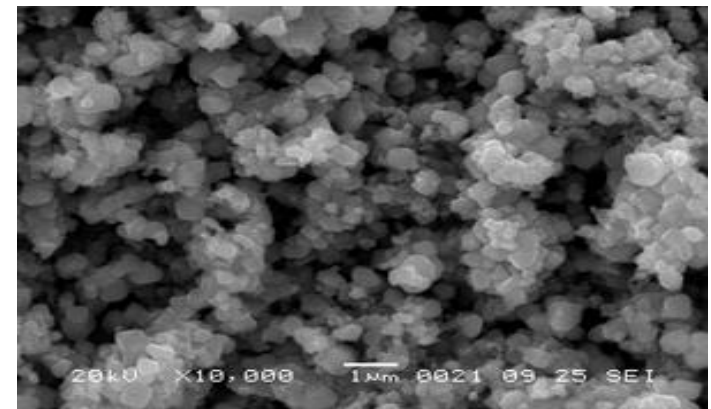


# Виды деструкции

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



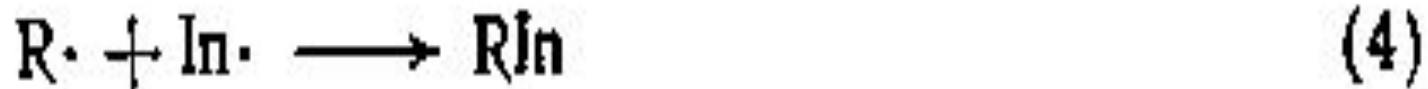
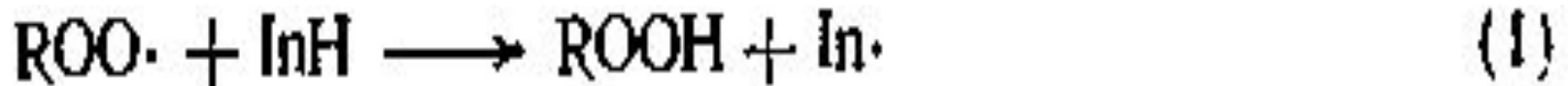
Эти нежелательные явления могут быть устранены путем:

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

# Реакции ингибированного окисления

3

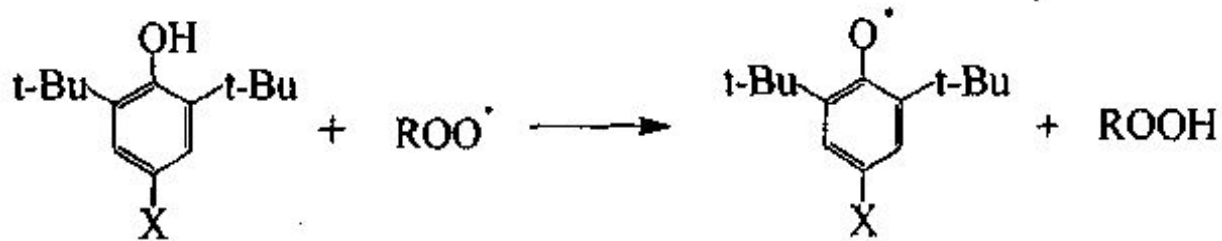
InH – молекула ингибитора



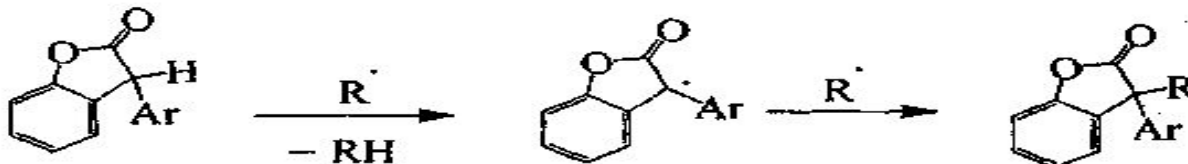
# Ароматические амины и пространственно-затрудненные фенолы – важнейшие стабилизаторы I типа

4

## Ловушки пероксидных радикалов



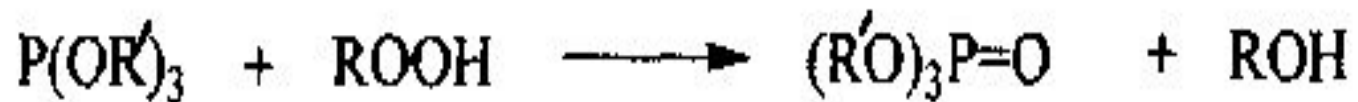
## Ловушки алкильных



# Антиоксиданты II типа

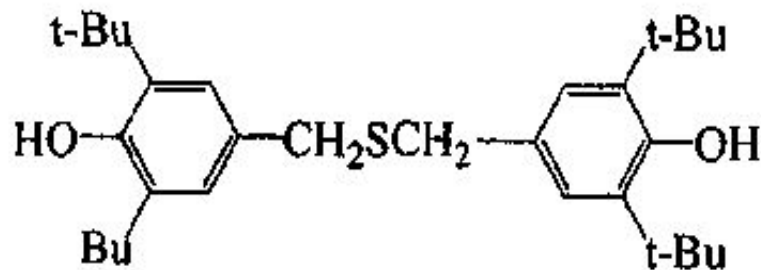
5

*Безрадикальные разрушители гидропероксидов*

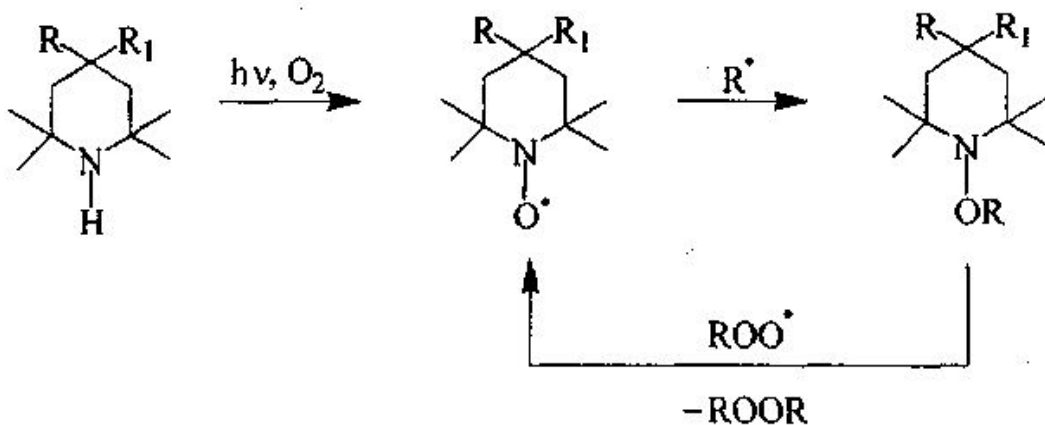


# Полифункциональные стабилизаторы

## сульфиды пространственно-затрудненных фенолов



## пространственно-затрудненные амины (HALS)



# Ухудшение механических свойств

## СВОЙСТВ

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

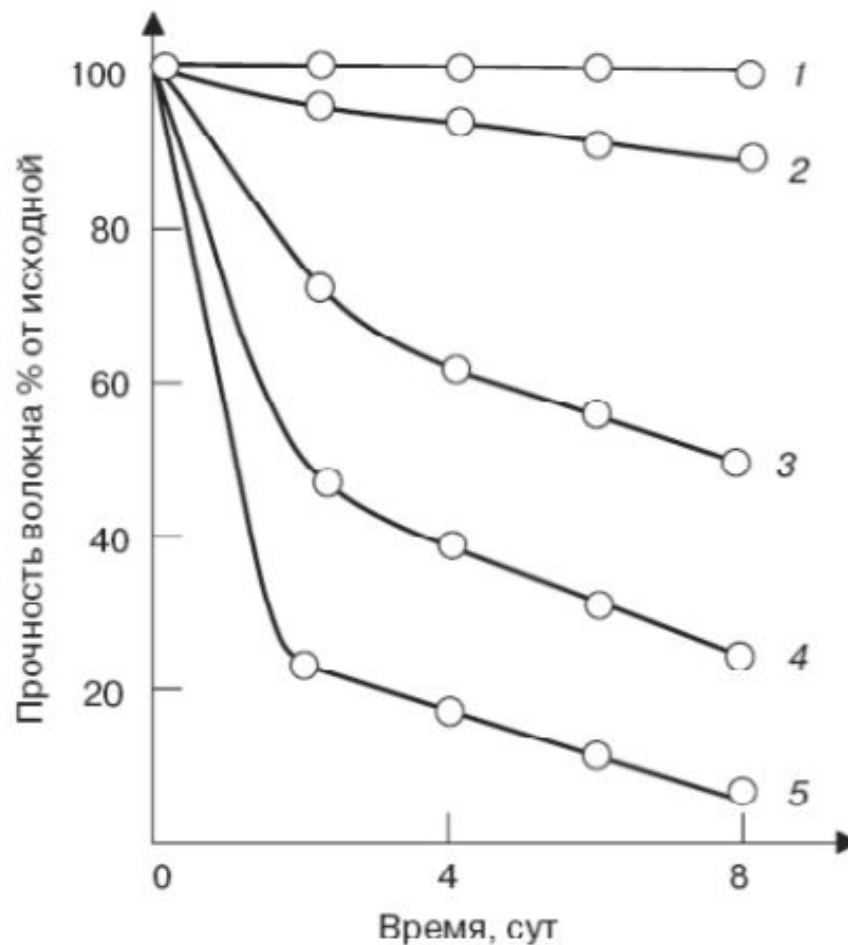
1 — 80 °С;

2 — 100 °С;

3 — 120 °С;

4 — 140 °С;

5 — 160 °С

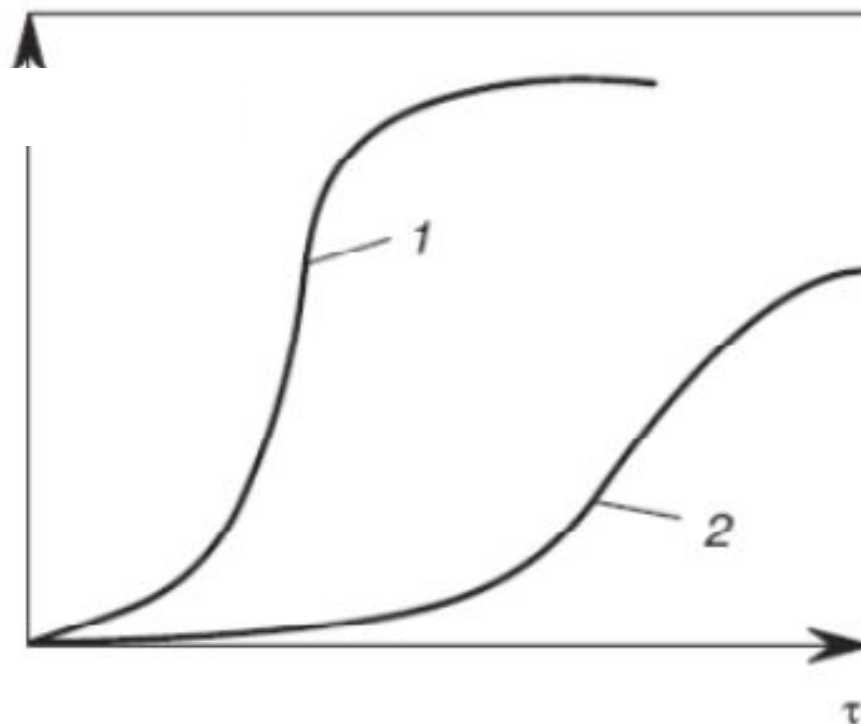


- Термоокислительной деструкцией называют разрушение макромолекул при одновременном воздействии тепла и кислорода.
  
- Условия, при которых возможно окисление:
  - 1) Во время переработки (расплав полимера)
  - 2) Во время эксплуатации (готовое изделие)



# Кинетика окисления

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

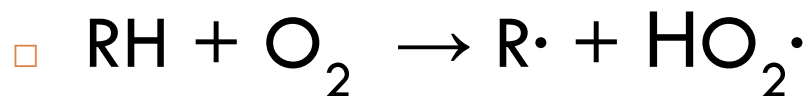


# Стадии процесса окисления

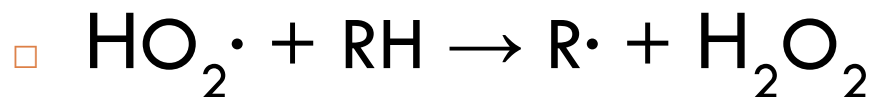
- 1) Инициирование кинетических цепей
- 2) Продолжение кинетической цепи
- 3) Разветвление кинетической цепи
- 4) Обрыв кинетической цепи

# Инициирование кинетических цепей

Процесс зарождения кинетических цепей происходит по следующей схеме:



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



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



# Продолжение цепи

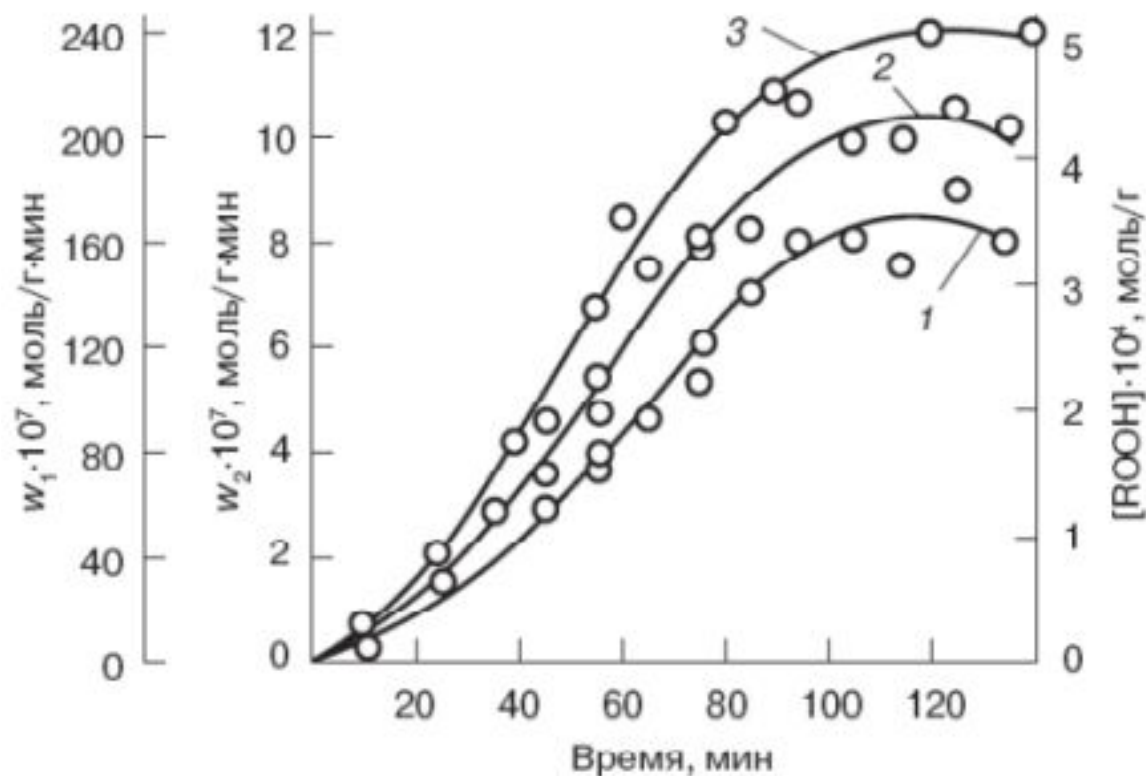
Эта стадия включает в себя чередующиеся реакции:

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

# Скорость окислительной деструкции

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

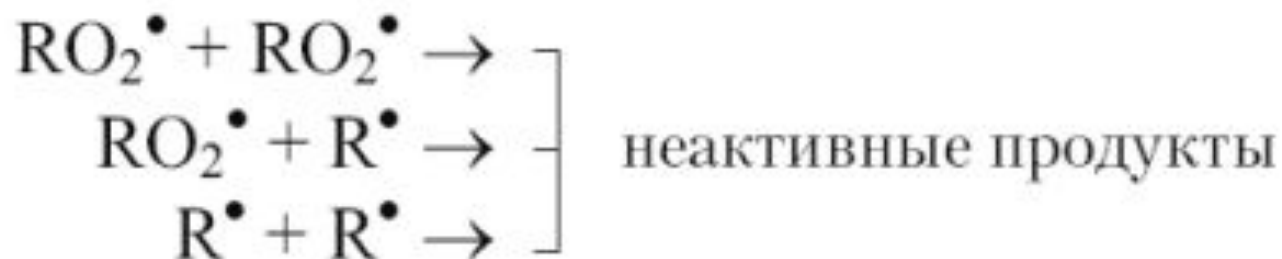
- 1 — 200;
- 2 — 400;
- 3 — 600 мм рт. ст.



# Разветвление кинетической цепи

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

# Обрыв кинетической цепи



Уравнения скорости поглощения кислорода полимеров:

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

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

# Принципы стабилизации полимеров

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



# Термостабилизаторы

- 1) Акцепторы низкомолекулярных продуктов деструкции ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$  и др.)
- 2) Акцепторы свободных радикалов
  - а) Увеличение скорости обрыва кинетических цепей
  - б) Уменьшение скоростей зарождения и разветвления цепей
- 3) Антиоксиданты

# Антиоксиданты

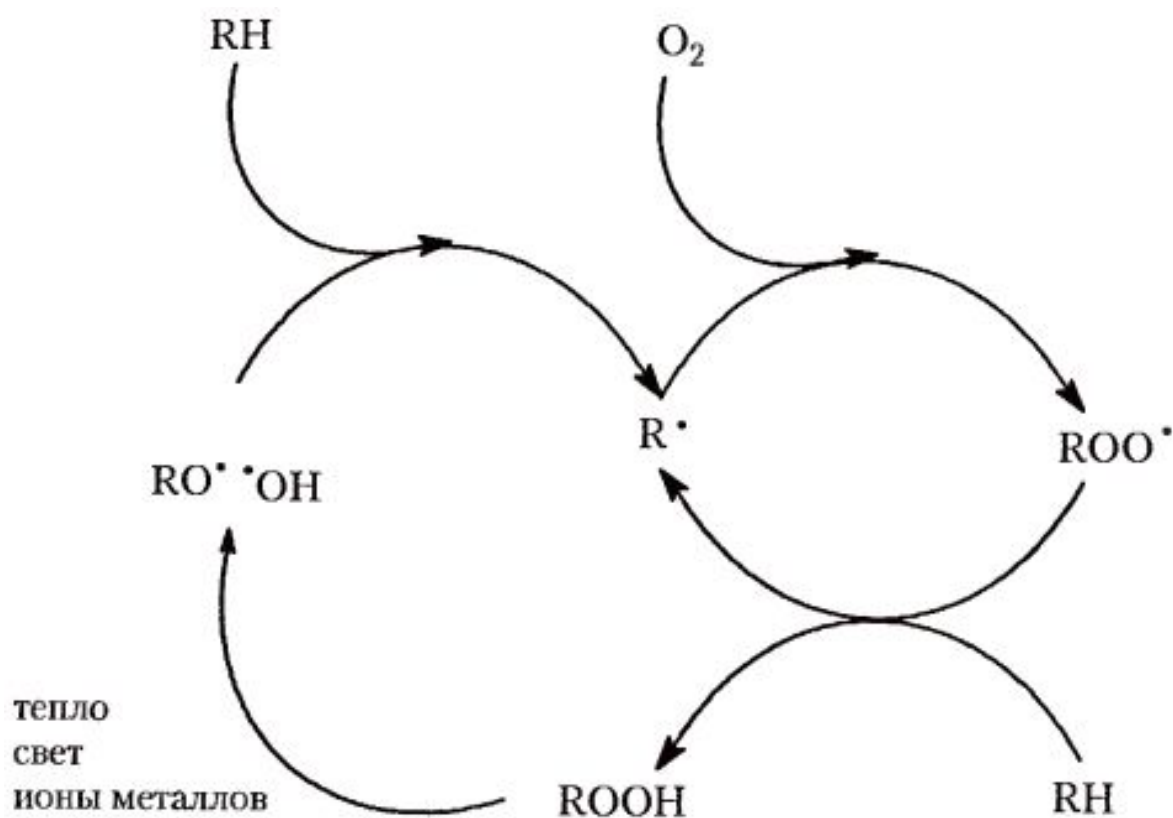


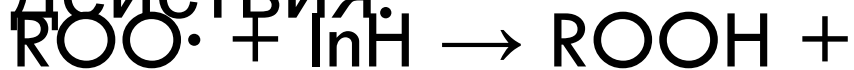
Схема 1. Основные реакции окисления полимера, показанные с помощью смыкающихся циклов, которые разрушают полимер через реакции разрыва связей с участием алкоксирадикалов

# Ароматические ингибиторы

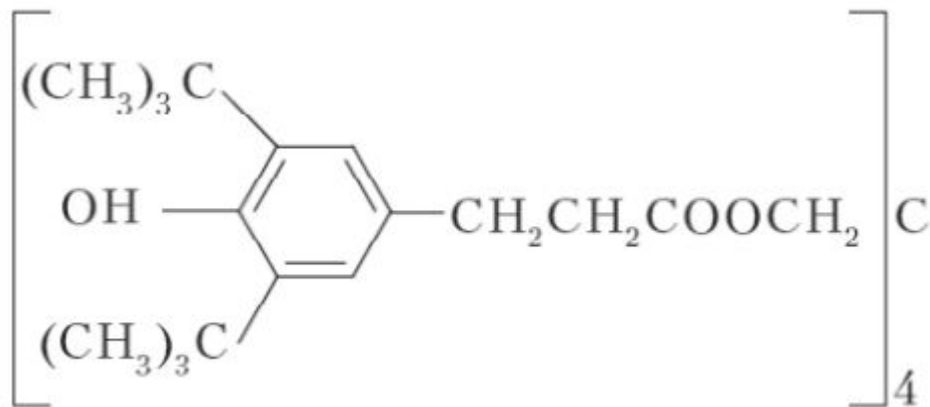
- В качестве ингибиторов можно использовать:
- Фенолы, нафтолы, ароматические амины, аминифенолы, диамины

Принцип

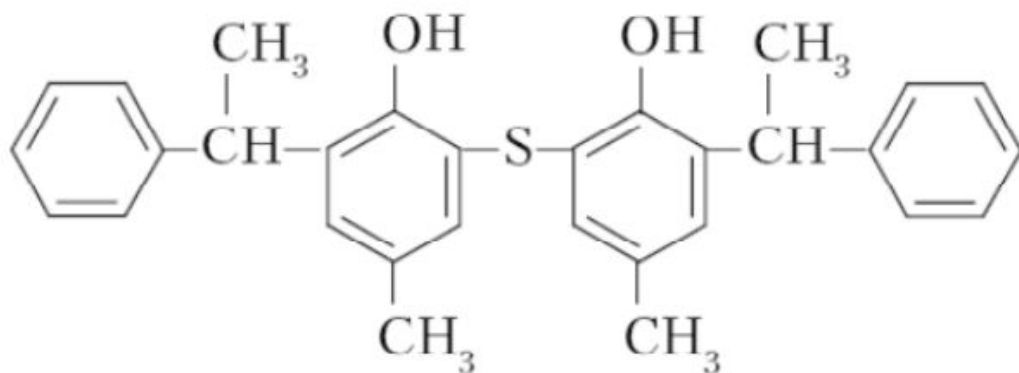
действия:



# Примеры ароматических ингибиторов

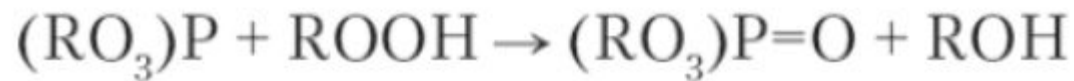
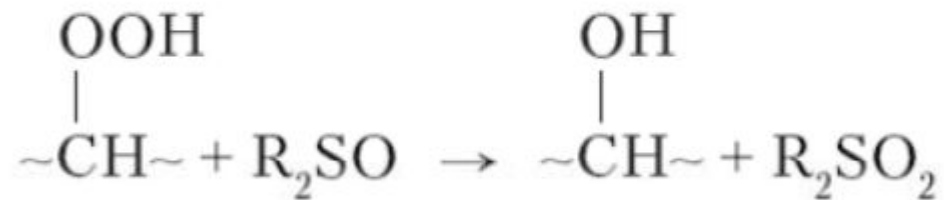
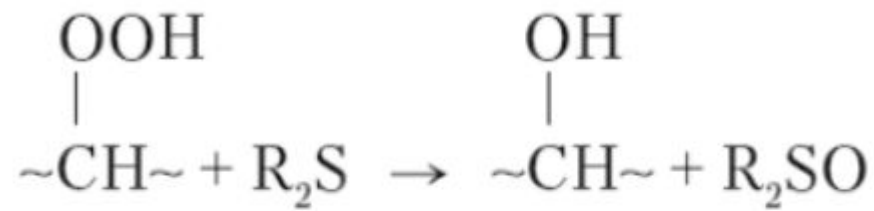


Ирганокс-1010 - эфир  
3,5-ди-третбутил-4-  
гидроксифенилпропио  
новой кислоты и  
пентаэритрита

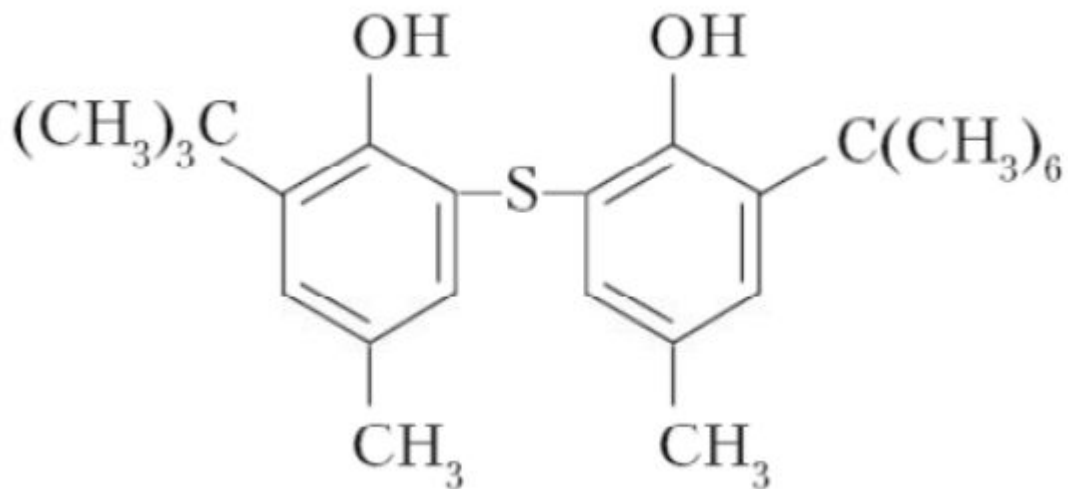


Ирганокс-1076 - 2,6-  
ди-трет-бутил-4-  
октадецилпропиони  
л-фенол

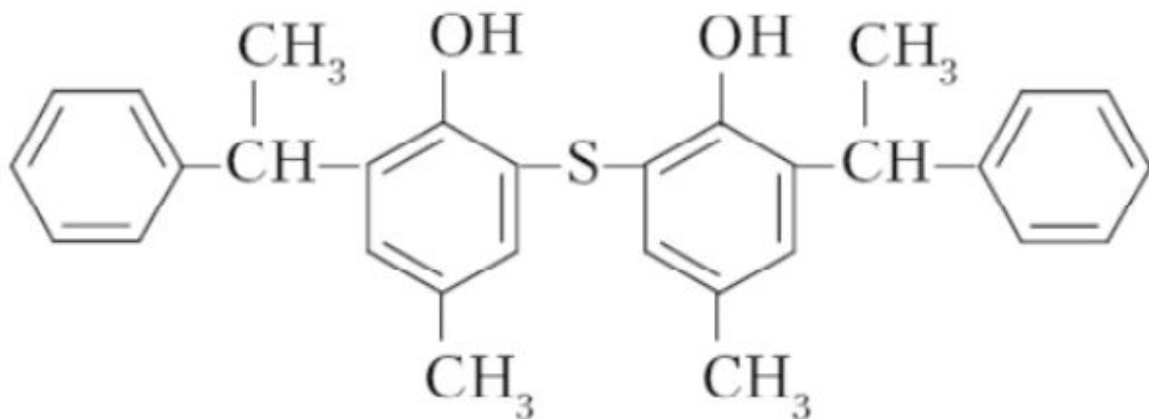
# Стабилизаторы, разрушающие инициаторы



# Примеры стабилизаторов, разрушающих инициаторы



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



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

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

# Формулы расхода антиоксиданта и концентрации активных центров $n$

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

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

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



# Критическая концентрация антиоксиданта

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

# Поглощение кислорода полимером

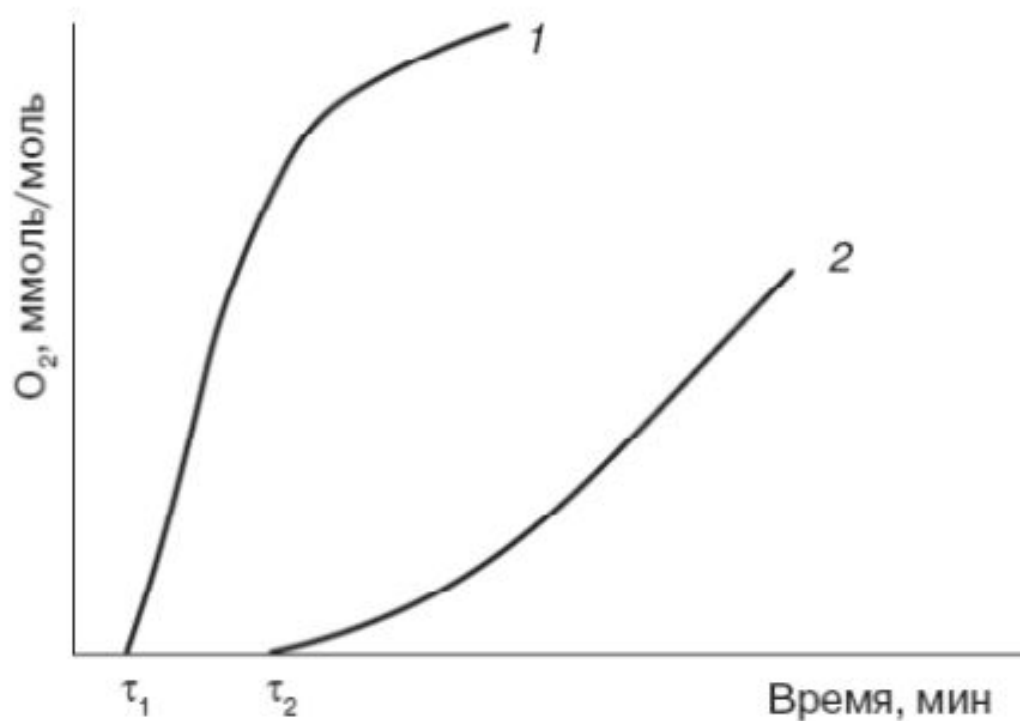


Рис.4. Кинетические кривые окисления полипропилена при 1500°C: 1 — без антиоксиданта; 2 — в присутствии фенил- $\beta$ -нафтиламина,  $\tau_1$  и  $\tau_2$  — периоды индукции.

# Зависимость периода индукции от концентрации ингибитора

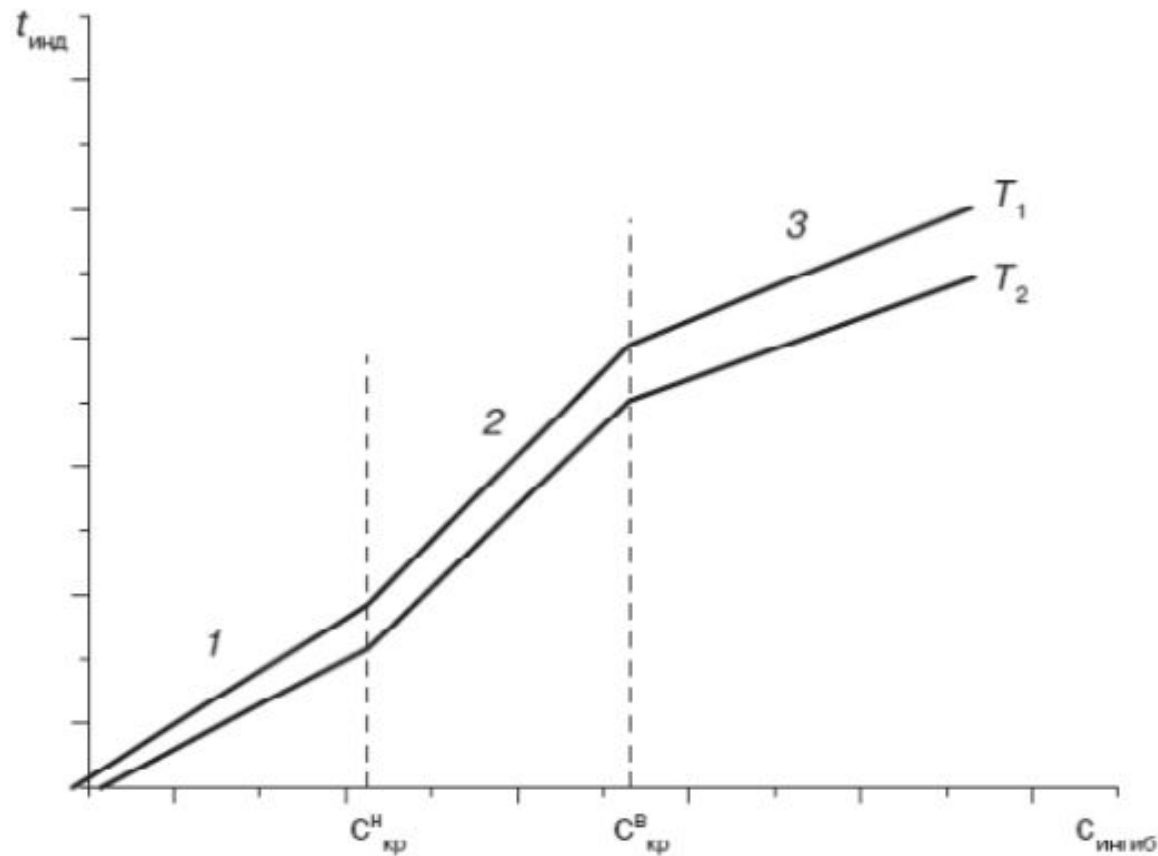


Рис. 5. Зависимость периода индукции от концентрации ингибитора

# Синегрические смеси

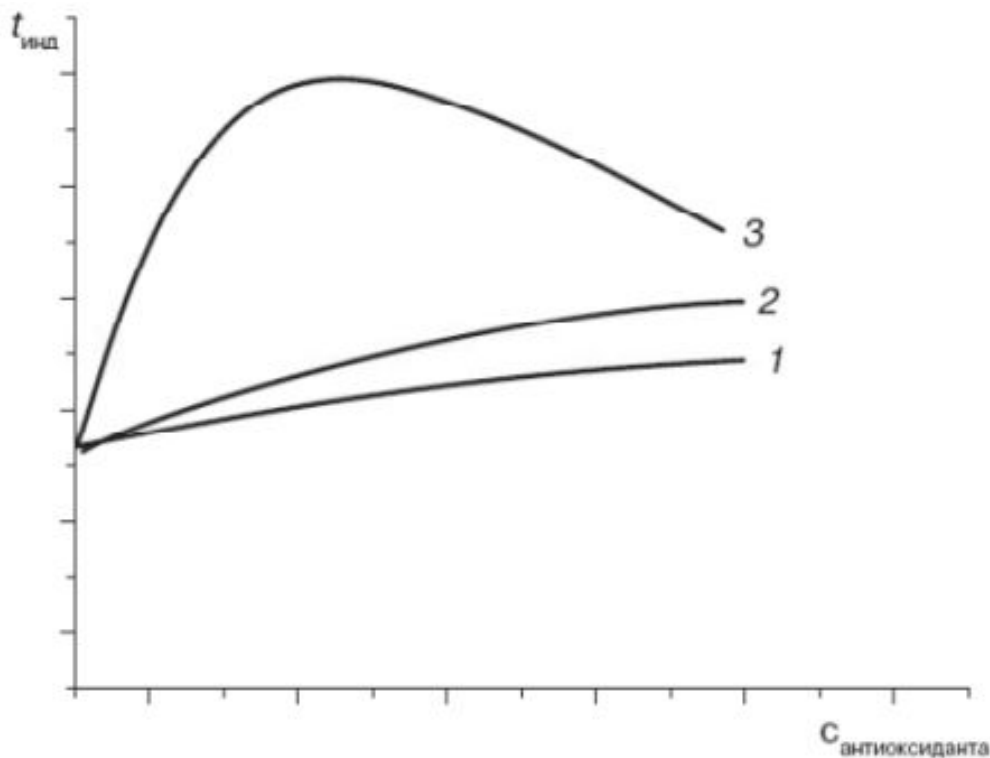


Рис. 6. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от состава и концентрации антиоксиданта: 1 — дилаурилтиодипропионат; 2 — 4,4-метиленбис-(2,6-трет-бутилфенол); 3 — смесь двух антиоксидантов

# Оценка эффективности стабилизаторов

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