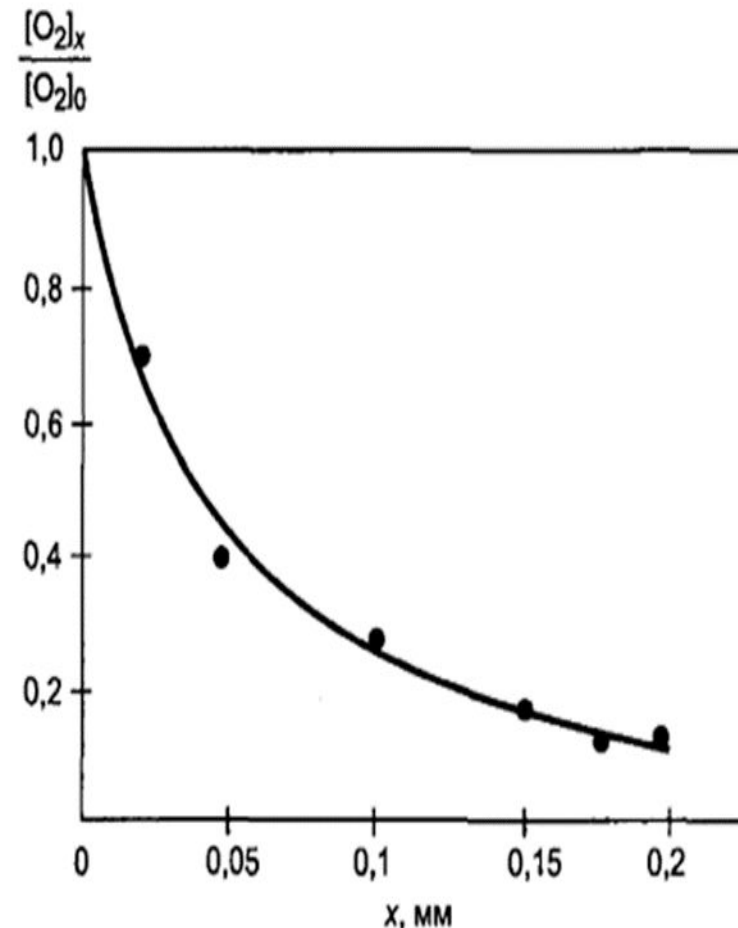


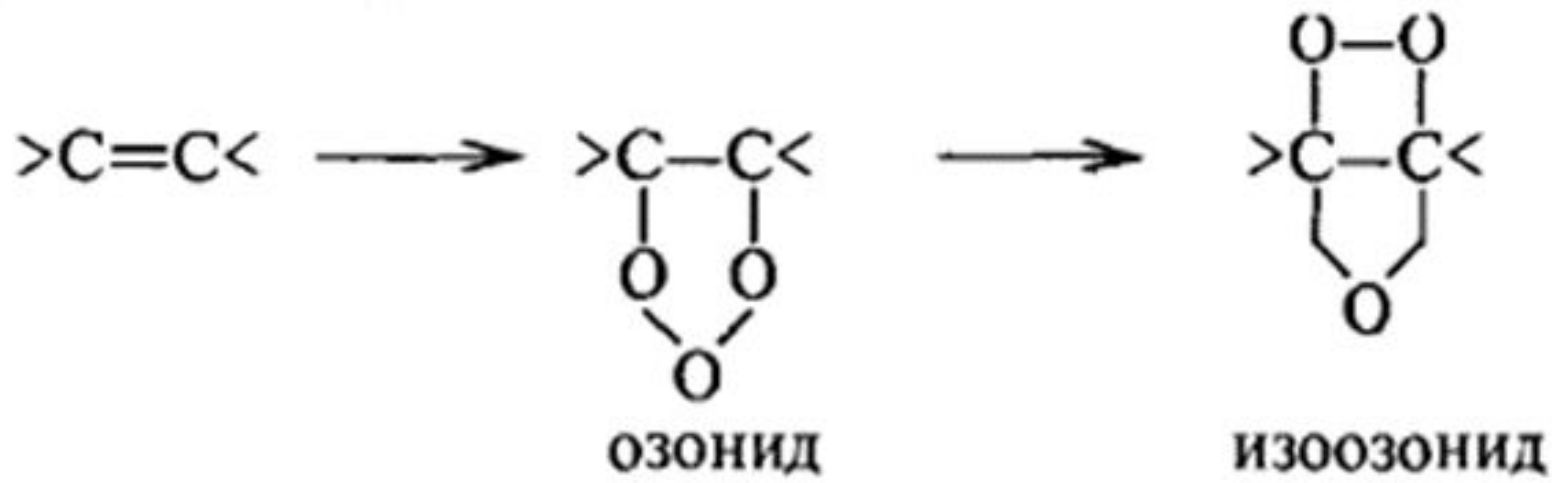
Рис. 7.4. Относительная концентрация кислорода в образце полипропилена на разном расстоянии от поверхности x ($T = 120$ °C):

$[O_2]_0$ — концентрация кислорода на поверхности образца, $[O_2]_x$ — то же, на расстоянии x от поверхности

Озонное старение

В атмосфере всегда содержится небольшое ($2 \cdot 10^{-6}$ — $6 \cdot 10^{-6}$ %) количество озона, который образуется при воздействии атмосферного электричества и коротковолновой части солнечной радиации на кислород воздуха. В закрытых помещениях озон может образоваться при наличии УФ-, γ - или рентгеновского излучения.

В отличие от кислорода озон настолько активен, что не успевает диффундировать в объем полимера, реагируя только в поверхностных слоях изделия. Сущность озонного старения заключается в резком ускорении разрушения материалов за счет присоединения O по двойным связям макромолекул полимеров с последующей изомеризацией озонида в изоозонид:



Старение под действием механических напряжений

Механические напряжения вызывают структурные изменения в полимерных материалах как в условиях переработки, так и в условиях эксплуатации изделий, когда действуют внешние нагрузки и остаточные напряжения, возникшие в процессе формования.

Под действием внешней нагрузки в полимере накапливается упругая энергия деформации химических связей $\Delta U_{\text{упр}}$, которая снижает активационный барьер процесса деструкции химических связей. Поэтому энергия, необходимая для распада макромолекулы в условиях действия напряжения, равна

$$U(\sigma) = U_0 - \Delta U_{\text{упр}}, \quad (7.2)$$

где U_0 — энергия разрушения связей в ненапряженном образце,
а константа скорости реакции деструкции составляет

$$K = K_0 E^{-\frac{U(\sigma)}{kT}}, \quad (7.3)$$

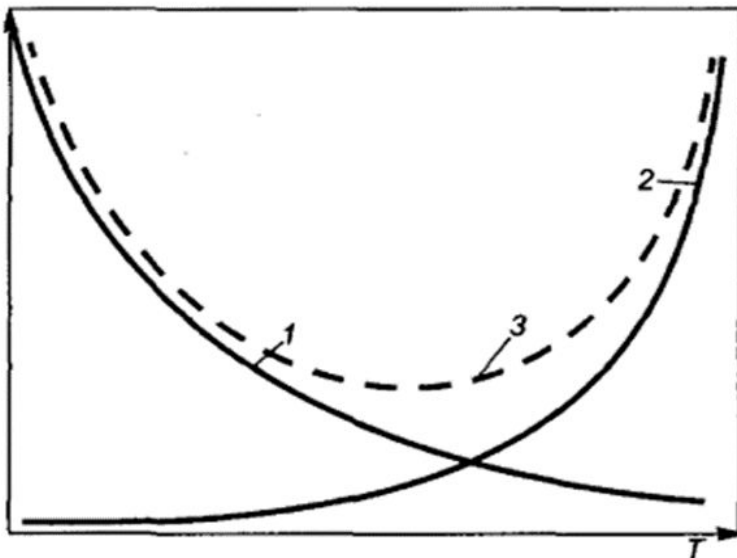
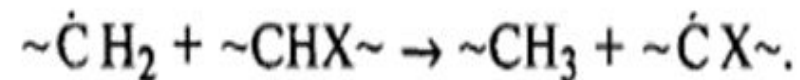


Рис. 7.5. Влияние температуры T на интенсивность деструкции I полимеров:
1 — механической; 2 — термической; 3 — термомеханической

Наиболее благоприятные условия для разрыва молекулярных цепей под действием напряжений создаются при $T < T_c$. Основные перенапряжения при действии механической нагрузки локализуются в главной цепи полимера. При этом возникают два первичных радикала со свободной валентностью на конце цепи. В полимерах винилового ряда (ПЭ, ПП, ПВХ, ПС и др. $\sim \dot{C}H_2$ или $\sim \dot{C}XZ$ (X и Z — атомы водорода или боковые заместители), а в каучуках образуются аллильные радикалы $\sim CX=CY-\dot{C}H_2$.

Активные радикалы с высокой скоростью передают заряд на третичные атомы углерода других макромолекул, инициируя



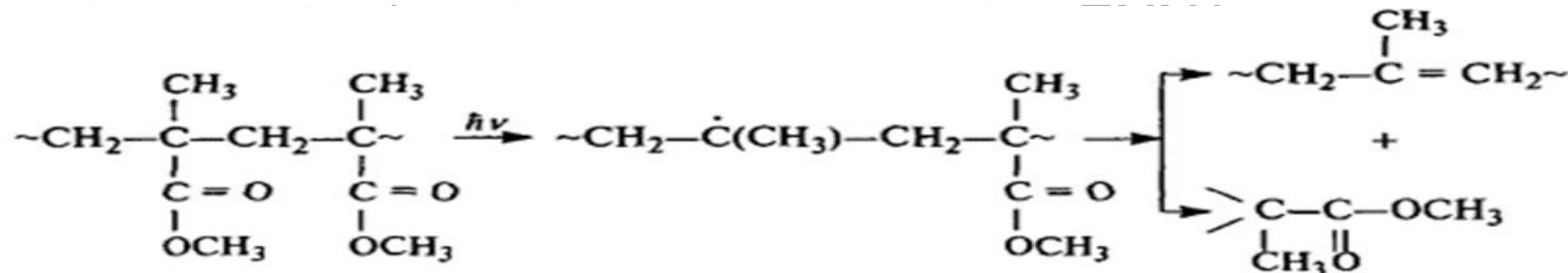
Старение полимеров под действием излучений

Излучение в определенном диапазоне волн оказывает воздействие на вещество, если оно способно поглощать энергию данной области спектра. Поглощенная энергия расходуется на инициирование химических реакций или превращается в излучение другого типа (например, фотолюминесценция) или в тепловую энергию.

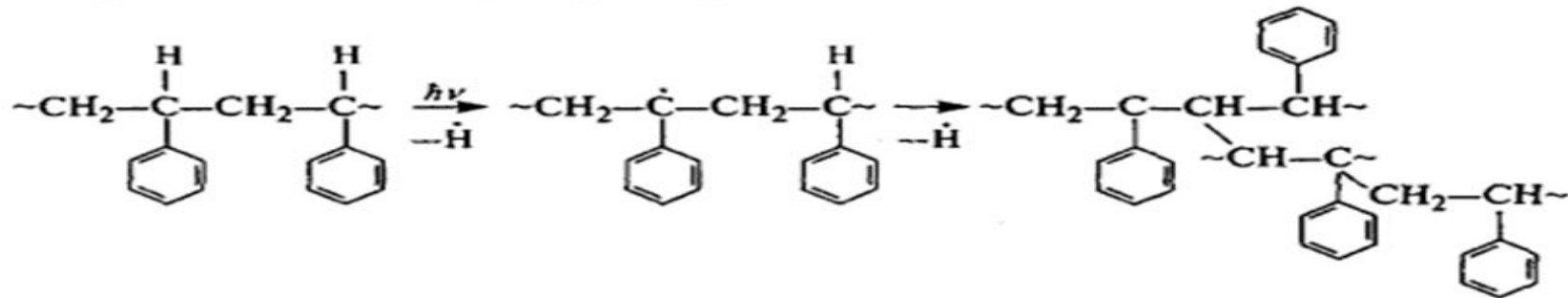
Старение полимеров под действием УФ-лучей (фотоны) и излучений высокой энергии (α - и β -частицы, нейтроны, γ -лучи, рентгеновские лучи) связано с явлением возбуждения электронов и образованием свободных радикалов, инициирующих цепные реакции.

Старение полимеров под действием света

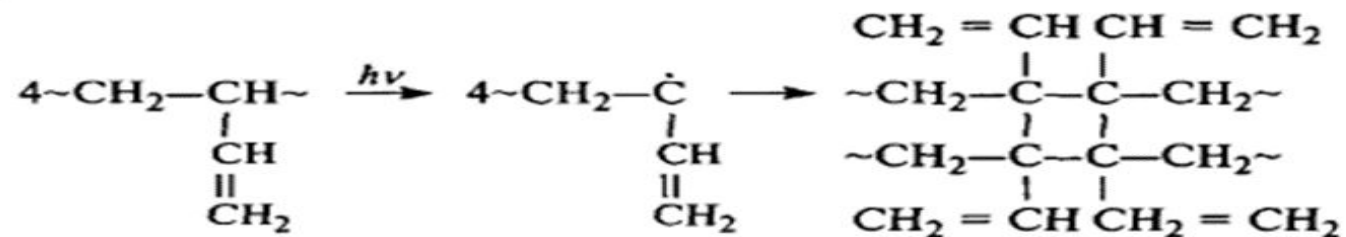
Процессы светового и радиационного старения различаются энергией излучений и распространением в образцах поглощаемой энергии. Энергия фотонов УФ-части спектра близка к энергии химических связей, поглощается в поверхностных слоях вещества; каждый квант участвует только в одном первичном акте взаимодействия с определенными атомами или связями макромолекул.



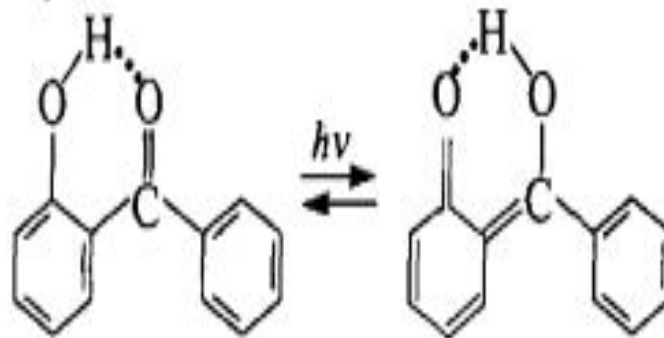
фотосшивание (на примере ПС):



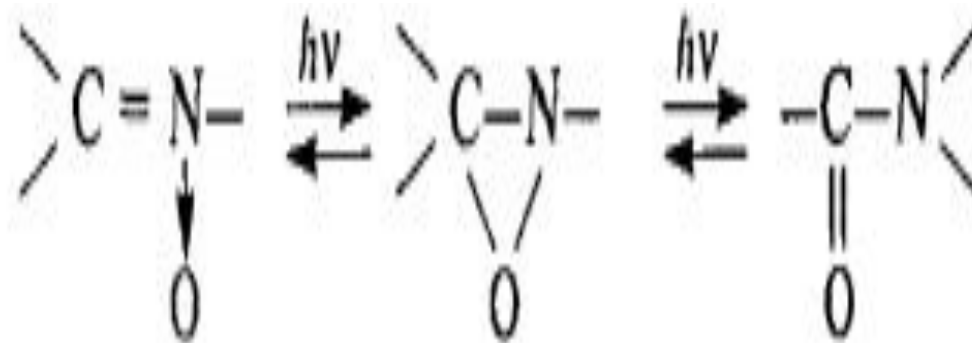
фотоциклизация (на примере *цис*-1,2-полибутадиенового каучука):



Для стабилизации ПО, ПС, ПВХ, ПЭТФ применяют 2-оксибензофенон, изомеризирующийся под действием света:



В полиолефинах при световом старении проявляют себя как ингибиторы химических процессов стабильные нитроксильные радикалы.

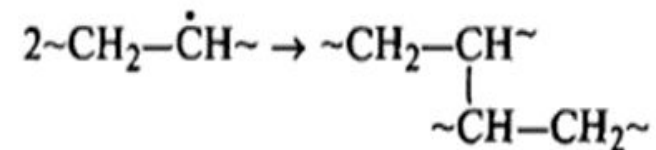
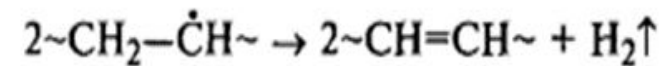
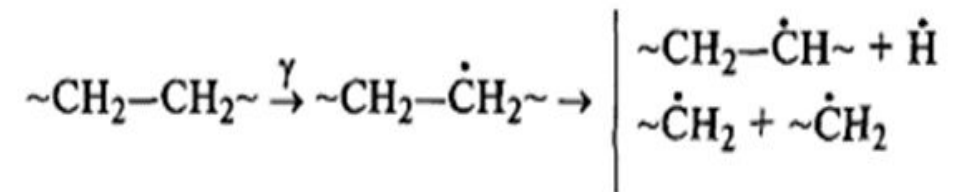
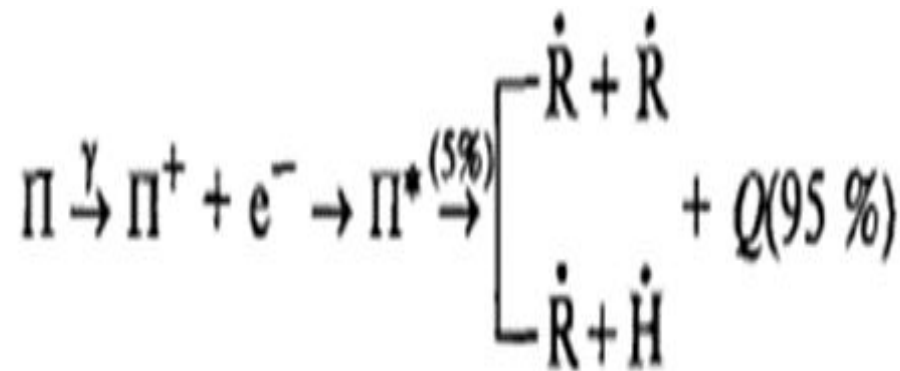


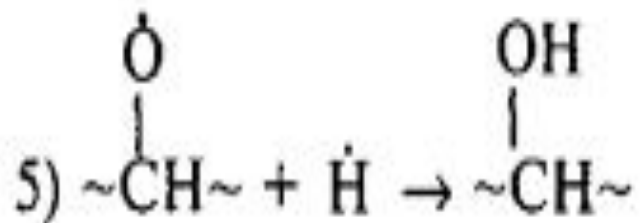
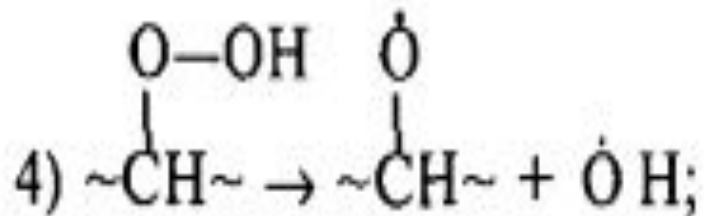
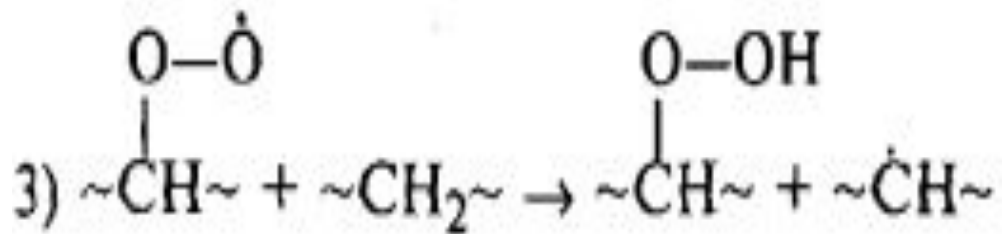
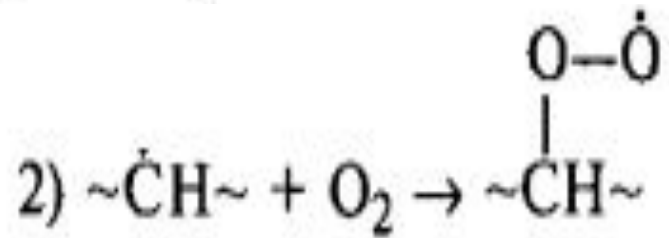
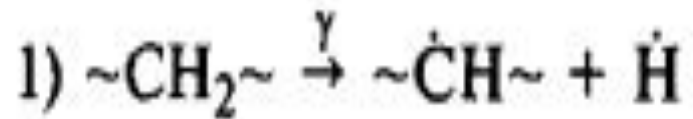
Старение полимеров под действием ионизирующих излучений

К ионизирующим излучениям (излучения высокой энергии) относятся частицы, движущиеся с большими скоростями (α - и β -частицы, нейтроны), рентгеновские и γ -лучи. Энергия ионизирующих излучений существенно выше, чем УФ-излучения, и превышает энергию химических связей. Энергия γ -кванта составляет 9-10 эВ, а $C-C$ связи 2,5-4,5 эВ. Однако только 5 % энергии γ -излучения затрачивается на химические реакции, остальные 95 % рассеиваются в виде тепла (Q). Как и в случае УФ-излучения, действие ионизирующих излучений на полимеры приводит к образованию макрорадикалов.

(здесь P^* — возбужденная макромолекула, которая участвует в химических реакциях).

При облучении ПЭ схема реализуется следующим образом:





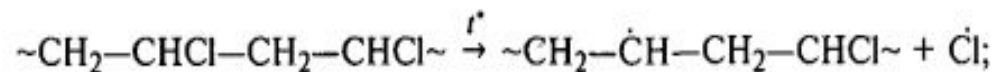
Защиту от действия ионизирующих излучений обеспечивают антирады, механизм действия которых основан на способности поглощать энергию излучения и рассеивать ее в виде тепла или флуоресценции. Антирадами являются ароматические углеводороды (нафталин, антрацен, фенантрен), ароматические амины (N,N-диоктил-, ди-β-нафтил-p-фенилендиамины, дифениламин), фенолы (β-нафтол, пирокатсхин, тиофенолы, дифенилдисульфиды). При облучении полимеров на воздухе эффективная защита обеспечивается совместным действием антирадов и антиоксидантов.

Термическое старение полимеров

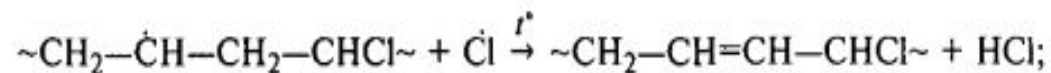
Термическая деструкция — разрыв макромолекул или отщепление от них боковых групп под действием тепла в вакууме или в инертной атмосфере. Если теплота полимеризации ($Q_{\text{пол}}$) ниже 60 кДж/моль, полимер деструктирует до мономера, если выше — термодеструкция приводит к образованию молекул меньшей молекулярной массы.

Термическая деструкция ярко проявляется у ПВХ, который начинает разлагаться при температурах выше 140 °С (ниже температуры текучести $T_T = 160-170$ °С). При его переработке (без пластификаторов, снижающих T_T) отщепляется Cl с последующим распадом цепи, выделением HCl и возникновением двойных связей в молекулах ПВХ:

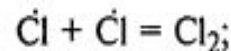
зарождение цепи:



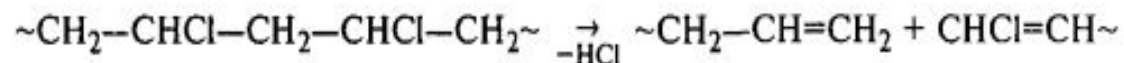
рост цепи:



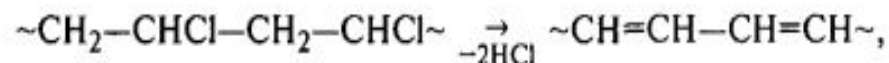
обрыв цепи:



распад цепи:



Выделившийся HCl создает кислую среду, которая катализирует дальнейшее его отщепление, при этом могут образоваться сопряженные двойные связи:



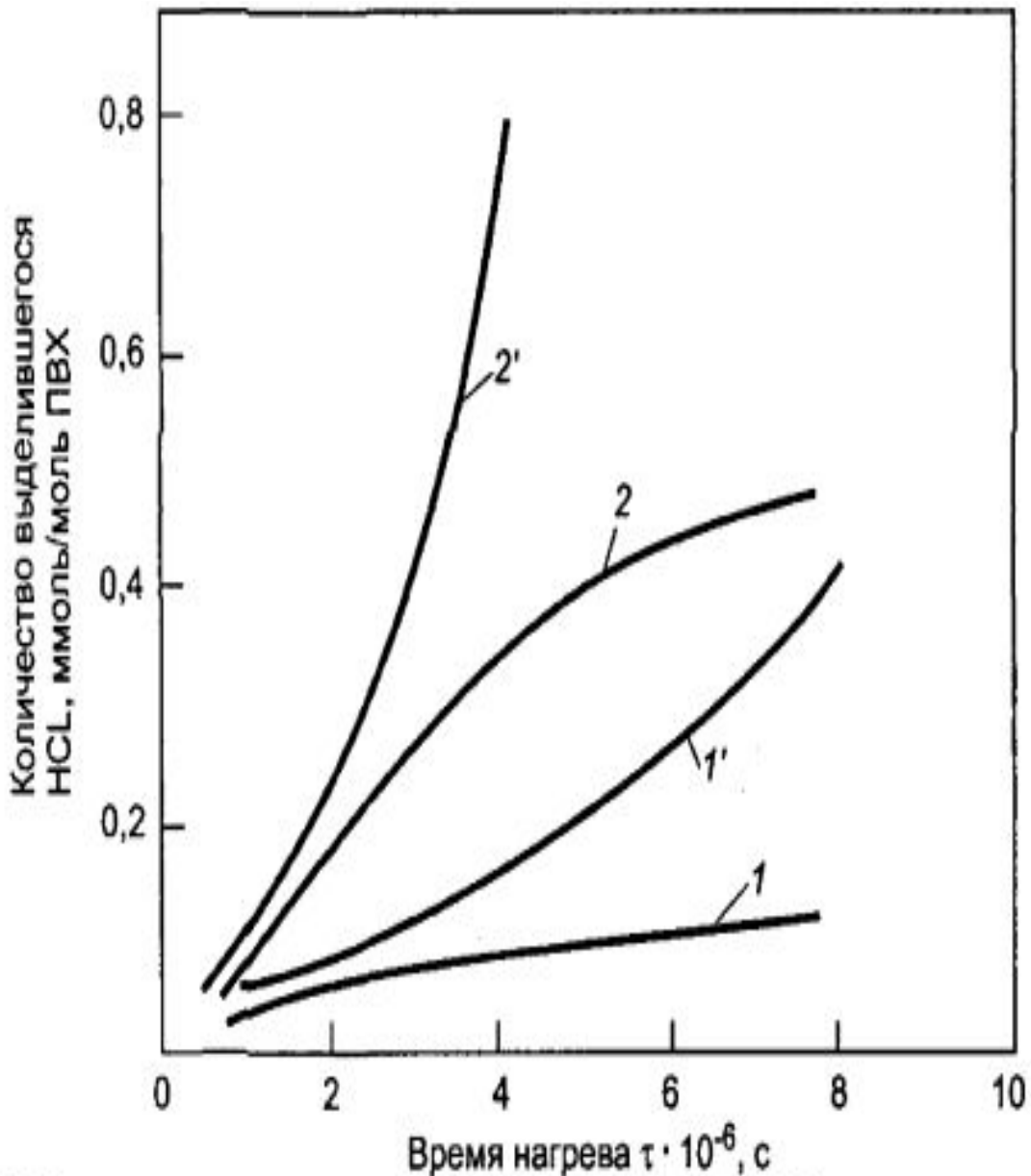


Рис. 7.6. Кинетика выделения HCl из образцов ПВХ при разных температурах в среде азота (1 и 2) и на воздухе (1' и 2'): 1, 1' — 180 °C; 2, 2' — 200 °C

Интенсивность дегидрохлорирования существенно зависит от температуры. Раскрытие двойных связей приводит к сшиванию ПВХ.

Для термостабилизации ПВХ используют первичные стабилизаторы (органические соли Pb, Sn, Cd, Ca, Zn), акцептирующие HCl, и вторичные (фенолы, меламин, производные мочевины, эпоксисоединения), поглощающие радикалы.

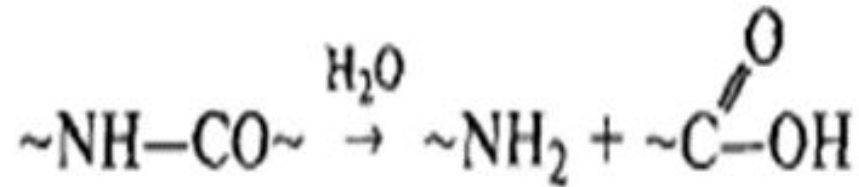
Реальные процессы термостарения являются термоокислительными. В присутствии кислорода увеличивается скорость дегидрохлорирования ПВХ, на промежуточных стадиях процесса радикалы образуют пероксиды, в конечных продуктах деструкции обнаруживаются кислородсодержащие соединения.

С увеличением времени нагрева скорость деструкции снижается (см. рис. 7.6), так как разрыв исходных цепей происходит по местам разветвлений, а их число уменьшается со снижением молекулярной массы. Рост температуры повышает как скорость, так и глубину процесса.

Старение полимеров под действием агрессивных сред

В процессе эксплуатации изделия из полимерных материалов контактируют с различными газами и жидкостями. Если процесс старения полимерного изделия в рабочей среде протекает быстрее, чем в воздушной, то такая среда является агрессивной для данного полимера. Агрессивные среды оказывают на полимерные материалы и изделия из них химическое или физическое воздействие, вызывая изменения структуры.

Под воздействием химических реагентов (кислот, щелочей, некоторых солей, сильных окислителей) происходят реакции расщепления макромолекул. К ним относятся гидролиз, ацилолиз, аминализ в целлюлозе, полиамидах, полиэфирах. Активность химических сред по отношению к каждому типу полимера определяется концентрацией реагента, температурой среды. Так, полиамиды стойки к разбавленным щелочам и слабым кислотам, но разрушаются концентрированной щелочью и сильными кислотами. Вода, в процессе набухания полиамида, при



Стойкостью к кислотам обладают ПВХ, фторопласт, ПЭ, ФАМ (терморезистивный полимер фурфуролацетонных мономеров), сшитые ФФС. Сильные окислители разрушают практически все полимеры.

Под воздействием физически активных сред, диффундирующих в объем полимера, происходит изменение межмолекулярного взаимодействия. При этом повышается сегментальная подвижность, снижается модуль упругости, прочность, ухудшаются диэлектрические характеристики, увеличиваются размеры изделия.

Примером является снижение показателей механических свойств полиамидов и колебания размерных характеристик полиамидных изделий, эксплуатируемых во влажной среде. После сушки у изделий из ПА восстанавливаются размеры и механические показатели. Для стабилизации размеров и свойств изделий из полиамидов, работающих во влажной среде, рекомендуется сразу после изготовления проводить их термообработку в минеральных маслах при 150—160 °С. Это обеспечивает повышение влагостойкости изделий во

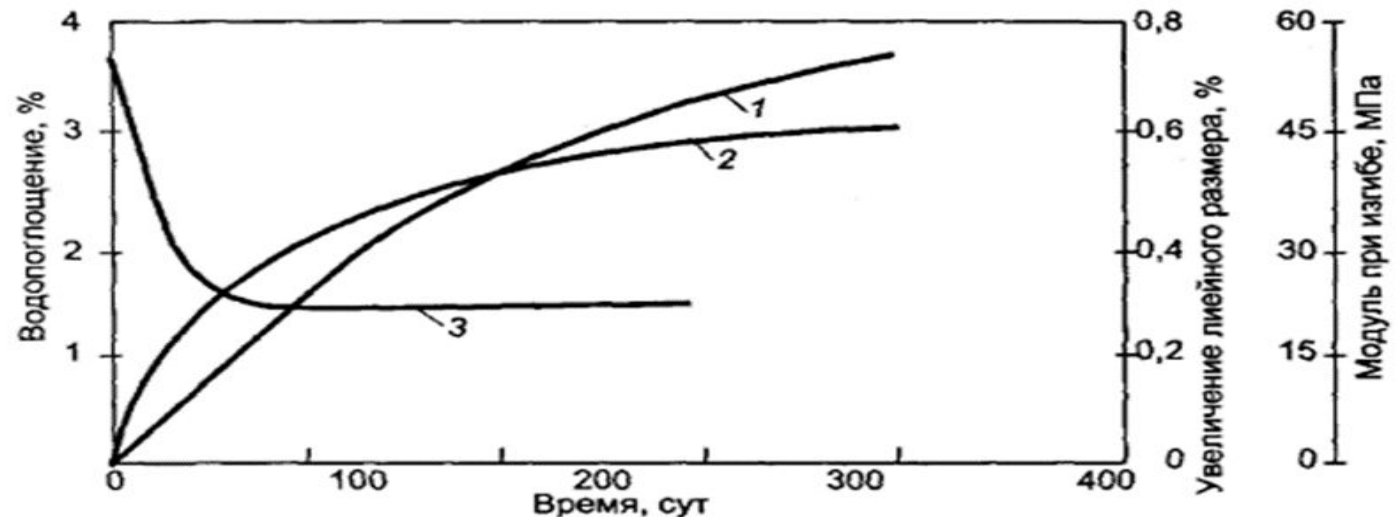


Рис. 7.7. Влияние продолжительности выдержки в воде при 20 °С на характеристики образцов ПА-6:

1 — изменение размеров образцов; 2 — водопоглощение; 3 — модуль (при изгибе)

Старение под действием микроорганизмов и бактерий

При повышенных влажности (90—96 %) и температуре (30—36 °С), характерных для условий тропиков и субтропиков, при отсутствии солнечного света особую роль приобретает устойчивость полимеров к действию микроорганизмов — в основном плесневых грибов. Плесневые грибки развиваются на поверхности изделий из полимеров, содержащих гидролизующийся азот (полиуретаны), ОН- или СНО-группы, а также добавки аналогичного состава, включая древесные наполнители.

Миграция добавок из объема полимера на поверхность ускоряет их поглощение плесенью. Ненаполненные и не содержащие добавок полимеры (ПА, ПЭТФ, ПЭ, ПС, ПВХ, ФФС, ПММА, ПАН и др.), как правило, имеют удовлетворительную или хорошую устойчивость к микроорганизмам.

Устойчивость полимеров к действию микроорганизмов и бактерий повышается введением в них фунгицидов: солей ртути, хлор- и сульфозамещенных фенолов, оксихинолина и его солей с медью.

Старение полимеров как результат релаксационных процессов.

При эксплуатации изделий даже в естественных условиях наблюдается изменение их свойств вследствие развития процессов кристаллизации и рекристаллизации (формирования в изделии более совершенной кристаллической структуры, чем образовавшаяся при его изготовлении), релаксации остаточных термических и ориентационных напряжений за счет развития микротрещин, а также изменение размеров изделия как результат дополнительной усадки или развития ползучести под нагрузкой.

Старение полимерных материалов в результате миграции низкомолекулярных компонентов.

В состав полимерных материалов входят различные добавки, отличающиеся степенью растворимости в полимере, а, следовательно, и миграционной подвижностью. Миграция низкомолекулярных добавок связана с градиентом их концентрации в объеме полимера и во внешней среде. Чем выше летучесть добавки при условиях хранения полимера или эксплуатации изделия, тем быстрее снижается ее концентрация в полимере. Миграции способствует повышение температуры эксплуатации, контакт с жидкой средой, растворяющей добавки, уменьшение плотности поверхностных слоев изделий. Особенно ярко миграционные процессы проявляются на примере изменения свойств изделий из пластифицированных полимеров: со временем происходит повышение жесткости кабельных оболочек, растрескивание линолеума, изделий из искусственной кожи (пластикаты ПВХ, ПУ).

Методы оценки глубины процессов старения полимеров и эффективности действия стабилизаторов

Для характеристики степени старения материала в условиях переработки используют изменение вязкости расплава при заданных температуре и нагрузке. В этом случае применяют реологические приборы капиллярного или ротационного типа.

С увеличением времени пребывания расплава в рабочей камере прибора в нем накапливаются структурные изменения (снижение молекулярной массы, образование сшитых продуктов), которые ведут к изменению уровня вязкости, а, следовательно, и скорости истечения расплава через капилляр или изменению крутящего момента в ротационном вискозиметре. Критерием термостабильности расплава — временем термостабильности τ , принято считать время пребывания материала в рабочей камере, за которое вязкость изменится на 15 % от исходного значения. Для некоторых полимеров допустимая границы изменения свойств определяется не только вязкостью, но и изменением цвета (ПВХ) или появлением в вытекающем через капилляр расплаве пузырьков газообразных продуктов

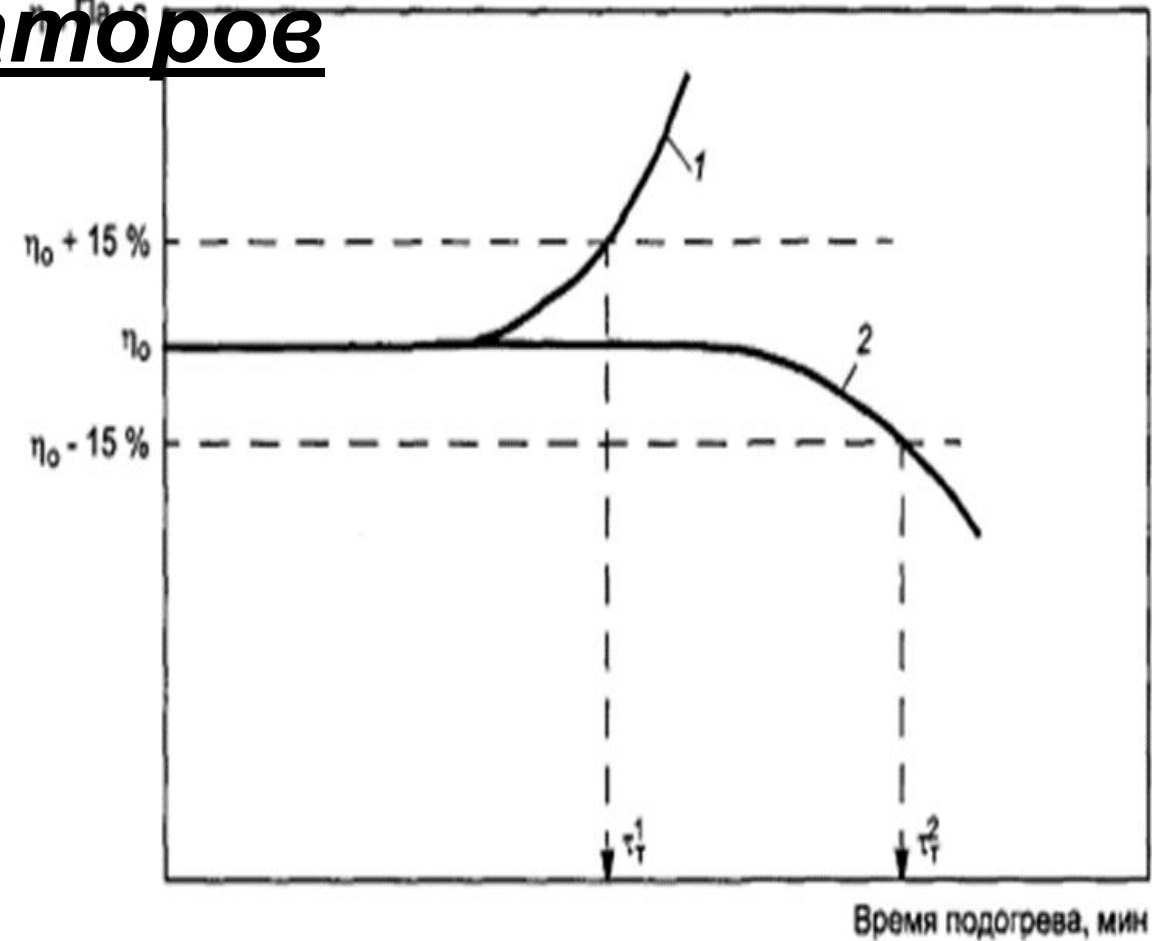


Рис. 7.8. Изменения вязкости расплавов полимеров в результате термоокислительных процессов:

1 — структурирование; 2 — деструкция; τ_1^1 и τ_1^2 — время термостабления

Направления применения ингибиторов старения для полимеров

Разнообразие факторов, вызывающих старение полимеров, огромное количество полимерных материалов, отличающихся по составу, сделало стабилизацию свойств полимерных материалов и разработку новых стабилизирующих систем одним из наиболее важных направлений в производстве и переработке пластмасс. Развивающиеся при старении полимеров процессы, как правило, имеют радикальный характер; первая стадия их - возбуждение макромолекул или образование макрорадикала — определяется типом внешнего воздействия, Дальнейшее развитие реакций воздушной среде ведет либо к выделению низкомолекулярных продуктов, либо к образованию гидропероксидов. Поэтому неорганические стабилизаторы должны образовывать с этими продуктами стабильные соединения, а все органические стабилизаторы характеризуются наличием легко отлепляющихся атомов в составе малоподвижных молекул или способностью к изомеризации под действием внешней энергии, при этом энергия активации стабилизатора в соответствующих процессах должна быть меньше, чем энергия активации стабилизируемого полимера.

Энергия, необходимая для отщепления подвижного атома стабилизатора или его изомеризации, определяется химическим строением молекулы и зависит от температуры. Кроме того, эффективность стабилизаторов может быть обеспечена только при их равномерном распределении в объеме полимера (т. е. при их растворимости в полимер), поэтому для каждого полимера в зависимости от условий его переработки и эксплуатации необходимо подбирать стабилизатор или стабилизирующую систему. Кроме того, при создании новых полимерных материалов стремятся обеспечить патентную чистоту разработки. Все эти моменты привели к тому, что известно несколько тысяч соединений, обладающих свойствами стабилизаторов, хотя большинство из них содержат активные

Полимер	Вид старения	Стабилизатор	
		название	формула
		Эпоксидные смолы (ЭД-6, ЭД-41)	$(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{R}_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)_2$
	Окисление	Эпоксидированное соевое масло Гидрохинон Тиоалкофен БП	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ OH $\text{[(CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_2\text{]}_2\text{S}$ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
	Светостарение	Три(нонилфенил)фосфит 2-(2-окси-5-метилфенил)бензотриазол (тинувин II)	$(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{P}$ $\text{C}_6\text{H}_4-(\text{N}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ OH
ПА	Термоокисление	Технический углерод Неозон Д Ионол	$\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ OH $\text{[(CH}_3)_3\text{C]}_2\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_3$
	Светостарение	Смесь ацетата меди с KI Эфиры пирокатехинфосфористой кислоты Технический углерод	$\text{H}_4\text{C}_6<\text{O}>\text{P}-\text{OR}$
Стеклопластики на основе ненасыщенной полиэфирной смолы	Термоокисление	Технический углерод Неозон Д Эфиры пирокатехинфосфористой кислоты	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{R})-\text{N}_2$ $\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{H}_4\text{C}_6<\text{O}>\text{P}-\text{OR}$
	Светостарение	Технический углерод Фенилсалицилат	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{OC}_6\text{H}_5$
	Светостарение	Бензон О(2-окси-4-метоксибензофенон)	$(\text{HO})_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$
Эпоксидные смолы	Светостарение	Технический углерод	

Таблица 7.1. Примеры применения стабилизаторов для некоторых полимеров

Полимер	Вид старения	Стабилизатор	
		название	формула
Полиэтилен	Термоокисление	Фенил-β-нафтиламин (неозон Д)	$\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$
		2,6-ди- <i>трет</i> -бутил-4-метилфенол (ионол, алкофен БП)	OH $\text{[(CH}_3)_3\text{C]}_2-\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_3$
	Светостарение	2-оксибензофенон	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$
		Бензотриазолы Фосфит П-24	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{R})-\text{N}_2$ $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3\text{O})\text{P}$ R
ПВХ	Термоокисление	Технический углерод	
		Стеараты свинца, бария, кальция Дилаурат дибутилолова	$\text{Me}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_n$ $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COO}]_2-\text{Sn}-(\text{C}_4\text{H}_9)_2$

Прогнозирование долговечности изделий из полимерных материалов.

По результатам ускоренного старения определяют зависимость коэффициента изменения показателя свойства (отношение значения показателя при определённом времени старения к его исходному значению) от времени старения. Эта зависимость используется для прогнозирования срока службы изделий. Однако в везерометах не воспроизводятся условия нагружения изделия при эксплуатации, что делает прогноз

Таблица 7.2. Изменение свойств пленки из ПЭНП в различных условиях старения

Условия старения	Продолжительность старения до изменения показателя на 50 %, сут		
	σ_p , МПа	ϵ_p , %	ПТР, г/10 мин
Эксплуатация в качестве парникового укрытия	Свыше 160	85	20 (снижение)
Тепловое старение при 80 °С в воздушной среде при влажности 65 %	60	40	30 (повышение)
Облучение лампой ПРК-2 при 20 °С в воздушной среде при влажности 65 %	30	15	10 (повышение)
Атмосферное старение на стенде	220	120	15 (снижение)
Старение в везерометре при 25 °С, циклическом изменении влажности и облучении лампой ПРК-2	Свыше 260	90	30 (повышение)

СПІАСИВНО

ЗА

ВНИМАННЯ

Є!