

**Е. Н. Черезова, Н. А. Мукменёва,  
Г. Н. Нугуманова**

**СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И СПОСОБЫ  
СТАБИЛИЗАЦИИ ИХ СВОЙСТВ**

**Часть 1**

**СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

**Учебное пособие**



Министерство образования и науки России  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Казанский национальный исследовательский  
технологический университет»

Е. Н. Черезова, Н. А. Мукменёва, Г. Н. Нугуманова

**СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОКРУЖАЮЩЕЙ  
СРЕДЫ И СПОСОБЫ СТАБИЛИЗАЦИИ  
ИХ СВОЙСТВ**

**Часть 1**

**СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОКРУЖАЮЩЕЙ  
СРЕДЫ**

**Учебное пособие**

Казань  
Издательство КНИТУ  
2016

УДК 541.64:66 (076.5)  
ББК Г 712.724я7

**Черезова, Е. Н.**

Старение полимеров и полимерных материалов под действием окружающей среды и способы стабилизации их свойств : учебное пособие : в 2 ч. / Е. Н. Черезова, Н. А. Мукменёва, Г. Н. Нугуманова; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т; Ч.1. Старение полимеров и полимерных материалов под действием окружающей среды. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2016. – 180 с.

ISBN 978-5-7882-2102-1

ISBN 978-5-7882-2103-8 (ч. 1)

В первой части учебного пособия обобщены основные данные по проблемам старения полимеров под действием различных факторов. Рассмотрены особенности макромолекулярных реакций в приложении к термической, (термо)окислительной деградации, деградации под влиянием агрессивных сред, излучений высоких энергий и др.

Предназначено для магистров, обучающихся по направлению 18.04.01 «Химическая технология», проходящих подготовку по программам, связанным с химической технологией полимеров и полимерных материалов, а также с переработкой полимеров: «Химическая и физическая модификация высокомолекулярных соединений», «Химическая технология синтетического каучука», «Химия и физика высокомолекулярных соединений» «Каталитические технологии в нефтехимии и полимерной химии».

Подготовлено на кафедре технологии синтетического каучука.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты: д-р техн. наук, проф. *Л. А. Абдрахманова*  
канд. хим. наук, доц. *С. Р. Егорова*

ISBN 978-5-7882-2103-8 (ч. 1)  
ISBN 978-5-7882-2102-1

© Черезова Е. Н., Мукменёва Н. А.,  
Нугуманова Г. Н., 2016  
© Казанский национальный  
исследовательский технологический  
университет, 2016

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ .....	6
ПРЕДИСЛОВИЕ. СТАРЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ – ЭКСКУРС В ИСТОРИЮ .....	8
Литература .....	11
1 МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ .....	13
1.1 Специфика химических превращений в цепях полимеров .....	13
Контрольные вопросы .....	22
1.2 Классификация химических реакций полимеров .....	22
Контрольные вопросы .....	24
1.3 Разнозвенность полимеров и причины ослабления связей в макромолекулах .....	25
Контрольные вопросы .....	30
1.4 Критерии постоянства свойств полимеров .....	31
Контрольные вопросы .....	32
Литература .....	32
2 ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТАРЕНИИ ПОЛИМЕРОВ .....	34
Контрольные вопросы .....	40
Литература .....	41
3 СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФИЗИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ .....	42
3.1 Термическое старение полимеров .....	42
3.1.1 Реакции деструкции основной цепи .....	46
3.1.2 Реакции деструкции, связанные с превращением заместителей .....	54
Контрольные вопросы .....	58
Литература .....	59
3.2 Фотодеструкция полимеров .....	59
3.2.1 Диаграмма Яблонского. Элементарные акты фотохимических процессов .....	60
3.2.2 Действие УФ-излучения на полимер .....	65
3.2.2.1 Фотолиз полимеров с карбонильной группой .....	70
3.2.2.2 Фотолиз полистирола .....	73
3.2.2.3 Фотолиз полиэтилена .....	75
3.2.2.4 Фотолиз полипропилена .....	76
Контрольные вопросы .....	77
Литература .....	77

3.3 Старение под действием ионизирующих излучений .....	78
Контрольные вопросы .....	87
Литература .....	87
3.4 Механическая деструкция полимеров (пластикация) .....	88
Контрольные вопросы .....	94
Литература .....	94
3.5 Деструкция полимеров под действием физически агрессивных сред .....	95
Контрольные вопросы .....	99
Литература .....	99
<b>4 ДЕГРАДАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХИМИЧЕСКИХ АГЕНТОВ .....</b>	<b>100</b>
4.1 Окислительная деструкция полимеров .....	100
4.1.1 Механизм автоокисления полимеров .....	103
4.1.2 Особенности термоокислительного старения полимеров .....	107
4.1.3 Особенности окисления отдельных типов полимеров .....	109
4.1.3.1 Особенности окисления полибутадиена .....	110
4.1.3.2 Особенности окисления 1,4-полиизопрена .....	111
4.1.3.3 Особенности окисления полиэтилена .....	113
4.1.3.4 Особенности окисления полипропилена .....	114
4.1.3.5 Особенности окисления полиамида .....	117
4.1.3.6 Особенности окисления полисилоксанов .....	119
4.1.3.7 Особенности окисления полиуретанов .....	120
4.1.4 Фотоокисление полимеров .....	121
Контрольные вопросы .....	124
Литература .....	125
4.2 Деструкция полимеров под действием озона .....	126
4.2.1 Озонное старение резин .....	128
4.2.1.1 Факторы, влияющие на скорость озонного старения .....	132
4.2.1.2 Классификация резин по озоностойкости .....	133
4.2.2 Фотоозонное старение .....	134
Контрольные вопросы .....	135
Литература .....	136
4.3 Горение полимеров .....	137
Контрольные вопросы .....	142
Литература .....	143
4.4 Деструкция под воздействием химически активных агентов различной природы .....	143

4.4.1 Гидролитическая деструкция полимеров (реакции гидролиза) .....	145
4.4.2 Деструкция путем обменного разложения (реакции сольволиза) .....	146
4.4.3 Полимераналогичные превращения .....	147
4.4.4 Реакции сшивания (структурирование) .....	148
Контрольные вопросы .....	149
Литература .....	149
<b>5 БИОДЕГРАДАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ .....</b>	<b>150</b>
5.1 Общие понятия о ферментативном катализе и механизме биodeградации полимеров .....	150
5.2 Особенности химического строения полимера, влияющие на его склонность к биodeградации .....	156
5.3 Области рационального использования биоразлагаемых полимеров .....	159
5.3.1 Использование природных биodeградируемых полимеров...	160
5.3.2 Использование синтетических биоразлагаемых полимеров..	164
5.3.3 Придание биоразлагаемости промышленным синтетическим полимерам .....	167
Контрольные вопросы .....	170
Литература .....	171
Список использованных источников .....	172

## ВВЕДЕНИЕ

*Полимеры – очень важное творение Человечества.  
Продлить им «молодость и жизнеспособность» в  
силах ученых.*

В ходе эксплуатации изделия из полимеров изменяют свойства. Это изменение называют «старением». Говоря научным языком, *старение* полимеров – это совокупность химических и физических превращений, происходящих при переработке, хранении и эксплуатации полимерного материала и приводящих к потере им комплекса необходимых свойств (физико-механических, теплофизических, электрических и других). Процесс старения полимеров сопровождается нарушением структуры и строения макромолекул, т.е. изменением количества и расположения мономерных звеньев в их цепях. В более широком смысле старением может быть названо всякое изменение молекулярной, надмолекулярной и фазовой структуры полимеров и полимерных материалов.

Реальный полимерный материал – это сложная система, включающая в себя наряду с основным компонентом – высокомолекулярным соединением, различные специальные добавки (пластификаторы, ингибиторы, наполнители и др.) и примеси (следы катализаторов, инициаторов, дезактиваторы металлов и др.) Поэтому изучение старения требует исследования широкого круга проблем и химических превращений (радикальных, ионных и молекулярных) в многокомпонентных системах. Главная роль в этих превращениях принадлежит конкурирующим процессам *деструкции* и *структурирования* макромолекул.

*Деструкция* – это процесс, при котором происходит разрушение полимера с разрывом связей в макромолекулах и образованием осколков макромолекул. В случае же *структурирования* вслед за разрывом связей происходит образование новых макромолекул из образовавшихся осколков макромолекул.

Традиционная задача в области стабилизации свойств полимеров состоит в том, чтобы как можно дольше сохранить эксплуатационные свойства, а значит, и продлить срок службы полимерных изделий. Строго говоря, под *стабилизацией* полимеров понимают совокупность методов подавления или замедления процессов, ответственных за старение.

Диапазон технических требований к стабильности и, следовательно, к стабилизации полимеров весьма широк. Например, полимерные нити, используемые в хирургии, служат лишь определенный срок, по истечении которого они должны самопроизвольно разрушаться. Напротив, полимерные антикоррозионные покрытия магистральных нефте- и газопроводов должны выполнять свои функции как можно дольше. Всё это обуславливает широту задач, решаемых при стабилизации полимерных изделий.

В первой части учебного пособия рассматриваются основные процессы, протекающие в полимерах под действием различных физических факторов и химических сред. Во второй части – методы, позволяющие замедлить процессы старения полимеров.

Мы надеемся, что круг вопросов, обсуждаемых в книге, будет интересен не только студентам, но и аспирантам.

В основу книги положено учебное пособие «Старение и стабилизация полимеров», изданное авторами ранее.



## **ПРЕДИСЛОВИЕ. СТАРЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ – ЭКСКУРС В ИСТОРИЮ**

*«Не бывает ничего хорошего или  
плохого, но всё по обстоятельству»*

*Николай Макиавелли*

Проблема старения полимеров составляет крупный раздел полимерного материаловедения — науки о создании полимерных материалов, сохранении и регулировании их свойств.

Первым в мире, кто понял важность данной науки для продления времени «жизни» полимерных изделий и прогнозирования сроков их надежной эксплуатации был российский ученый – профессор Александр Самойлович Кузьминский, который работал в НИИ Резиновой промышленности (теперь «Научно-исследовательский институт эластомерных материалов и изделий», Москва). Первые работы в этом направлении он опубликовал в середине сороковых годов. К сожалению, мировая научная общественность не могла ознакомиться с трудами А.С. Кузьминского, которые были опубликованы, в основном, в отчетах института.

Именно поэтому родоначальником этой области науки о полимерах в мире считают профессора Нормана Грасси (Prof. Norman Grassie, University of Glasgow, Scotland, UK), который стал публиковать свои работы по старению и стабилизации полимеров только через десять лет после появления первых статей А.С. Кузьминского. Чуть позже к работам по изучению процессов старения полимеров подключился английский профессор Джералд Скотт (Gerald Scott) из Бирмингемского университета. Н. Грасси организовал международный журнал *Polymer Degradation and Stability* (Pergamon Press, Oxford, UK), тем самым ещё раз обозначив важность проблемы старения полимеров.

В конце 1950-х г.г. работы по старению и стабилизации полимеров в нашей стране возглавил профессор Моисей Борисович Нейман (Институт химической физики АН СССР, Москва). Заняться этими вопросами его попросил директор Института химической физики лауреат Нобелевской премии академик Николай Николаевич Семёнов, огромная заслуга которого состоит в создании общей теории цепных

процессов<sup>1</sup>. М.Б.Нейман придал исследованиям по старению полимеров количественный уровень, используя химическую кинетику.

С 1965 г. под руководством академика АН СССР (тогда еще члена-корреспондента АН СССР) Николая Марковича Эммануэля в течение семидесятых-восьмидесятых годов проводились интенсивные исследования по проблемам термической деструкции (пиролиза), окисления, озонирования, гидролиза, радиационного поражения, фото-, био-, механической деструкции полимеров, а также по синтезу стабилизаторов для полимеров. В конце 1970-х годов были начаты работы по снижению горючести полимерных материалов.

В результате этих исследований была разработана общая теория (кинетика и механизм) процессов старения и процессов стабилизации полимеров, была показана возможность применения процессов деструкции в качестве метода модификации свойств полимерных изделий.

Важную роль в развитии теории радикальных реакций в растворах и твердых полимерах в условиях окисления, фотодеструкции сыграли российские ученые Анатолий Леонидович Бучаченко, Геннадий Ефремович Заиков, Евгений Тимофеевич Денисов, Виктор Яковлевич Шляпинтох, Юрий Александрович Шляпников, Олег Никифорович Карпухин и ряд других (ИХФ РАН). Их исследовательские работы внесли существенный вклад в создание научных основ старения и стабилизации полимеров, прогнозирования времени надежной эксплуатации и хранения полимерных изделий в различных климатических зонах страны.

Широкие теоретические и прикладные исследования в области старения и стабилизации галоидсодержащих полимеров проведены под руководством Карла Самойловича Минскера (Башкирский государственный университет, Уфа). Высокую практическую значимость имеют работы по старению и стабилизации гетероцепных полимеров и эластомеров, проведённые Бертой Михайловной Коварской (НИИ Полимерных материалов, Москва), Константином Борисовичем Пиотровским (ВНИИ Синтетического каучука, Ленинград), Петром Анатольевичем Кирпичниковым (Казанский химико-технологический ин-

---

<sup>1</sup> Теория основывалась на высокой реакционной способности атомов и радикалов, образующихся в реакции зарождения цепей и в их последующих реакциях с исходными молекулами, ведущими к продолжению и разветвлению цепей. Возникающий лавинообразный процесс приводит к цепному взрыву, который во времени растёт по экспоненте (закон Н.Н. Семёнова) или прекращается в результате гибели активных центров на стенке или в объёме.

ститут (ныне Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань) и многих других. В 70-х годах начинаются работы по созданию отечественных стабилизаторов для полимеров. Ряд стабилизаторов были внедрены в практику в Капотне на Московском Нефтеперерабатывающем заводе (В.В. Ершов), в Тамбове в НИИХимполимер (Э.Г. Розанцев), а также на заводах тонкого органического синтеза в Стерлитамаке (Г.А. Никифоров, А.Г. Ликумович) и в Ивано-Франковске (Украина, А.А. Володькин) и пр.

В решении проблем по старению и стабилизации полимеров в нашей стране работало в период 1970–1980-х годов около 700 ученых в 100 исследовательских центрах.

К настоящему времени в нашей стране количество сотрудников, продолжающих работу в этой области, значительно сократилось. Однако нельзя не упомянуть группы активно работающих ученых в научной школе академика Юрия Борисовича Монакова (Башкирский государственный университет, Институт органической химии Башкирского отделения РАН, Уфа), академика РАН Александра Александровича Берлина (Институт химической физики, Москва), члена-корреспондента РАН Петра Анатольевича Кирпичникова (Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань), академика РАН Ивана Александровича Новакова (Волгоградский государственный технический университет). Порядка 20-30 ученых в стране периодически возвращаются к этой проблеме по мере решения других задач.

В целом мировая наука усиливает свои позиции в этой области, а журнал *Polymer Degradation and Stability* увеличил свой объем в три раза. Каждые два года в мире проводится MoDeSt-конференция (Modification, Degradation, Stabilization), традиционной стала международная конференция «Время полимеров и композитов», организуемая Неаполитанским университетом им. Короля Федерико, и др.

Сейчас основное внимание перенесено на старение полимеров в условиях загрязненной атмосферы (окислы азоты, серы и т.д.), биодеструкцию полимеров, прогнозирование времени эксплуатации полимерных изделий в организме (протезы, шовные нити, клеи, эндоваскулярная терапия с применением гидрогелей и т.д.). Успешно развиваются работы по снижению горючести полимерных материалов.

Что мы уже получили и чего нам ждать от решения проблемы старения и стабилизации полимеров?

Ответы на эти вопросы очень образно отразил в своих публикациях энтузиаст и популяризатор достижений отечественной науки профессор Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Г.Е. Заиков в виде следующих постулатов:

1. Продление времени надежной эксплуатации полимеров.

Увеличение сроков службы, скажем, вдвое равносильно увеличению производства этих полимерных изделий вдвое. При больших масштабах производства – это важная практическая задача.

2. Прогнозирование «времени жизни» полимерных изделий.

Занижение сроков эксплуатации приведет к изъятию годных изделий, а завышение сроков эксплуатации – к аварии и, возможно, летальному исходу.

3. Использование процессов деструкции в качестве методов модификации полимеров (создание новых полимерных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами).

4. Вторичное использование отслуживших свой срок полимерных изделий. За счёт вторичной переработки изделий из полимеров можно сохранить большое количество природных ресурсов.

5. Создание полимеров со строго определенным «временем жизни». Полимеры должны эксплуатироваться, пока они нужны, но немедленно исчезать (разлагаться) после того, как становятся ненужными.

## Литература

1. Волков, В.А. Выдающиеся химики мира / В.А. Волков, Е.В. Вонский, Г.И. Кузнецова. – М.: Высшая школа, 1991. – 656 с.

2. Заиков, Г.Е. Старение и стабилизация полимеров. Кому и зачем это надо? / Г.Е. Заиков // Исторический аспект химическая физика и мезоскопия – 2008. – Т. 10. – № 1. – С. 118-122.

3. Заиков, Г.Е. Старение, стабилизация и горение полимеров и композитов. О приоритетах в исследованиях / Г.Е. Заиков // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2010. – Т.53. – Вып. 12. – С. 143-145.

4. Заиков, Г.Е. Николай Маркович Эмануэль. К 95-летию со дня рождения / Г.Е. Заиков // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2010. – Т.53. – Вып.11. – С. 126-130.

5. Заиков, Г.Е. Горение, старение и стабилизация полимеров, полимерных смесей и композитов / Г.Е. Заиков // Известия высших

учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2011. – Т.54. – Вып.1. – С. 110-112.

6. Заиков, Г.Е. Горение, старение и стабилизация полимеров, полимерных смесей и композитов. Общие соображения / Г.Е. Заиков // Пластические массы. – 2010. – № 8. – С. 62-64.

7. Заиков, Г.Е. Горение, старение и стабилизация полимеров, полимерных смесей и композитов. Часть 1. Общие соображения / Г.Е. Заиков // Каучук и резина. – 2011. – № 2. – С. 36-38.

8. Заиков, Г.Е. Горение, старение и стабилизация полимеров, полимерных смесей и композитов. Часть 2. О приоритетах в исследованиях / Г.Е. Заиков // Каучук и резина. – 2011. – № 2. – С. 38-40.

9. Заиков, Г.Е. Старение и стабилизация полимеров (кому и зачем это надо? Исторический аспект) / Г.Е. Заиков // Каучук и резина. – 2008. – № 4. – С. 10-13.

10. Стоянов, О.В. Профессор Геннадий Ефремович Заиков. Шестьдесят лет в науке / О.В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 24. – С. 9-12.

11. Федтке, М. Химические реакции полимеров: пер. с нем. / М. Федтке. – М.: Химия, 1990. – 152 с.

# 1 МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

## 1.1 Специфика химических превращений в цепях полимеров

Химические процессы изменяют структуру и физические свойства полимеров. В свою очередь на направление и скорость химических превращений полимера сильно влияют его структурно-физические свойства.

В развитии представлений о реакционной способности функциональных групп макромолекул выделяют два исторических этапа. На первом этапе, начавшемся в 30-е годы двадцатого столетия, исследование химических реакций полимеров развивалось, как часть органической химии. При этом осуществлялся подход к макромолекулам как к типичным органическим реагентам. В это время для первичной оценки химических реакций полимеров был сформулирован «принцип равной реакционной способности» (принцип Флори). Согласно этому принципу, реакционная способность функциональной группы не зависит от того, присоединена ли она к полимерной цепи или находится в составе малой молекулы.

Имеется много экспериментальных примеров, из которых следует, что кинетические параметры различных по своему механизму химических реакций для полимеров и низкомолекулярных аналогов практически одинаковы (табл.1.1).

Однако чем шире становился круг полимерных объектов, тем больше накапливалось сведений, что реакционная способность функциональных групп макромолекул отличается от таковой для низкомолекулярных аналогов.

Например, было замечено, что ансамбль даже однотипных звеньев макромолекулы (не говоря уже о разнотипных), может вести себя совсем не так, как сумма малых молекул аналогичного строения по отношению к другому низкомолекулярному, а тем более к макромолекулярному реагенту. Например, если сопоставить энергию отрыва атома водорода в ряду насыщенных углеводородов, в сравнительных единицах, то она составит для гептана – 11, для полиэтилена – 3, для полиизобутилена – 2 единицы.

Накопившиеся факты привели к выводу, что к разработке теории реакционной способности макромолекулярных объектов требуется особый подход.

Таблица 1.1

**Кинетические характеристики некоторых реакций полимеров и их низкомолекулярных аналогов**

Полимер и его низкомолекулярный аналог	Тип реакции	Константа скорости, л/(моль×с)	$E_{акт}$ , кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса, $A \times 10^3$
Поли-4-винилпиридин	Реакция Меншуткина	$7,8 \times 10^{-6}$ (75 °C)	65,8	-
Пиридин		$10,7 \times 10^{-6}$ (75 °C)	67,2	-
Полиакриламид	Щелочной гидролиз амида	-	57,3	5,63
Изобутирамид		-	59,5	5,56
Поли-N-винилпирролидон	Гидролиз лактамной группировки	-	104,7	11,7
N-Изопропил-2-метилпирролидон		-	113,1	12,3
Гидропероксид атактического полипропилена	Инициирование радикальной полимеризации Стирола	$1,96 \times 10^{-7}$ (60 °C)	92,2	-
Гидропероксид <i>трет</i> -бутила		$2,11 \times 10^{-7}$ (60 °C)	100,6	-
Полиэтиленгликоль	Полиэтерификация хлорангидрида терефталевой кислоты	$2,5 \times 10^{-4}$ (51 °C)	-	-
Диэтиленгликоль		$2,7 \times 10^{-4}$ (51 °C)	-	-

В пионерских работах Т. Альфрея и Н. Платэ были сформулированы условия, при которых можно ожидать равную реакционную способность функциональных групп, как в полимере, так и в его низкомолекулярном аналоге в реакции с низкомолекулярным веществом:

1) реакция должна протекать в гомогенной жидкой среде, и все исходные вещества, промежуточные и конечные продукты растворимы в этой среде;

2) в каждом элементарном акте реакции участвует не более одного типа функциональных групп полимера, а молекулы остальных реагентов малы по размерам и достаточно подвижны;

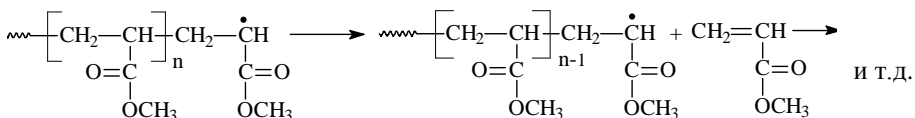
3) при выборе низкомолекулярной модели необходимо учесть пространственные затруднения, вызываемые самой полимерной цепью.

На втором этапе развития представлений о химическом поведении полимеров в макромолекулярных реакциях важную роль сыграли исследования Д. Сметса, Г. Моравца, Л. Харвуда, Е. Клеспера, а также российских ученых Н. Платэ и А. Литмановича.

В настоящее время сформулированы основные отличия в химическом поведении макромолекулярных объектов по сравнению с низкомолекулярными аналогами:

1. Для полимеров возможны *реакции, не имеющие вообще аналогий с реакциями низкомолекулярных веществ*. Эти реакции обусловлены просто наличием длинной цепочки однотипных звеньев.

К этому типу реакций относятся процессы цепной радикальной деполимеризации<sup>2</sup>. Например, деполимеризация полиметилметакрилата:



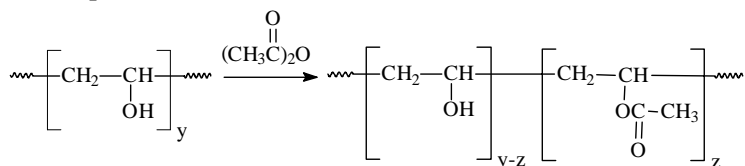
Сюда же относятся и межмакромолекулярные реакции<sup>3</sup>, имеющие в ряде случаев специфические кинетические и термодинамические черты кооперативного взаимодействия. К этому типу реакций принадлежат процессы внутримолекулярной циклизации с образованием системы сопряженных связей вдоль цепи. Такие процессы имеют место при термообработке полиакрилонитрила, поливинилового спирта, поливинилхлорида и будут рассмотрены ниже.

<sup>2</sup> Деполимеризация – это последовательное отщепление от цепи полимера звеньев мономера.

<sup>3</sup> Реакции сшивания и реакции концевых функциональных групп объединяются понятием о *межмакромолекулярных реакциях*.



Кроме того, в отличие от реакций низкомолекулярных соединений, когда конечные и промежуточные продукты реакций можно отделить от исходных соединений, в случае реакций полимеров конечные и промежуточные продукты входят в состав одной и той же макромолекулы и их невозможно разделить. Например, при этерификации низкомолекулярного спирта на каждой стадии реакции в системе находятся спирт, кислота, сложный эфир и вода, которые могут быть разделены. При этерификации поливинилового спирта уксусным ангидридом промежуточными продуктами реакции являются сополимеры, содержащие гидроксильные и сложноэфирные группы, которые невозможно разделить:



2. Специфическими для полимеров являются *конфигурационные эффекты*, включающие:

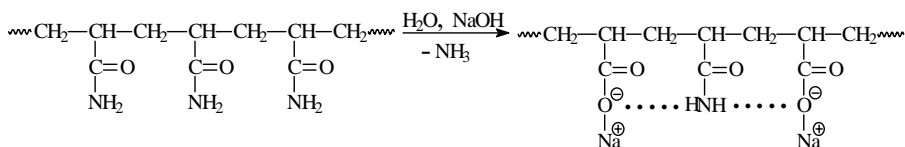
- изменение *направленности и степени завершенности реакции*, что обусловлено наличием соседнего звена той же или иной химической или пространственной конфигурации и создаваемыми из-за этого стерическими затруднениями;

- изменение *кинетики и механизма реакции* с низкомолекулярным реагентом из-за различного окружения реагирующей функциональной группы (или звена) полимера в начале и в конце реакции. Изменение реакционной способности функциональных групп при изменении окружения называют "*эффект соседа*". Влияние "соседей" вызывает изменение скорости и механизма реакций в полимерах. Скорость реакции может повышаться в  $10^3$ – $10^4$  раз. Наряду с ускоряющим действием "соседи" могут оказывать и ингибирующее<sup>4</sup> влияние на скорость реакции.

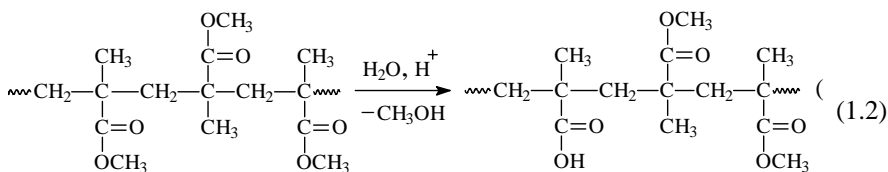
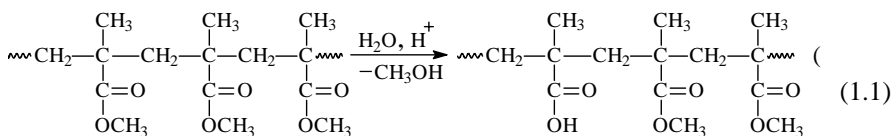
Например, щелочной гидролиз полиакриламида не проходит до конца из-за блокирования двумя карбоксилатными группами Н-связи амидной группы:

---

<sup>4</sup> Ингибирование – (от лат. Inhibeo — удерживаю), торможение (подавления) процессов внешними факторами (физического, химического характера).



Типичным случаем химических превращений полимера, где проявляется *конфигурационный* эффект, является гидролиз полиметилметакрилата изо- и синдиотактической структуры<sup>5</sup> (схемы 1.1, 1.2):

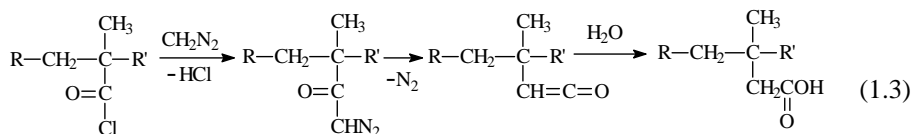


Скорость кислотного гидролиза изотактического изомера (реакция 1.1) более чем вдвое превышает скорость гидролиза синдиотактического изомера (реакция 1.2). В случае изотактического изомера все сложноэфирные группы расположены в одной плоскости, т.е. соседние группы находятся в минимальном удалении друг от друга. Образующаяся при этом *карбоксильная группа катализирует гидролиз соседней сложноэфирной группы* за счет образования водородной связи. Во втором случае образование такого комплекса лимитировано, в результате скорость гидролиза замедлена.

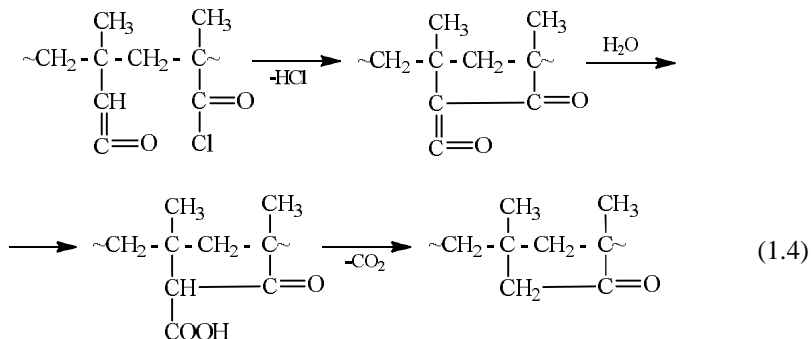
<sup>5</sup> В зависимости от условий полимеризации структура полимера может быть нескольких типов, которые различаются пространственным расположением заместителей по отношению к главной цепи полимера. Могут возникнуть две стереoreгулярные структуры полимера – изотактическая и синдиотактическая: а) изотактическая структура – все односторонние заместители находятся по одну сторону от плоскости цепи; б) синдиотактическая структура – группы располагаются строго последовательно по разные стороны от плоскости цепи. Структуру с неупорядоченным расположением односторонних заместителей называют атактической.

Примером полного изменения хода реакции с образованием иных конечных продуктов, чем в случае низкомолекулярных аналогов, является реакция Арндта-Эйстерта между полиметакрилилхлоридом и диазометаном, изученная Сметсом с сотр.

В этом процессе низкомолекулярные аналоги полиметакрилилхлорида образуют diaзокетон, который далее перегруппировывается в алкилизопропенилкарбоновую кислоту (схема 1.3):



В случае полимера при взаимодействии промежуточных кетонных групп с соседними непрореагировавшими хлорангидридными группами образуются β-кетокетеновые циклы, которые при последующем гидролизе и декарбоксилировании формируют пятичленный циклический кетон (схема 1.4):



3. Для макромолекулярных реакций характерным является изменение локальной концентрации реагирующих групп вблизи макромолекулы в растворе по сравнению со средней концентрацией в объеме. С этим явлением связано изменение скорости реакции.

Макромолекула в растворе в ряде случаев может рассматриваться как некий «молекулярный реактор», который, являясь зародышем новой фазы, избирательно сорбирует молекулы низкомолекулярных веществ из многокомпонентной системы.

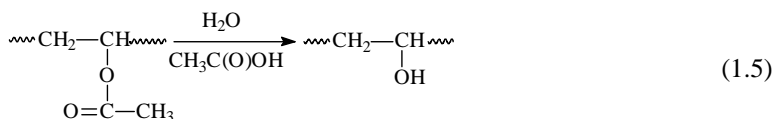
4. Для макромолекулярных реакций характерными являются конформационные эффекты, связанные с изменением конформации макромолекулы в данной среде в процессе превращения. Различают два основных типа конформационных эффектов в химических реакциях полимеров.

Эффекты первого типа обусловлены необходимостью сближения на определенное расстояние функциональных групп макромолекулы, разделенных десятками звеньев, для осуществления реакции между ними.

Произойдет реакция или нет, будет зависеть от того, будет ли реализована необходимая для этого сближения конформация. В случае если конформация реализована, то вероятность события будет определяться временем жизни такой благоприятной конформации. Такие эффекты способны изменять скорость реакции в 104–106 раз и характерны для ферментативных реакций.

Эффекты второго типа связаны с изменением конформации цепей в ходе химического превращения. При этом может меняться доступность реагента к функциональным группам макромолекулы. Конформация цепи, обеспечивавшая доступность реагента ко всем звеньям в начале процесса, может уже не реализоваться на более поздних стадиях. При этом реакция замедлится. Возможны и обратные случаи – ускорение реакции за счет, например, разворачивания цепи в определённой среде по ходу конверсии.

Например, гидролиз поливинилацетата (схема 1.5) ускоряется за счёт разворачивания цепи в ходе реакции.



По мере накопления в цепи гидроксильных групп растворимость полимера и скорость реакции возрастают.

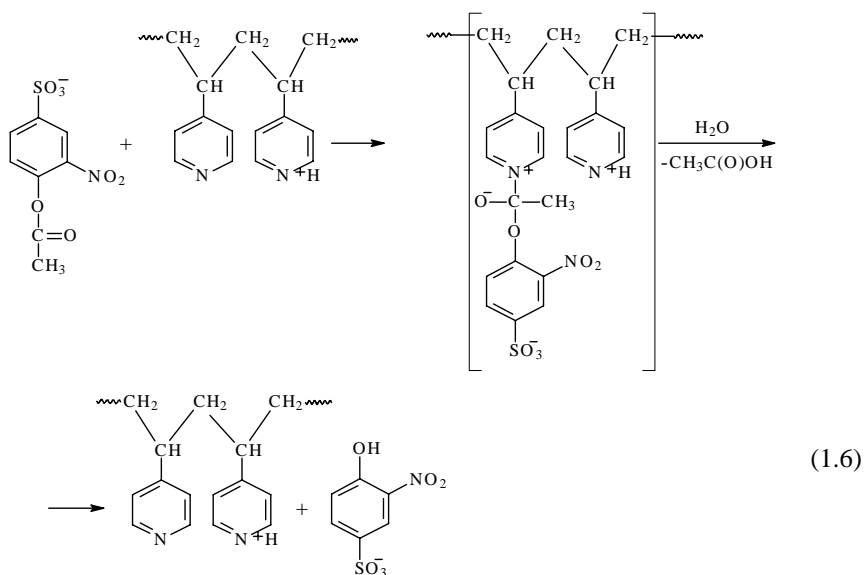
Случаев наблюдения подобных конформационных эффектов в чистом виде очень мало, как правило, они маскируются другими эффектами.

5. *Эффекты, связанные с электростатическим взаимодействием заряженной макромолекулы* (полианионы или поликатионы) с реагирующими частицами. Такое взаимодействие может изменяться с

глубиной конверсии, приводя к изменению конформации макромолекулы и скорости реакции.

Подробный анализ этого явления был дан Моравцем. Высокое значение электростатической свободной энергии, необходимой для удаления протонов от заряженного полианиона (или гидроксил-ионов от поликатиона), может оказать влияние на сдвиг ионизационного равновесия в реакции полимера с низкомолекулярным реагентом, сопровождающейся появлением зарядов в цепи. Последнее вызывает изменение скорости реакции по сравнению со скоростью реакции монофункционального аналога при тех же значениях pH.

Классическим примером такого рода реакций может служить гидролиз 3-нитро-4-ацетоксибензолсульфоната поли-4-винилпиридином (схема 1.6) и его низкомолекулярным аналогом 4-пиколином:



Катализатором служат неионизированные пиридиновые ядра, являющиеся нуклеофильным реагентом. Реакции способствует электростатическое притяжение отрицательно заряженного сульфат-аниона к поликатиону частично ионизованного поливинилпиридина. Скорость реакции в зависимости от доли ионизированных звеньев пи-

ридина проходит через максимум, соответствующий 75% неионизированных групп.

Поскольку ионизации этих групп препятствует высокий положительный заряд цепи полимера, то число реакционноспособных пиридиновых групп при низких значениях pH оказывается в 60-100 раз выше, чем для низкомолекулярного аналога 4-пиколина. Обе причины (меньшая доля активных неионизованных групп и отсутствие электростатического притяжения субстрата к катализатору) приводят к тому, что низкомолекулярный аналог поливинилпиридина «работает» с меньшей скоростью.

6. Для полимеров характерны *надмолекулярные эффекты*, связанные с возможной ассоциацией и агрегацией реагирующих частиц в растворах и в твердой фазе.

В полимерах в результате межмолекулярных взаимодействий макромолекулы вступают во взаимодействие друг с другом и образуют агрегаты различной степени сложности и с различным временем жизни. В ряде случаев отдельные макромолекулы объединяются во вторичные образования, вторичные – в образования третьего порядка. Физическая структура полимеров, обусловленная различными видами упорядочения во взаимном расположении макромолекул, называется *надмолекулярной структурой*. Наличие надмолекулярных образований приводит к уменьшению скорости диффузии низкомолекулярного реагента к функциональным группам полимера.

Например, реакция функциональных групп целлюлозы зависит от предварительной её обработки – «активации». Гидрообработка целлюлозы приводит к набуханию её в воде, что повышает доступность гидроксильных групп полимера для осуществления дальнейшей реакции ацетилирования или нитрования. В рассматриваемом случае гидрообработка разрушает надмолекулярную структуру целлюлозы.

В качестве примера влияния надмолекулярных образований на химические свойства можно привести реакцию хлорирования полиэтилена. Реакция преимущественно идёт в аморфных областях полимера и протекает быстрее, чем в кристаллических областях полимера.

Надмолекулярные эффекты, как правило, тесно связаны с конформационными, и разделить их чрезвычайно трудно. Тем не менее, такие эффекты имеют место, и их следует учитывать.

Итак, причиной специфики полимераналогичных реакций является ряд эффектов, обусловленных структурой макромолекул:

- доступность функциональных групп;

- эффект соседних групп;
- конфигурационный эффект;
- конформационный эффект;
- электростатический эффект;
- надмолекулярный эффект;
- кооперативный эффект;
- эффект негомогенной активности;
- влияние длины цепи.

Во время одной реакции могут одновременно проявляться несколько эффектов и разделить их довольно трудно.

### **Контрольные вопросы**

1. Сформулируйте основные отличия в химическом поведении макромолекулярных объектов по сравнению с низкомолекулярными аналогами.
2. Специфическими для полимеров являются «конфигурационные эффекты». Что понимают под этим термином? Как они влияют на скорость и механизм протекания реакций?
3. Различают два основных типа конформационных эффектов в химических реакциях полимеров. Назовите их и поясните, как они могут влиять на скорость реакции.
4. Для полимеров характерны эффекты, связанные с электростатическим взаимодействием заряженной макромолекулы с реагирующими частицами. Как эти эффекты могут изменяться с глубиной конверсии, к каким следствиям приводят?
5. Дайте определение надмолекулярной структуры полимеров. Приведите примеры надмолекулярных эффектов.
6. Для полимеров характерны надмолекулярные эффекты. С какими особенностями строения это связано?

## **1.2 Классификация химических реакций полимеров**

Классификацию химических реакций полимеров можно проводить по ряду признаков.

*Во-первых*, их можно классифицировать по аналогии с реакциями в низкомолекулярных системах, т.е. применить принятую в орга-

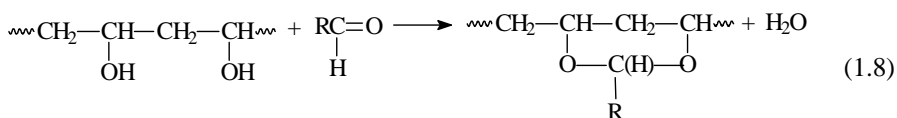
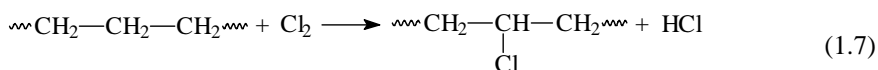
нической химии классификацию: реакции замещения и присоединения по функциональным группам.

*Во-вторых*, в основу классификации может быть взято исходное состояние реагирующих компонентов по высоко- или низкомолекулярной природе обоих или одного из них. Конечное состояние может быть также высоко- или низкомолекулярным (последнее – в случае деструкции макромолекул).

*В-третьих*, классификация может быть основана на характере изменения химической структуры макромолекулы в результате химических реакций. Согласно этой классификации, различают полимераналогичные, внутримолекулярные и межмакромолекулярные реакции полимеров.

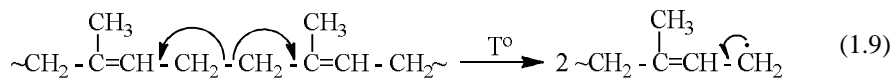
Рассмотрим подробнее последнюю классификацию.

Если происходит только изменение химического состава и природы функциональных групп в полимере без изменения исходной длины макромолекулы, то такие превращения полимеров называются *полимераналогичными* (схемы 1.7, 1.8):



Если изменяется длина исходной макромолекулы (как правило, в сторону уменьшения) или в цепи появляются циклические структуры, но сами макромолекулы остаются химически несвязанными друг с другом, то такие реакции называются *внутримолекулярными*.

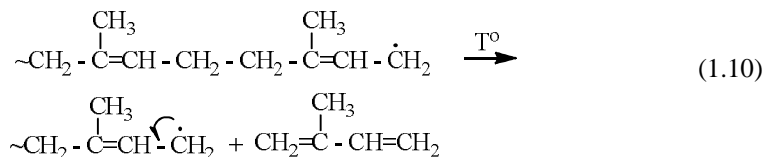
Примером может служить реакция деструкции полиизопрена. Начальный акт состоит в распаде молекулярной цепи в местах с наименьшей энергией связи. Деструкция диеновых эластомеров начинается с разрыва диаллильной связи между мономерными звеньями (схема 1.9):



Образующийся радикал стабилизирован в результате сопряжения с двойной связью в  $\alpha$ -положении. Благодаря этому и пониженной

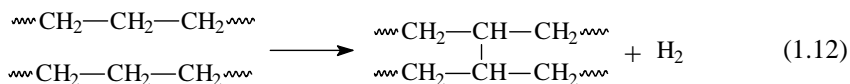
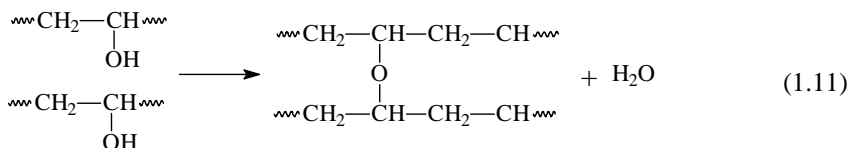


энергии связи между мономерными звеньями становится вероятной реакция *изомеризации* радикала с выделением молекулы мономера (схема 1.10):



Радикал на конце молекулярной цепи сохраняется, и процесс может повторяться до полной деполимеризации молекулы эластомера.

Если же исходные макромолекулы соединяются друг с другом химическими связями в результате реакции функциональных групп макромолекул или взаимодействия полифункциональных низкомолекулярных реагентов, то такие реакции называются *межмакромолекулярными*. Они, как правило, приводят к образованию полимеров сетчатой структуры (схемы 1.11, 1.12):



На практике чаще применяется смешанная классификация – по видам соответствующих превращений макромолекул и видам воздействия на них. В ряде случаев один и тот же вид воздействия может привести к разным изменениям структуры макромолекул. Например, при облучении полиэтилена одновременно протекают реакции соединения макромолекул (структурирование) и распада отдельных молекул (деструкция).

### Контрольные вопросы

1. По каким признакам можно проводить классификацию химических реакций полимеров?
2. Какие превращения полимеров называются полимераналогичными? Приведите примеры.

3. Какие реакции полимеров называют межмакромолекулярными? Приведите примеры.

4. Какие реакции полимеров называют внутримолекулярными? Приведите примеры.

### **1.3 Разнозвенность полимеров и причины ослабления связей в макромолекулах**

Полимеры, не содержащие аномальных звеньев, называются *однотипнозвенными*. Однотипнозвенные полимеры являются редким исключением.

В процессе синтеза и химического превращения полимеров образуются аномальные звенья и, как следствие, идет образование *разнозвенных* полимеров.

Среди причин, которые могут вызвать появление аномальных звеньев в макромолекулах и возникновение разнозвенных полимеров, следует выделить основные. К ним относятся: реакции передачи цепи в радикальных процессах, перенос протона в ионных реакциях, дегидрирование, дегидратация и другие побочные реакции в процессах полимеризации и поликонденсации, конкурентное присоединение радикалов или концов растущих цепей, сополимеризация с кислородом, циклополимеризация, изомеризационная полимеризация с перестройкой кратных связей и т.п.

Следствием всех этих процессов является возникновение химической дефектности макромолекул в виде аномальных звеньев. Укажем природу основных аномальных звеньев:

1) концевые группы с остатками инициатора, которые могут стать источником свободнорадикального процесса деструкции;

2) ненасыщенные концевые группы, способные окисляться и вступать в различные превращения;

3) ненасыщенные виниленовые группы внутри цепи макромолекулы, повышающие реакционную способность атомов, находящихся в аллильном положении;

4) разветвления, образовавшиеся в результате передачи цепи или в результате сополимеризации и содержащие в местах крепления к основной цепи реакционноспособные третичные атомы водорода или гетероатомы;

5) различные кислородсодержащие группы (гидроксильная, альдегидная и др.) в звеньях макромолекулы;

6) различные гетероатомы (кислород, азот, сера и др.), входящие в цепь макромолекулы;

7) аномальные структуры типа «голова к голове», «хвост к хвосту» и т.д.;

8) аномальные звенья, введенные в цепь путем совместной полимеризации.

9) стереохимическая неоднородность звеньев;

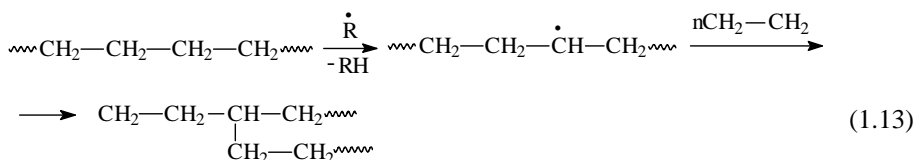
10) взаимное расположение соседних групп;

11) незациклизованные звенья у полигетероариленов, как остаток незавершенного процесса полициклизации;

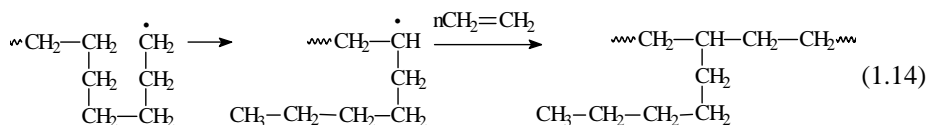
12) блоки различной структуры в макромолекулах блочных и привитых сополимеров.

Приведем примеры процессов возникновения некоторых видов аномальных звеньев в цепях макромолекул.

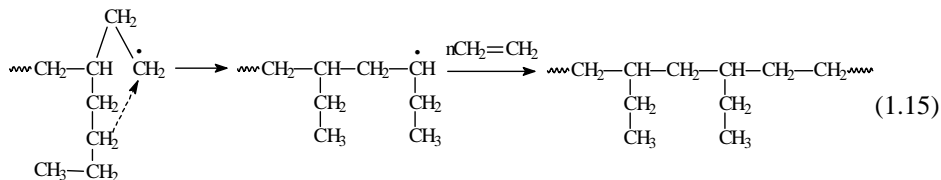
Примером полимера с разветвлениями, возникающими в процессе радикальной полимеризации, может служить полиэтилен высокого давления (низкой плотности), у которого в среднем одно разветвление приходится на 100 метиленовых групп и две этильные группы на одну бутильную. Образование длинных разветвлений происходит в результате межмолекулярной передачи цепи по реакции (схема 1.13):



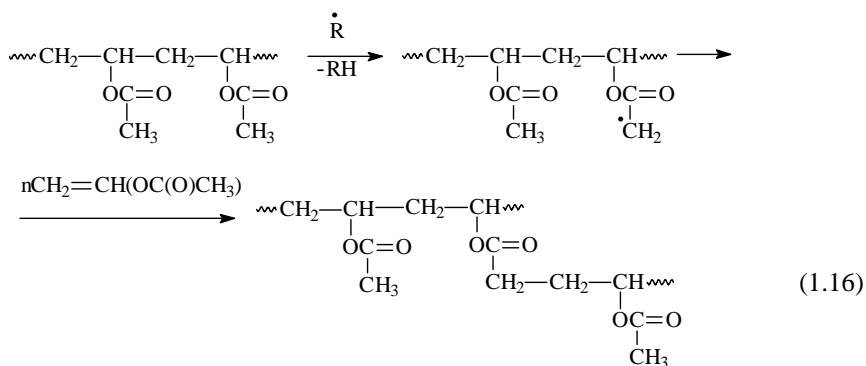
Короткие разветвления возникают в результате внутримолекулярной передачи цепи. Так, боковые бутильные группы могут возникать по схеме 1.14:



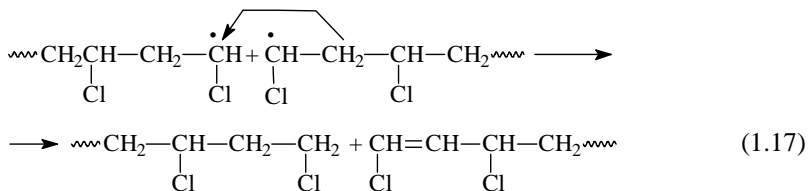
Происхождение этильных групп объясняется протеканием реакции 1.15:



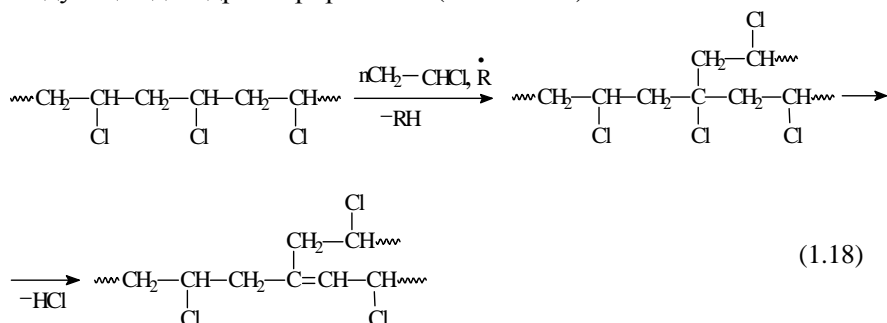
Такого рода процессы разветвления могут происходить в случае поливинилхлорида, полистирола и других полимеров. В случае поливинилацетата разветвление может происходить также за счет ацетильной группы по схеме 1.16:



Пути приобретения ненасыщенности в случае радикальных процессов полимеризации – реакции диспропорционирования и передачи цепи на полимер. Например, в случае поливинилхлорида образование двойных связей на конце цепи происходит по схеме 1.17:

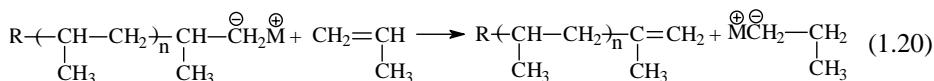
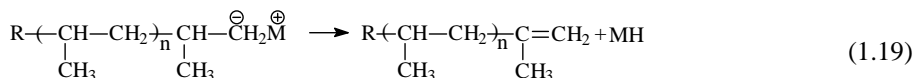


При этом может происходить передача цепи на полимер и последующее дегидрохлорирование (схема 1.18):

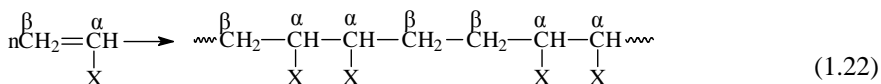
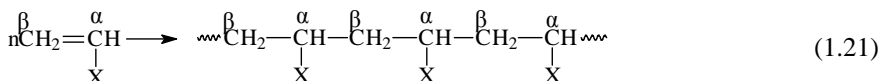


Таким образом, в результате этих реакций возникают ненасыщенные группировки атомов на концах цепей (винильного типа) и внутри их (виниленового типа).

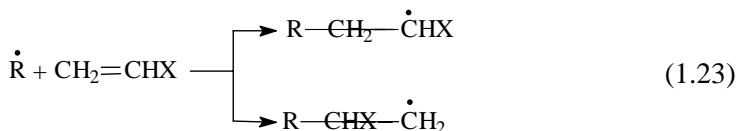
В случае анионных процессов полимеризации возникновение двойных связей винильного и винилиденового типа происходит в результате нормального обрыва цепи по одной из двух схем (1.19, 1.20):



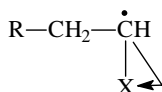
В таких полимерах на каждую макромолекулу приходится примерно одна двойная концевая связь. Порядок соединения звеньев между собой может быть в случае винильных соединений двух типов: «голова к хвосту» (схема 1.21), «голова к голове» (схема 1.22):



Чтобы получился однозвенный полимер, полимерная цепь должна быть построена только по одному из этих типов. Наличие двух типов обычно приводит к разноразмерному полимеру. Как произойдет присоединение мономера к активному концу растущей цепи ( $R^\bullet$ ), зависит от реакционной способности того и другого. Реакция, протекающая при этом, выражается схемой 1.23:



Первое направление предпочтительнее за счет большего энергетического эффекта вследствие резонансного взаимодействия заместителя с радикальным атомом углерода:



Поэтому основная масса звеньев у винильных полимеров соединена друг с другом по типу «голова к хвосту». Однако наряду с основным типом расположения звеньев всегда имеется некоторое количество звеньев, расположенных в ином порядке. Наличие таких аномалий существенным образом сказывается на химических свойствах полимеров.

Рассмотренный материал свидетельствует о том, что в любой макромолекуле полимера в результате неоднозначности протекания химических превращений всегда присутствуют химические измененные и неизменные звенья, т.е. макромолекула, а следовательно и полимер в целом, характеризуются так называемой *композиционной неоднородностью*. Она оценивается по двум показателям: неоднородность всего состава в общем, т.е. композиционный состав конечного продукта (процент прореагировавших функциональных групп) и неоднородность распределения прореагировавших групп по длине макромолекулярных цепей. При этом может иметь место статистическое их распределение по длине цепи с ограниченной протяженностью (диады, триады, т.е. два или три звена подряд) или более протяженные типы блоков в блок-сополимерах. Малые по длине участки одинаковых звеньев могут быть расположены вдоль цепи статистически или регулярно и, таким образом, композиционная неоднородность поли-

меров после каких-либо реакций имеет достаточно широкий спектр показателей.

Как однотипнозвенные, так и разнотипнозвенные полимеры имеют определенные достоинства и находят свое место в науке и практике. Образование разнотипнозвенных полимеров путем совместной полимеризации и химического превращения в цепях полимеров широко используется для модификации свойств полимеров. Чаще этой цели достигают в ходе реакций полимеризации и поликонденсации.

Имеется много примеров, когда наличие аномальных звеньев нежелательно. В химическом плане аномальные звенья могут обладать более высокой реакционной способностью, и, следовательно, окажутся более уязвимыми местами для факторов химической деструкции или других превращений (окисление, хлорирование, термический распад, термоокисление, сшивка и т.д.). В физическом плане аномальные звенья могут ухудшать условия упаковки атомов и молекул и, следовательно, изменять возможности и условия кристаллизации и стеклования, а также температурные и прочностные характеристики полимерных материалов.

Все эти представления являются важными для понимания процессов старения полимеров и стабилизации их свойств.

### **Контрольные вопросы**

1. Какие полимеры называют однотипнозвенными? Приведите пример.
2. Назовите основные причины, вызывающие появление аномальных звеньев в макромолекулах и возникновение разнотипнозвенных полимеров.
3. Какие виды химической дефектности макромолекул в виде аномальных звеньев вы можете указать? Приведите примеры.
4. Что понимается под термином «композиционная неоднородность полимеров»? По каким показателям она может быть оценена?
5. Рассмотрите на примерах достоинства и недостатки однотипнозвенных и разнотипнозвенных полимеров.

## 1.4 Критерии постоянства свойств полимеров

Стабильность свойств полимеров является одной из важнейших характеристик их эксплуатационной пригодности, поскольку деградация полимеров под воздействием самых различных факторов приводит к резкому снижению их физико-механических свойств, выделению низкомолекулярных продуктов, зачастую токсичных и пожароопасных. Зависимость изменения физико-механических свойств от протекающих химических реакций в полимерах прослеживается не всегда однозначно.

В идеальном случае можно считать, что свойства вещества практически не изменяются, если число повреждений  $S$  (разрыв цепи, появление новых функциональных групп в результате химических превращений) будет мало по сравнению с общим числом молекул  $n$ , т.е. если выполняется условие  $S/n \ll 1$ . Если принять за степень разрушения (деструкции) долю разорванных в главной цепи связей  $\alpha$ , то

$$A = S / (nPz),$$

где  $P$  – степень полимеризации (отношение молекулярной массы полимера к молекулярной массе мономерного звена, равное числу мономерных единиц в макромолекуле);  $z$  – число связей в главной цепи, приходящихся на одно мономерное звено.

Отсюда

$$S/n = \alpha Pz = \alpha (M/m)z,$$

где  $M$  – молекулярная масса полимера;  $m$  – масса мономерного звена.

Тогда условие неизменности свойств полимера будет иметь вид:

$$\alpha (M/m)z \ll 1 \quad \text{или} \quad \alpha M \ll m/z.$$

Таким образом, для данного типа линейной цепи допустимая степень деструкции тем меньше, чем больше молекулярная масса.

В случае термоокислительной деструкции важнейшей характеристикой стабильности полимерного материала является скорость его окислительной деструкции, измеряемая числом разрывов полимерной цепи в единице массы, происшедших в течение единицы времени. Известна формула, связывающая число разрывов цепи с изменением среднечисловой молекулярной массы:



$$S = 6,02 \times 10^{26} (M_n^{-1} - M_{nv}^{-1}),$$

определенной, например, методом гель-хроматографии.

При узком молекулярно-массовом распределении (ММР) можно вычислить число разрывов по изменению среднемассовой молекулярной массы, используя формулу:

$$M_i = \frac{2M_p}{S^2(S-1+l^{-S})},$$

где  $S$  - число разрывов на исходную макромолекулу;  $M_i$  и  $M_p$  - среднемассовые значения молекулярных масс после и до деструкции соответственно;  $l$  - исходная длина макромолекулы.

Вопросы оценки времени надежной эксплуатации полимерных материалов и прогнозирования их свойств представляют собой сложную задачу. Часто возможность использования полимерного материала в конкретных условиях оценивается его свойствами, среди которых можно выделить физико-механические (прочность, относительное удлинение, модуль упругости), диэлектрические, а также цвет, запах и др. Изделия из полимерного материала рассчитываются как на обычные эксплуатационные нагрузки, так и на повышенные «пиковые» нагрузки, которые могут возникнуть в процессе эксплуатации. При этом выбирается важная для практики характеристика полимерного материала и прослеживается ее изменение в ходе эксплуатации.

### Контрольные вопросы

1. Какие критерии постоянства свойств полимеров вы знаете, как они оцениваются?
2. Как меняются свойства полимерного материала при выполнении условия  $S/n \ll 1$  ( $S$  - число повреждений)?

### Литература

1. Архиреев, В.П. Старение и стабилизация полимеров: учебное пособие / В.П. Архиреев. – Казань: КГТУ, 2002. – 86 с.
2. Денисов, Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров / Е.Т. Денисов. – Л.: Химия, 1990. – 326 с.
3. Киреев, В.В. Высокомолекулярные соединения / В.В. Киреев. – М.: Высшая школа, 1992. – 512 с.
4. Кулезнёв, В.Н. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнёв, В.А. Шершнёв. – М.: Высшая школа, 1988. – 312 с.

5. Куренков, В.Ф. Химия высокомолекулярных соединений: конспект лекций / В.Ф. Куренков. – Казань: Бутлеровские сообщения, 2004. – 146 с.
6. Минскер, К.С. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида / К.С. Минскер, С.В. Колесов, Г.Е. Заиков. – М.: Химия, 1982. – 272с.
7. Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. В.Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1995. – 256 с.
8. Платэ, Н.А. Макромолекулярные реакции / Н.А. Платэ, А.Д. Литманович, С.А. Ноа. – М.: Химия, 1977. – 255 с.
9. <http://www.polymer.ru>
10. Хитрин, А.К. Простая теория деструкции полимерных сеток / А.К. Хитрин // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1991. – Т.33. – №12. – С. 2562-2567.

## 2 ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТАРЕНИИ ПОЛИМЕРОВ

*«Каждый желает жить дольше, но никто не желает быть стариком»  
(Джонатан Свифт).*

*Старение* полимеров представляет собой совокупность необратимых изменений, происходящих в макромолекулах под воздействием различных агентов, приводящих к (частичной или полной) потере свойств полимерных материалов, определяющих их применение, в том числе:

- механических (разрушающее напряжение при растяжении, относительное удлинение при разрыве, удельная ударная вязкость, модуль упругости);
- диэлектрических;
- окраски (полимер желтеет или окрашивается в другие цвета);
- состояния поверхности (образуются трещины, появляется липкость, налет, выкрашивание), состояния материала в целом (появление хрупкости, отвердевание или размягчение);
- прозрачности, растворимости;
- химических свойств материалов.

Исторически принято обозначать комплекс изменений, вызываемых в макромолекулах многочисленными факторами, как «деструкцию»<sup>6</sup>. При этом осознают, что речь идет о комплексе различных реакций, в том числе и о процессах структурирования (сшивания)<sup>7</sup> макромолекул, окисления и т.д. Целесообразнее для обозначения процесса старения полимеров использовать термин «деградация».

Чаще всего старение связано с распадом макромолекулярных цепей, приводящим к образованию значительного количества низкомолекулярных фракций, что ведет к снижению средней молекулярной массы и расширению молекулярно-массового распределения.

К старению могут приводить также медленно протекающие (в силу большого времени релаксации) процессы *деструктуризации* (в том числе и процессы увеличения молекулярной массы в присутствии остатков катализаторов), а также *деструктуризации*. К последним от-

---

<sup>6</sup> Процесс деструкции сопровождается уменьшением длины молекулярной цепи полимера.

<sup>7</sup> Процесс структурирования связан с соединением отдельных полимерных цепей в более крупные, в большинстве случаев разветвленные макромолекулы.

носятся процессы, изменяющие степень сшивки в сетчатых структурах, процессы кристаллизации, рекристаллизации, полиморфные переходы, декристаллизации структуры и т.д. Например, *цис*-полиизопрен, получаемый на катализаторе Циглера-Натта при минус 70 °С, при повышении температуры до комнатной с заметной скоростью изомеризуется в *транс*-полиизопрен. Первый представляет собой каучук (эластичный продукт), второй — гуттаперчу (твердая пластическая масса). Такие изменения показывают необходимость стабилизации той формы изомера, которая определяет требуемые свойства полимера.

Основной *причиной, вызывающей старение полимеров*, является *реакционноспособность молекулярной цепи*. Скорость же, с которой развиваются реакции старения, и их направление определяются молекулярным строением и надмолекулярной структурой полимера.

Первое определяется химической структурой повторяющегося звена, т.е. зависит от вида и способа соединения атомов в макромолекулах и наличия в них уязвимых, «слабых» мест (концевых групп, третичных и четвертичных атомов углерода, которые являются узлами разветвления цепей, присоединения кислородсодержащих фрагментов и т.д.).

Надмолекулярная структура (морфология) определяется способом укладки (упаковки) цепей в пространственно выделяемых элементах в твердом (блочном) полимере, размерами, формой и взаимным расположением этих элементов.

Известно, что полимер как твердое тело имеет довольно несовершенную надмолекулярную структуру. В нем наряду с правильно упакованными макромолекулами в кристаллических и аморфных областях имеют место много нарушений порядка и дефектов.

С точки зрения старения твердых полимеров эти особенности приводят к ряду важных последствий. *Во-первых*, структурно-физическая неоднородность создает неоднородное распределение реагентов в полимерной системе. Так, низкомолекулярные вещества (кислород, продукты окисления, стабилизаторы и др.) концентрируются преимущественно в аморфных и дефектных областях. Там же локализуются наиболее реакционноспособные элементы макромолекул (окисленные группы, ненасыщенные связи и т.д.). *Во-вторых*, структурная микрон неоднородность приводит к широкому распределению в полимере областей с различными частотами молекулярных движений, следствием чего может быть широкий набор кинетических констант и

энергий активации для элементарных реакций. Все это обуславливает большую подверженность аморфных полимеров старению.

Согласно работам Н. Грасси, в зависимости от природы агента, воздействующего на полимер, процессы деградации подразделяются на две группы: индуцированные физическими агентами и индуцированные химическими агентами (табл. 2.1).

*Таблица 2.1*

**Классификация процессов деградации в зависимости от природы агента, воздействующего на полимер (Н. Грасси)**

<b>Действие физических агентов</b>	<b>Действие химических агентов</b>
<b>Вид деградации свойств полимера</b>	
Термическая	Окисление
Механическая	Гидролиз
Фотохимическая	Алкоголиз
Радиолиз	Ацидолиз
Физически агрессивные среды	Аминолиз

Физическая деградация подразделяется на термическую, механическую, фотохимическую, деградацию под действием ионизирующих излучений и других физически агрессивных сред.

Химическая деградация протекает под действием химически активных агентов. Наиболее важными видами химической деградации являются окислительная деструкция, гидролиз, алкоголиз, ацидолиз, аминализ.

В технологических процессах переработки полимеров и при эксплуатации изделий из них высокомолекулярные соединения подвергаются, как правило, одновременно механическому, тепловому, световому и другим видам воздействия (табл. 2.2). Например, очень часто полимер одновременно окисляется и нагревается (термоокислительная деструкция), свет катализирует реакции химической деструкции (фотоокислительная деструкция) и т.д. Окисление полимеров может активироваться солями металлов переменной валентности (отравление полимеров металлами) и сопровождает практически все другие виды вредных внешних воздействий.

Процессы деградации, индуцированные физическими и химическими агентами, делятся на приводящие и не приводящие к разрыву цепи.

Таблица 2.2

**Классификация процессов старения полимеров по характеру  
вызывающих его причин**

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

*Процессы деградации, 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. Такой вид старения наблюдается при превращении бесцветного полистирола в черный полиен со свойствами полупроводника, которое происходит при температуре 300 °С в вакууме, при термическом старении поливинилового спирта, поливинилацетата и других полимеров, содержащих в боковых заместителях гетероатомы. Выделяющиеся при этом низкомолекулярные соединения ( $C_6H_6$ ,  $H_2O$ ,  $CH_3C(O)OH$ , соответственно) катализируют дальнейший распад цепей. Старение такого вида опережает разрыв основной цепи карбоцепных полимеров по С—С-связи.

*Деструкция с разрывом цепи* представляет собой постепенное разрушение основной цепи макромолекулы на все меньшие и меньшие осколки, при котором происходит уменьшение молекулярной массы полимера.

По механизму разрушения деструктивные реакции с разрывом цепи 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.

*К первой* группе относятся реакции единичного разрыва макромолекул в результате концентрации энергии разрушающего воздействия на какой-либо одной связи. И каждая связь в макромолекулах рвется независимо от других связей. Осколки распада существуют как устойчивые молекулы. При длительном воздействии реагентов деструкция может дойти до образования мономеров.

Статистическая деструкция наблюдается, например, при старении полиэтилена и полипропилена, ПВХ и др.

Беспорядочная деструкция наблюдается также при действии химических агентов на гетероцепные полимеры, содержащие в цепях функциональные группы, способные подвергаться гидролизу, ацидозу, аминолузу и другим химическим превращениям. Глубина деструкции зависит от количества низкомолекулярного реагента и времени его воздействия. Такая деструкция может быть остановлена на любой стадии путем снижения температуры, удаления реагента или, наоборот, доведена до предела – до образования устойчивых молекул мономеров.

Другим примером деструкции, протекающей по случайному закону, может служить деструкция ненасыщенных полимеров под действием озона. Двойные связи главной цепи макромолекул подвергаются в этом случае атаке молекулами озона с последующим распадом озонидов.

*Ко второй* группе реакций относятся *цепные реакции* деструкции. В этом случае один акт разрыва полимерной молекулы под действием какого-либо деструктирующего фактора приводит к нескольким вторичным актам распада цепей в других местах макромолекулы. Инициирование цепной деструкции происходит под влиянием факторов, вызывающих образование радикалов или ионов в цепях полимеров: под действием тепла, света, излучений высоких энергий, а также химических веществ, распадающихся на свободные радикалы (перекиси) или ионы. Деструкции по цепному механизму *деполимеризации*, протекающая путем последовательного отщепления мономерных звеньев от концов молекулярных цепей, приводит в итоге к полному

переходу полимера в мономер. Нацело при термическом старении деполимеризуются, например, полиметилметакрилат, поли- $\alpha$ -метилстирол.

Указанные типы деструктивных процессов могут протекать и одновременно.

При деструкции по закону случая макромолекулы распадаются на большие осколки, степень полимеризации падает очень быстро. При деполимеризации имеет место последовательный отрыв молекул мономера от конца цепи, степень полимеризации в этом случае уменьшается медленно.



**Рисунок 2.1.** Изменение молекулярной массы полимера в ходе деполимеризации (1) и деструкции по закону случая (2)

В реакции деструкции макромолекула участвует как одна целая частица, распадающаяся при разрыве любой связи на две кинетически самостоятельные единицы, т.о. деструкция в какой-то мере является макромолекулярной реакцией.

При старении полимеров возможно протекание самопроизвольных процессов *структурирования*.

Различают два принципиально разных *механизма* структурирования:

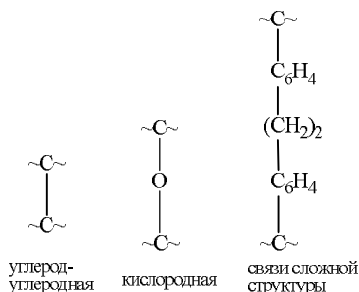
— *гомолитический*, обусловленный взаимодействием микрорадикалов, возникающих под действием радиации, высокой температуры и термоокисления.

— *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).



В процессы структурирования вступают наиболее реакционноспособные группы макромолекул: двойные связи,  $\alpha$ -метиленовые и др. Типы наиболее распространенных поперечных связей, образующихся при старении термопластов:



Установлено, что старение полимерных материалов при их эксплуатации и хранении в атмосферных условиях чаще связано с радикальными реакциями. Ионные процессы обычно имеют место при деградации в агрессивных средах, и, по-видимому, в случае высокополярных групп в макромолекулах. В кислотных и щелочных средах при этом активными центрами являются ионы гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  и гидроксила  $\text{HO}^-$ . Присоединение этих ионов к функциональным группам макромолекул вызывает гидролитический распад полимерной цепи. Молекулярные механизмы, как правило, не имеют существенного влияния на общее течение старения.

Следует осознавать, что при старении полимеров протекают одновременно два процесса: структурирование и деградация. Однако в зависимости от строения макромолекулы и условий старения (термо-, термоокислительное, фотостарение и т.д.) доля каждого процесса может колебаться от 0 до 100 %. Так, при термоокислении поли- $\alpha$ -метилстирола и полистирола происходит только разрыв цепи; для полидиметилстирола преобладающим процессом при термоокислении является структурирование; поливинилтолуол занимает промежуточное положение. При фотоокислении структурирование происходит и в полистироле.

### Контрольные вопросы

1. Что понимают под термином «старение полимера», на каких свойствах полимерного материала это отражается?

2. Назовите основные причины, вызывающие старение полимеров. На какие группы, по определению Н. Грасси, подразделяются процессы деградации в зависимости от природы агента, действующего на полимер?

3. Приведите классификацию процессов старения полимеров по характеру вызывающих его причин.

4. Что понимают под термином «деструкция» полимера? Приведите принятую классификацию механизмов деструкции.

5. Что понимают под термином «структурирование» полимера? Приведите принятую классификацию механизмов структурирования.

6. Приведите примеры процессов деградации высокомолекулярного соединения, не приводящие к разрыву цепи.

### **Литература**

1. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / под ред. Г.Е. Заикова. – Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2008. – 21 с.

2. Денисов, Е.Т. Ингибирование цепных реакций // Е.Т. Денисов, В.В. Азатян. – Черноголовка, 1997. – 268 с.

3. Егорова, Е.И. Основы технологии полистирольных пластиков // Е.И. Егорова, В.Б. Коптенармусов. – Санкт-Петербург: Химиздат, 2005. – 273 с.

4. Казакова, А.С. Старение полидиенов в присутствии стабилизирующих добавок и их смесей: дис. ... канд. техн. наук / А.С. Казакова. – Воронеж, 2011. – 145 с.

5. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров: учебник / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершенев. – М.: КолосС, 2007. – 367 с.

6. Технические свойства полимерных материалов: учебно-справочное пособие / под ред. В.К. Крыжановского. – Санкт-Петербург: Профессия, 2007. – 235 с.

7. Швейцер, Ф.А. Коррозия пластмасс и резин / Ф.А. Швейцер; пер. с англ. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. – Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2010. – 630 с.

8. Эмануэль, Н.М. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров / Н.М. Эмануэль, А.Л. Бучаченко. – М.: Наука, 1988. – 368с.

## 3 СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФИЗИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

### 3.1 Термическое старение полимеров

Тепловое воздействие занимает важное место среди физических факторов, способных инициировать химические реакции в полимерах.

Известно, что атомы молекул, в том числе и полимеров, совершают колебания вокруг некоторой точки равновесия. Чем выше температура, тем подвижнее становятся атомы в молекулах любого химического соединения. При достаточно высокой температуре колебания атомов становятся настолько большими, что химическая связь разрывается. Это происходит тогда, когда на химической связи локализуется тепловая энергия в количестве, превосходящем ее прочность, и в условиях, способствующих протеканию свободнорадикальных процессов, а именно: невысоком «клеточном эффекте»<sup>8</sup> и малом межмолекулярном взаимодействии, не затрудняющем перемещение сегментов макромолекул.

О термостойкости полимеров можно судить по величинам энергии диссоциации химических связей в макромолекуле (табл. 3.1).

Анализ данных таблицы 3.1 указывает на следующее:

1) в первую очередь разрушается одна из наиболее слабых связей в макромолекуле;

2) карбоцепные полимеры, имеющие боковые разветвления в макромолекулах, распадаются легче, чем не имеющие заместителей;

3) связь C—C, находящаяся в  $\alpha$ -положении к двойной связи  $>C=C<$ , всегда ослаблена и легко диссоциирует (именно поэтому насыщенные полимеры более стойки к нагреванию, чем ненасыщенные полидиены).

По легкости к деструкции полимеры винилового ряда составляют последовательность полиэтилен > полипропилен<sup>9</sup> > полистирол,

---

<sup>8</sup> «Эффект клетки» состоит затруднением выхода продуктов распада из зоны реакции и возможностью их рекомбинации в исходные молекулы. «Эффектом клетки» объясняется более высокая температура начала распада полимера в твердом состоянии. Так, например, поли-*л*-ксилилен в твердом виде распадается при 400 °C, а в растворе при 302 °C.

<sup>9</sup> Заметное уменьшение молекулярной массы при термической деструкции ПП наблюдается при 230-250 °C, образование летучих продуктов незначительно до 315 °C, а полное разложение происходит при 450 °C.

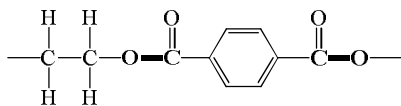
которая обусловлена содержанием в цепях третичных атомов углерода. С–С-связи с четвертичным атомом углерода распадаются легче, чем с третичным<sup>10</sup>.

Таблица 3.1

Энергия диссоциации химических связей при 25 °С

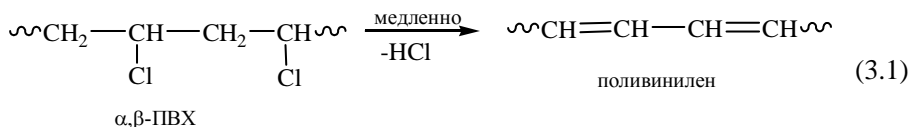
Связь	Энергия диссоциации, кДж/моль	Связь	Энергия диссоциации, кДж/моль
H–H	432	C=O	727
H–C	370	C–O	314
H–O	419	C=C	425
H–F	562	C–F	436
H–Cl	428	C–Cl	293
$\begin{array}{c} \downarrow \\ -C-C-C- \end{array}$	374	$\begin{array}{c} \downarrow \\ -C-C=C- \end{array}$	231
$\begin{array}{c} \downarrow \\ -C-C- \\   \\ C_6H_5 \end{array}$	263	C–N	224
		$\begin{array}{c} -C-C- \\ \rightarrow   \\ C_6H_5 \end{array}$	372

Слабые связи в макромолекуле определяются, прежде всего, химической природой. Например, при нагревании полиэтилентерефталата наиболее слабыми являются сложноэфирные группировки атомов:

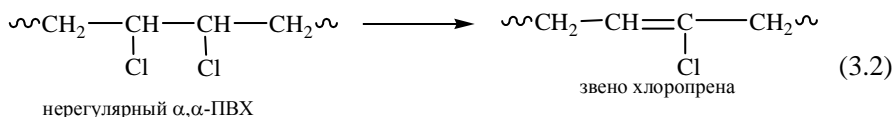


Ослабление связей, приводящее к деструкции в основной цепи, может происходить при нарушении порядка расположения атомов в макромолекуле. Например, макромолекула поливинилхлорида (ПВХ) состоит из чередующихся групп –CH<sub>2</sub>– и –CH(Cl)–. Термическое старение происходит при температуре порядка 170 °С (схема 3.1):

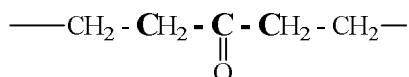
<sup>10</sup> Если каждый второй атом углерода в основной цепи является четвертичным, то такие полимеры разрушаются по механизму деполимеризации.



Стоит нарушить порядок чередования этих групп, как связи между одинаковыми группировками становятся наиболее уязвимыми, термостарение происходит с более высокой скоростью (схема 3.2):

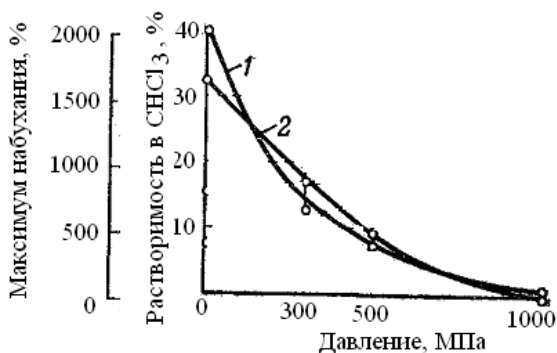


Еще одной причиной *ослабления связей* в макромолекуле может служить *частичное изменение структуры полимерной цепи* за счет вкрапления чуждых данному полимеру атомов или групп атомов. Речь идет о посторонних примесях, атомы которых могут включиться в цепь полимера. Так, если в макромолекуле полиэтилена у атома углерода оба водорода будут замещены на кислород, то связи между соседними атомами углеродной цепи потеряют часть своей прочности:



Существенное влияние на термостабильность оказывает *фазовое состояние полимера*. В кристаллическом состоянии термический распад начинается при более высокой температуре, чем в высокоэластическом. Это объясняется «эффектом клетки».

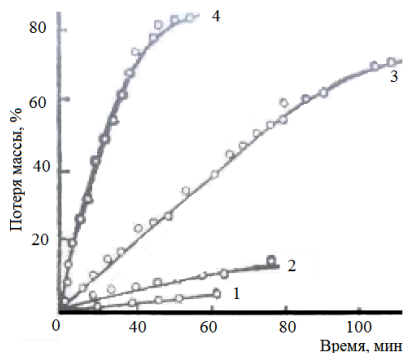
Изменения структуры полимеров при нагревании интенсифицируются действием света, высокого давления и т.д. Например, растворимость в хлороформе натрий-бутадиенового каучука в результате нагревания в течение 1 ч при 160 °С и обычном давлении изменяется незначительно. Нагревание при той же температуре под давлением в 1000 МПа через 40 мин приводит к полной потере растворимости (каучук «вулканизуется») (рис. 3.1).



**Рисунок 3.1.** Изменение свойств натрий-бутадиенового каучука в зависимости от давления при нагревании в течение 4,5 ч при 160 °С: 1 – растворимость в хлороформе; 2 – максимум набухания в мета-ксилоле

Под действием такого же давления при комнатной температуре в течение 12 ч свойства каучука не изменяются.

Скорость деструкции зависит от температуры (рис.3.2).



**Рисунок 3.2.** Зависимость глубины термической деструкции полиэтилена от времени: 1 – при 375 °С; 2 – при 393,5 °С; 3 – при 412 °С; 4 – при 436 °С

Температура, при которой начинается деструкция полимера, зависит также от контакта с посторонними веществами, ускоряющими или замедляющими процесс. Например, чистый натуральный каучук в атмосфере инертного газа начинает разлагаться при температуре около 200 °С; на воздухе разложение происходит при 120÷150 °С.

Термодеструкция всегда контролируется диффузией за исключением тонких плёнок.

Для систематизации рассмотрения процессов термической деструкции полимеров целесообразно разделить реакции, протекающие

при нагревании полимеров, на две группы, а именно: на реакции *разрыва основной цепи* (по закону случая или по механизму радикальной деполимеризации) и реакции, обусловленные *превращениями заместителей* или боковых цепей полимера.

### 3.1.1 Реакции деструкции основной цепи

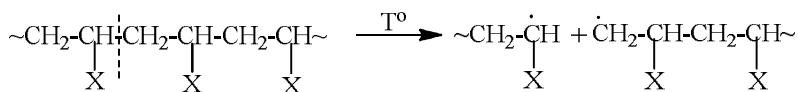
Необратимые химические изменения, связанные с деструкцией основных цепей, проявляются в снижении прочности и эластичности полимеров. Механизм и кинетика процессов термодеструкции многих полимеров детально представлены С. Мадорским по данным потери массы твердого полимера и появлению летучих продуктов.

Установлено, что термодеструкция карбоцепных полимеров происходит как цепной радикальный неразветвленный процесс, в котором стадией инициирования является распад макромолекул с образованием радикалов.

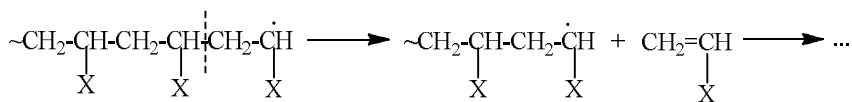
Первоначальный разрыв полимерных цепей относят к диссоциации наиболее слабой связи. В карбоцепных полимерах диссоциирует связь С-С у третичного атома углерода. Продолжение цепи заключается в распаде возникших макрорадикалов, а также в их изомеризации и реакции передачи ими цепи. Обрыв кинетических цепей происходит путем рекомбинации или диспропорционирования макрорадикалов.

Приведённая ниже схема иллюстрирует проходящие процессы термодеструкции по закону случая.

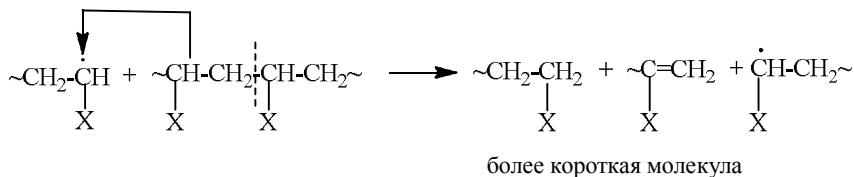
*Инициирование:*



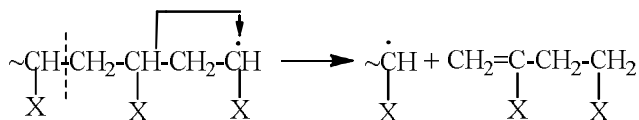
*Развитие кинетической цепи (отщепление молекул мономера):*



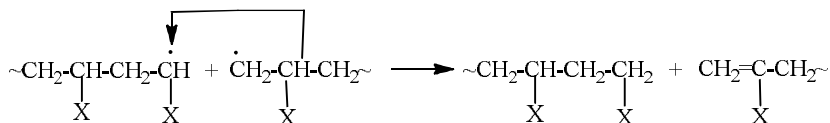
*Передача кинетической цепи (межмолекулярная):*



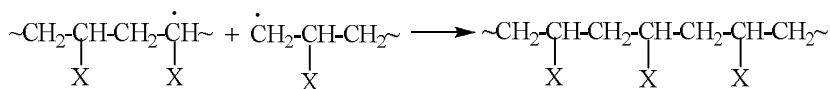
*Передача кинетической цепи (внутримолекулярная)*



*Обрыв кинетической цепи (диспропорционирование):*



*Обрыв кинетической цепи (рекомбинация):*

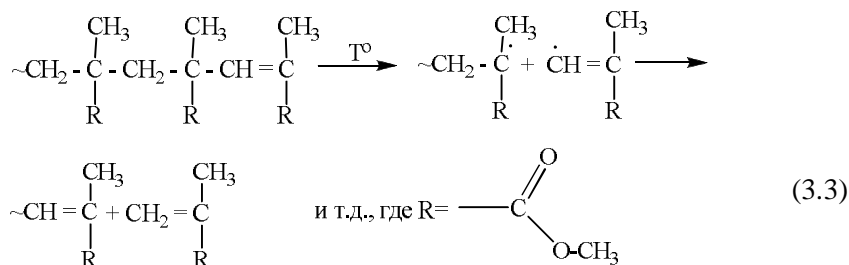


Если реализуется *механизм деполимеризации*, то происходит отрыв мономерного звена с конца макромолекулы. При деполимеризации на любой промежуточной стадии продукты реакции аналогичны по строению исходным макромолекулам. Конечным продуктом деструкции является мономер, либо вещество, очень близкое по составу мономеру.

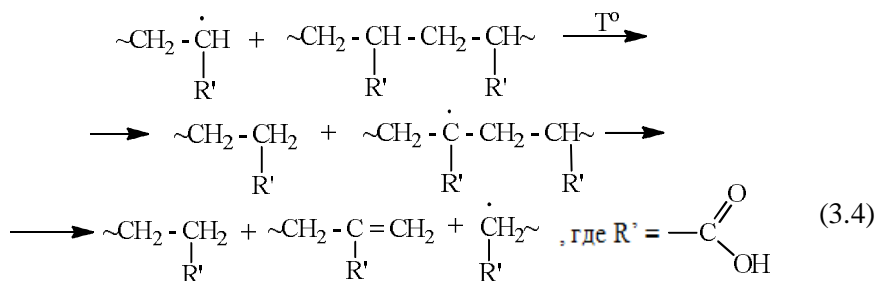
Одним из примеров различных механизмов термодеструкции является деструкция полиметилметакрилата (ПММА) и полиметилакрилата (ПМА). В первом случае почти количественно образуется мономер (механизм радикальной деполимеризации), а во втором – только осколочные продукты распада большей молекулярной массы (деструкция по закону случая).

Механизм превращений ПММА включает образование двойных связей на концах цепей, обусловленное обрывом цепей путем диспропорционирования (схема 3.3):



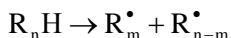


Механизм термодеструкции ПМА отражает схема 3.4:

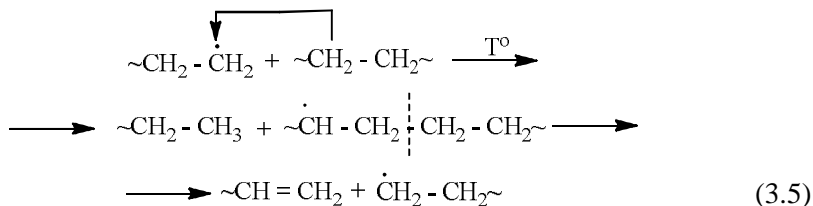


По закону случая происходит *термодеструкция полиэтилена*: при высокой температуре из этого полимера образуются длинноцепочечные олефиновые осколочные продукты, а мономер получается лишь в небольших количествах.

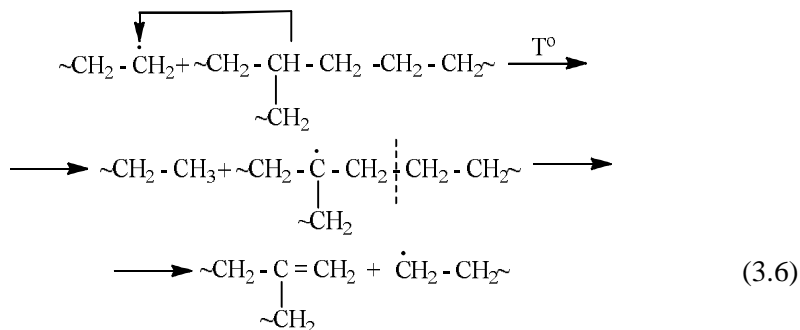
Случайный разрыв цепи полиэтилена приводит к образованию двух радикалов:



Цепь развивается путём переноса водорода и  $\beta$ -расщепления макрорадикала с образованием концевой винильной группы (схема 3.5):



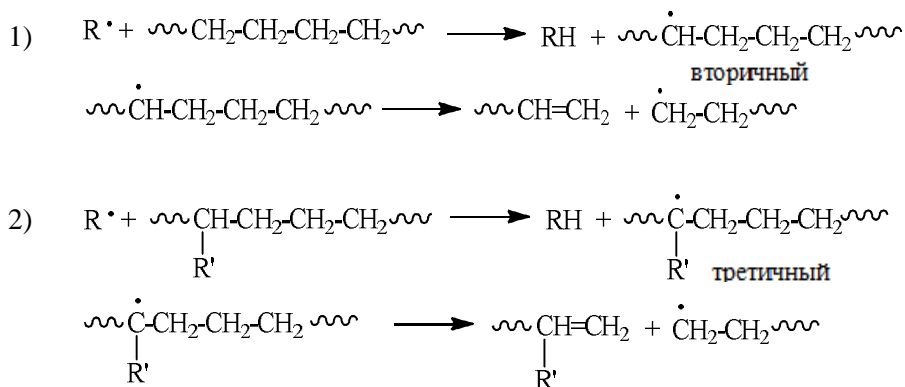
или с учетом мест разветвления (схема 3.6):

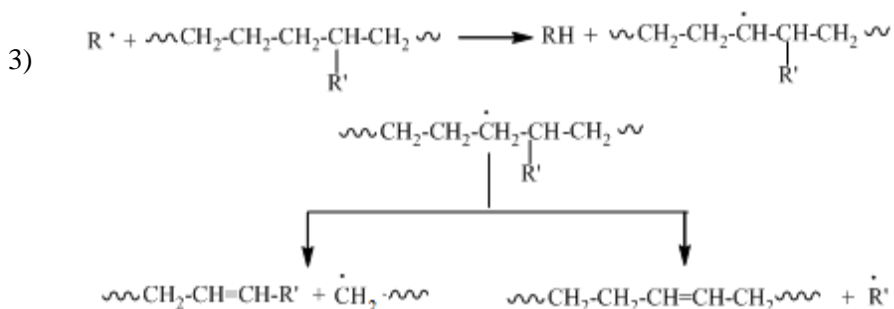


Согласно ИК-спектрам деструктированного полиэтилена, при его разложении образуются три различных типа двойных связей:

винильные концевые	$-\text{CH}=\text{CH}_2$
транс-виниленовые	$-\text{CH}=\text{CH}-$
винилиденовые	$>\text{C}=\text{CH}_2$

На основании этих данных предложен следующий механизм деструкции:





Остановимся подробнее на вопросе о том, в каких случаях следует ожидать процесс деполимеризации.

Наблюдается закономерность, связывающая характер продуктов деструкции полимеров с теплотой полимеризации: чем выше теплота полимеризации, тем меньше склонность полимера к термическому распаду по механизму деполимеризации с распадом на мономеры.

Мономер образуется, в основном, при термической деструкции полимеров, содержащих четвертичные атомы углерода в цепи и имеющих низкое значение теплоты полимеризации. Установлено, что при значении теплоты полимеризации ниже 58,6 кДж/моль полимер распадается в основном до мономера.

Деполимеризация имеет место в случае термодеструкции полиэтилентерефталата:



Если же полимер содержит в цепях вторичные и третичные атомы углерода и имеет высокое значение теплоты полимеризации, то при термической деструкции мономер почти не образуется, а процесс заканчивается образованием устойчивых макромолекул пониженной молекулярной массы (табл. 3.2). Это обусловлено тем, что реакция передачи цепи<sup>11</sup> происходит преимущественно за счет отрыва водорода от полимерной цепи. В связи с этим полимеры, содержащие атом водорода у третичного атома углерода или метиленовые группы у

<sup>11</sup> Передача цепи – реакция, приводящая к переносу активного центра от растущего макрорадикала на любую другую молекулу (растворитель, мономер, инициатор, полимер), выступающую в роли агента передачи (А), с образованием «мертвой» молекулы (М<sub>н</sub>) и нового активного центра (А<sup>\*</sup>): (М<sub>н</sub><sup>\*</sup> + А → М<sub>н</sub> + А<sup>\*</sup>)

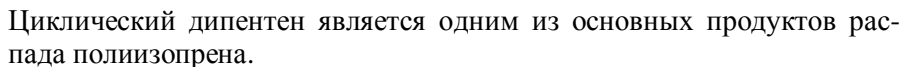
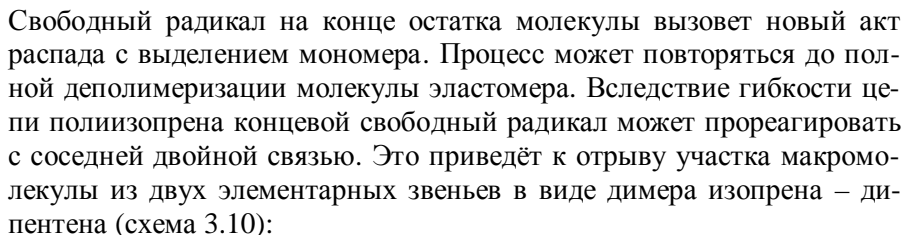
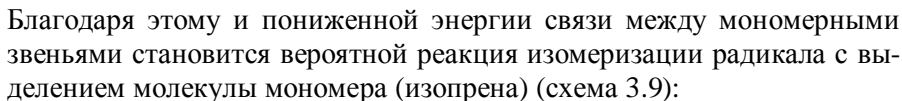
двойных связей, весьма склонны к развитию радикальных реакций передачи цепи и почти не дают мономеров при термическом распаде. Реакционная способность радикала, образующегося при разрыве макромолекулы в процессе термической деструкции, и легкость отрыва атома водорода определяют дальнейшее направление деструкции.

Сопоставление температуры начала термораспада, полученной в инертной среде или вакууме, с теплотой полимеризации указывает на их корреляцию: чем меньше теплота полимеризации, тем ниже температура начала термораспада (табл. 3.2).

Таблица 3.2

**Теплота полимеризации и способность к термодеструкции до мономера для различных полимеров**

Полимер	Формула	Теплота полимеризации, кДж/моль	Выход мономера при термической деструкции, %	Температура начала термораспада, °C
Полиметилметакрилат (ПММА)	$\sim\text{CH}_2-\underset{\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\sim$	53,34	до 100	
Поли- $\alpha$ -метилстирол	$\sim\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\sim$	39,71	до 100	260
Полистирол	$\sim\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}\sim$	71,06	более 40	310
Полиэтилен	$\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim$	91,96	Нет	320
Полиметакрилат (ПМА)	$\sim\text{CH}_2-\underset{\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3}{\text{CH}}\sim$	83,60	Нет	292
Полипропилен	$\sim\text{CH}_2-\underset{\text{CH}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\sim$	71,06	почти нет	300
Полиизобутилен	$\sim\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\sim$	66,88	до 20	
Полиакрилонитрил	$\sim\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}\sim$	71,06	не более 1	

$$\sim\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2\sim \xrightarrow{\text{T}^\circ} 2\sim\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2 \quad (3.8)$$


Таким образом, реакции отщепления молекул мономера и передачи цепи зависят от двух факторов – реакционной способности деполимеризующегося полимерного радикала и доступности этому радикалу реакционноспособных атомов (обычно атомов водорода).

Изучение термического разложения изотактического полипропилена (ИПП<sup>12</sup>) и атактического полипропилена (АПП<sup>13</sup>), проводимого в атмосфере гелия, показало, что ИПП начинает разрушаться при 250 °С, а АПП – при 270 °С. Разложение обоих типов полимеров полностью завершается при 450 °С. Значения энергии активации процессов различны: 234 кДж/моль (АПП) и 213 кДж/моль (ИПП). Этот пример является демонстрацией значимости влияния стереоизомерии на процесс термостарения.

У всех реакций деструкции цепи макромолекулы имеется общая закономерность: независимо от механизма процесса, реакция в конечном итоге сводится к постепенному расщеплению основного скелета полимерной молекулы.

Устойчивость к тепловому воздействию, как правило, более высока для полимеров с шестичленными или конденсированными циклами в основной цепи, а также при наличии в цепи системы сопряженных кратных связей.

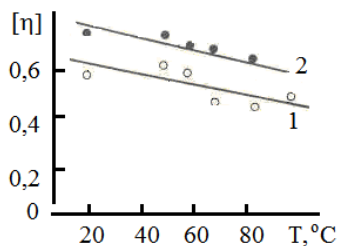
Гетероцепные полимеры при нагревании распадаются вследствие разрушения связей углерод–гетероатом с образованием большого набора продуктов деструкции. Например, при термической деструкции полиамида выделяются метан, этан, пропан, бутан, этилен, аммиак и другие продукты.

В процессе теплового старения деструкция полиуретанов происходит как за счет полиэфирных звеньев, так и за счет звеньев, образованных изоцианатами. Как видно из рис. 3.3, по термической стабильности полиуретаны, синтезированные на основе простых эфиров, практически не отличаются от полимеров, полученных на основе сложных эфиров.

---

<sup>12</sup> *Изотактическая структура* – все  $\text{CH}_3$ -группы находятся по одну сторону от плоскости цепи. В действительности макромолекулы ИПП имеют третичную симметрию, так как  $\text{CH}_3$ -группы вдоль главной углеводородной цепи располагаются по спирали. Для ИПП характерны высокая ударная вязкость, стойкость к многократным изгибам, хорошие износостойкость (сравнима с износостойкостью полиамидов).

<sup>13</sup> *Атактическая структура* –  $\text{CH}_3$ -группы расположены случайным образом по обоим сторонам основной цепи. АПП представляет собой каучукоподобный материал с высокой текучестью.

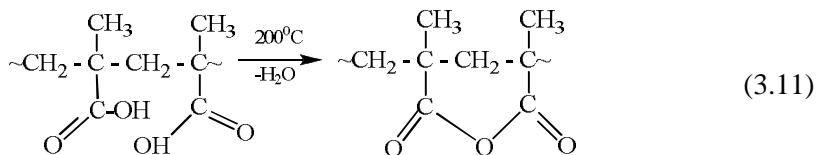


**Рисунок 3.3.** Стабильность при тепловом старении полиуретанов на основе простого полиэфира (1) и сложного полиэфира (2); продолжительность старения 100 ч.

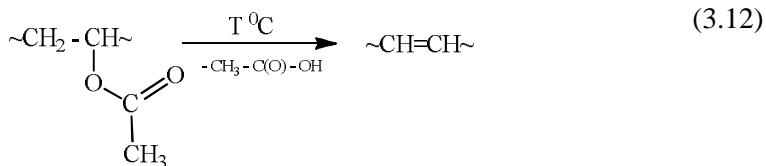
### 3.1.2 Реакции деструкции, связанные с превращением заместителей

Характер и направление реакций деструкции (деградации), связанные с превращениями заместителей, зависят только от химической природы боковых функциональных групп. Эти реакции могут осуществляться лишь в том случае, если они инициируются при температурах более низких, чем температуры, при которых осуществляется деструкция основной цепи. Реакции деструкции, связанные с превращениями заместителей, обычно протекают при температуре ниже 200 °С.

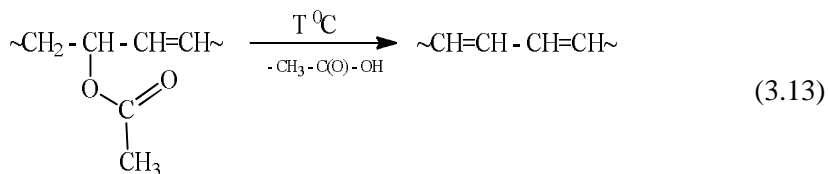
Термический распад некоторых полимеров с функциональными группами в виде боковых подвесков приводит к образованию двойных связей, выделению низкомолекулярных веществ без распада цепи. Так, например, вода является основным летучим продуктом термического разложения полиметакриловой кислоты при 200 °С (схема 3.11):



При нагревании *поливинилацетата* (ПВА) выше 150 °С выделяется уксусная кислота. Инициирование реакции заключается в отщеплении молекулы уксусной кислоты от полимерной цепи (схема 3.12):



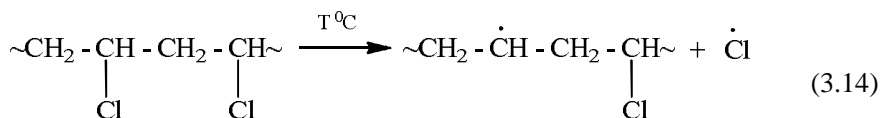
Образовавшаяся двойная связь облегчает отщепление уксусной кислоты от соседнего звена («эффект соседа») (схема 3.13):



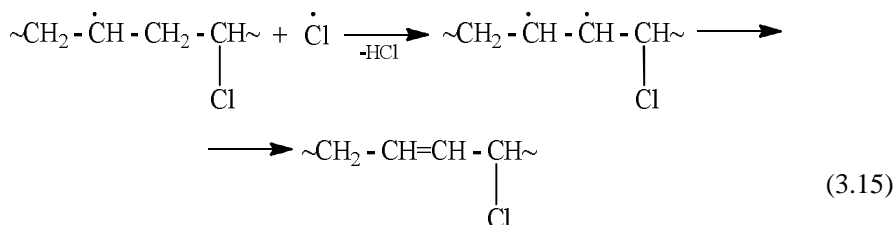
Развивается цепь деструкции. При этом полимер окрашивается. Процесс протекает как автокаталитическая цепная реакция. Повышение температуры увеличивает скорость отщепления уксусной кислоты.

В случае *поливинилхлорида* (ПВХ) процесс деструкции включает следующие стадии (схемы 3.14-3.16):

– иницирование



– рост цепи



– обрыв цепи

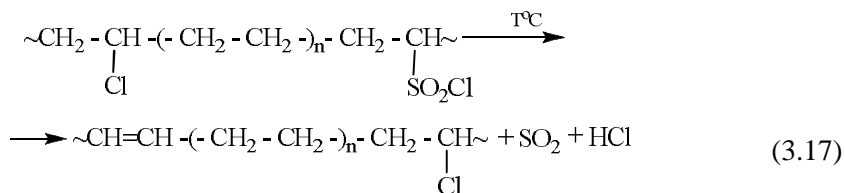


Одновременно может происходить и сшивание макромолекул ПВХ. Поскольку скорость деструкции ПВХ обратно пропорциональна

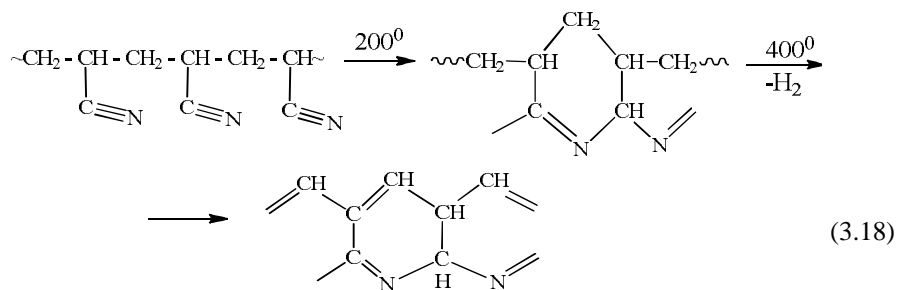


его молекулярной массе, инициирование вероятнее всего происходит у концов цепей.

При нагревании *хлорсульфированного полиэтилена* при 150÷180 °С наблюдается выделение летучих продуктов, состоящих из двуоксида серы и хлористого водорода (схема 3.17):

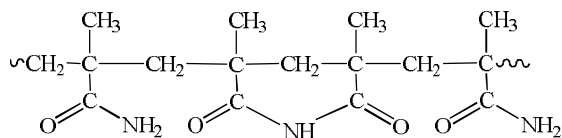


*Полиакрилонитрил* в результате термообработки при 175 °С приобретает интенсивную окраску. В этом случае взаимодействуют между собой нитрильные группы. Они образуют участки сопряженных двойных углерод-азотных связей. Есть предположение, что этот процесс протекает межмолекулярно, так как термообработка полиакрилонитрила, приводящая к появлению окраски, приводит и к нерастворимости конечного продукта (схема 3.18):

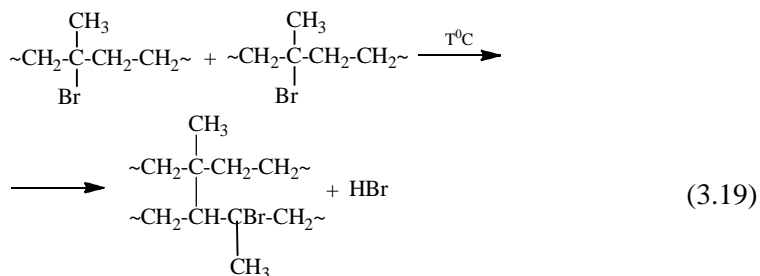


Образующийся при этом продукт более термостабилен и обладает полупроводниковыми свойствами.

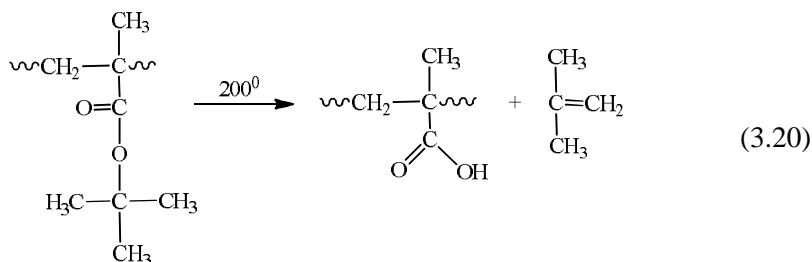
При нагревании полиметакриламида часть боковых C(O)NH<sub>2</sub>-групп вступают в реакции циклизации:



При нагревании хлорированного и бромированного этилен-пропиленового каучука также наблюдается не только внутримолекулярное, но и межмолекулярное отщепление галогеноводорода с образованием поперечных связей (схема 3.19):



Пиролиз поли-*трет*-бутилметакрилата протекает по схеме 3.20:



Как правило, наличие боковых групп и разветвлений в макромолекуле приводит к понижению термостойкости полимеров. При этом играет роль величина и количество ответвлений. Чем больше размер боковой группы, тем ниже термостойкость. Это связано с тем, что боковые группы ослабляют связи между звеньями в макромолекуле, что подтверждается соответствующими расчетами по искажению валентных углов и перекрыванию ван-дер-ваальсовых радиусов.

В чистом виде термическая деструкция реализуется редко, так как на деструктивные процессы оказывают сильное влияние даже следы кислорода. По этой причине высокотемпературное старение полимеров протекает как совокупность процессов термической и термоокислительной деструкции.

Если нагревать полимер в таких условиях, когда воздействие других разрушающих факторов искусственно сведено к нулю, то можно проследить, как сказывается на его свойствах повышенная температура.

Термодеструкция играет важную роль при определении возможности переработки полимеров и производстве изделий. Переработка полимеров производится в интервале температур, лежащем между температурами плавления и термического распада. Лучше, если этот интервал будет как можно шире. Расширять его путём понижения температуры плавления полимера нельзя, так как это снижает теплоустойчивость материала, т.е. ухудшает его эксплуатационные свойства. Следовательно, для расширения температурной области переработки следует повышать температуру разложения материала. Последнее возможно путём добавления стабилизаторов.

### **Контрольные вопросы**

1. При какой температуре химическая связь разрывается? Как это связано с тепловой энергией?
2. По каким количественным величинам можно судить о термостойкости полимеров?
3. Какие химические связи в макромолекуле разрушаются в первую очередь? Приведите примеры слабых связей в молекулах полимеров.
4. Назовите две группы реакций, протекающих при термической деструкции полимеров. Приведите примеры.
5. Назовите стадии процесса термодеструкции основной цепи полимера.
6. Как теплота полимеризации связана со склонностью полимера к термическому распаду по механизму деполимеризации?
7. Могут ли заместители влиять на термостабильность карбоцепного полимера? Если влияют, то как?
8. Приведите примеры реакций термодегградации, связанные с превращением заместителей.
9. Назовите причины ослабления связей, приводящие к деструкции основной цепи.
10. Полиакрилонитрил в результате термообработки при высокой температуре приобретает интенсивную окраску. С чем это связано?

11. Чем вызваны различия процессов термодеструкции ПММА и ПМА?

12. При термодеструкции полистирола и поли- $\alpha$ -метилстирола наблюдают разный выход мономера (таблица 3.1). Чем вызваны различия процессов термодеструкции?

### **Литература**

1. Архиреев, В.П. Старение и стабилизация полимеров: учебное пособие / В.П. Архиреев. – Казань: КГТУ, 2002. – 86с.

2. Бартенёв, Г.М. Физика полимеров / Г.М. Бартенёв, С.Я. Френкель.- СПб.: Химия, 2002.- 432с.

3. Догадкин, Б.А. Химия эластомеров / Б.А. Догадкин.- М.: Химия. 1972.- 390 с.

4. Кириллова, Э.И. Старение и стабилизация термопластов / Э.И. Кириллова, Э.С. Шульгина. – Л.: Химия, 1988. – 237 с.

5. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнев. – М.: Высшая школа, 1988. – 312 с.

6. Мадорский, С. Термическое разложение органических полимеров. Пер. с англ. под ред. С.Р. Рафикова. – М.: Мир, 1967. – 328 с.

7. Эмануэль, Н.М. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров / Н.М. Эмануэль, А.Л. Бучаченко. – М.: Наука, 1988. – 368 с.

## **3.2 Фотодеструкция полимеров**

Под термином «фотодеструкция» полимеров понимают разрушение макромолекул при воздействии света.

В естественных условиях фотодеструкцию полимеров вызывают солнечные лучи. Фотохимические изменения в веществе вызывает только та часть падающего света, которая им поглощается (*закон Гротгуса-Дрейпера*).

Распределение энергии солнечных лучей у поверхности Земли приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Распределение энергии солнечных лучей у поверхности Земли<sup>14</sup>

Длина волны, Å <sup>15</sup>	Примечание	Интенсивность, мкват/см <sup>2</sup>
2900-3500	Ультрафиолетовая часть	0,40
3500-4000		1,57
4000-4500	Видимый свет	3,84
4500-5500		11,71
5500-6500		11,72
6500-7500		10,49
7500-8000		4,23
8000-8500		4,08
8500-9500	Коротковолновая часть	4,96
9500-10000		3,06
10000-12000		7,77
12000-14000	Инфракрасная часть	4,41
14000-16000		2,50
16000-18000		2,42
18000-20000		0,12
20000-30000		0,80

## 3.2.1 Диаграмма Яблонского.

## Элементарные акты фотохимических процессов

Напомним, что свет распространяется в пространстве дискретными порциями – квантами или фотонами. Каждый поглощенный фотон активирует только одну молекулу. Поглощенный фотон переводит молекулу в электронно-возбужденное состояние, которое характери-

<sup>14</sup> В общей энергии солнечного света у поверхности Земли 5-7% составляет УФ-часть, на долю видимого света падает около 45%, остальная энергия приходится на долю инфракрасных лучей.

<sup>15</sup> Å (Ангстрем) – единица измерения расстояний, равная  $10^{-10}$  м ( $1 \text{ Å} = 0,1 \text{ нм} = 100 \text{ пм}$ ;  $10\,000 \text{ Å} = 1 \text{ мкм}$ ). Названа в честь шведского физика и астронома Андерса Ангстрема. Данная единица измерения часто используется в физике, поскольку  $10^{-10}$  м – это приблизительный диаметр орбиты электрона в невозбужденном атоме водорода.

зуется определенной энергией, структурой и временем жизни (*закон Эйнштейна*).

Согласно закону фотохимической эквивалентности, сформулированному Эйнштейном, одна молекула вступает в реакцию только при поглощении одного кванта света ( $h \times \nu$ ). Поэтому один моль (грамм-молекула) вещества должен поглотить  $N$  фотонов ( $N_A$  – число Авогадро, равное  $6,023 \cdot 10^{23}$ ) или  $N_A \times h \times \nu$  энергии, для того, чтобы каждая молекула могла вступить в реакцию. Общая энергия фотонов, поглощенных одним молем вещества, называется энштейн (обозначается  $E$  или  $\mathcal{E}$ <sup>16</sup>):

$$E = N_A \times h \times \nu,$$

где  $h$  – постоянная Планка ( $6,62 \times 10^{-34}$  Дж/с),  $\nu$  – частота электромагнитных колебаний, обратно пропорциональная длине световой волны ( $\nu = c/\lambda$ , где  $c$  – скорость света ( $3 \times 10^8$  м/с);  $\lambda$  – длина световой волны, м<sup>-1</sup>);  $N_A$  – число Авогадро ( $6,023 \times 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>).

Таблица 3.4

### Энергия видимого света

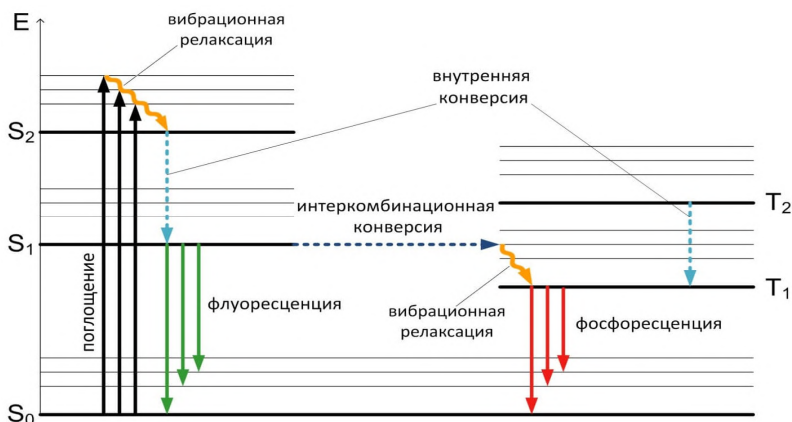
Длина волны, нм	Цвет	Энергия, в расчете на 1 моль		Энергия 1 кванта, эВ
		Дж, 10 <sup>4</sup>	Ккал	
700	Красный	17,10	40,87	1,77
650	Оранжево-красный	18,40	43,98	1,91
600	Жёлтый	19,95	47,68	2,07
500	Синий	23,95	57,24	2,48
400	Фиолетовый	29,93	71,53	3,10

Энергию фотонов, исходя из формулы, выражают в Дж/моль. Энергию фотонов можно выразить также в электронвольтах<sup>17</sup>. В таблице 3.4 приведены энергии видимого света. При переходе от одного энергетического состояния к другому поглощение световой энергии происходит селективно, т.е. поглощается излучение с определенной длиной волны.

<sup>16</sup> При поглощении энергии излучения в 1  $\mathcal{E}$  должно происходить фотохимическое превращение 1 моля вещества.

<sup>17</sup> Один электронвольт, 1 эВ – это энергия, которую приобретает электрон, прошедший через разность потенциалов в 1 В; 1эВ=1,6×10<sup>-19</sup> Дж.

Для визуализации и описания энергетических переходов предложена *схема Яблонского*, согласно которой у каждой молекулы одновременно существуют две системы электронных уровней: синглетных  $S_n$  и триплетных  $T_n$ . Каждый электронный уровень расщепляется на ряд колебательных, а каждый колебательный, в свою очередь, на ряд вращательных (рис. 3.4).



Характерные времена процессов

Поглощение	$10^{-13}$ с
Колебательная релаксация	$10^{-12} - 10^{-10}$ с
Время жизни возбуждённого состояния $S_1$ (флуоресценция)	$10^{-10} - 10^{-7}$ с
Интеркомбинационная конверсия	$10^{-10} - 10^{-8}$ с
Внутренняя конверсия	$10^{-11} - 10^{-10}$ с
Время жизни возбуждённого состояния $T_1$ (фосфоресценция)	$10^{-6} - 1$ с

**Рисунок 3.4.** Упрощенная диаграмма Яблонского. Схема энергетических уровней молекул и наиболее важных процессов, протекающих в их электронно-возбужденных состояниях (прямыми стрелками показаны излучательные переходы и поглощение света, волнистыми – безызлучательные)

Основное состояние  $S_0$  – начальное состояние невозбужденной молекулы. Возбужденные синглетные состояния –  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ . Большинство фотохимических реакций протекает в нижнем возбужденном синглетном состоянии  $S_1$ . Это связано с очень большой величиной скорости внутренней конверсии из высших состояний  $S_2$ ,  $S_3$  на самое нижнее возбужденное синглетное состояние  $S_1$ , что приводит к малой

вероятности протекания фотохимической реакции в верхних состояниях.

Между энергетическими уровнями возбужденной молекулы могут происходить как излучательные, так и безызлучательные переходы.

Ниже приведены наиболее важные процессы, которые происходят в электронно-возбужденных состояниях молекулы:

<i>Возбуждение</i>	$S_0 + h\nu \rightarrow S_1$
<i>Флюоресценция</i>	$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu' \ (v' < v)$
<i>Внутренняя конверсия</i>	$S_1 \rightarrow S_0 + \text{тепло}$
<i>Интеркомбинационная конверсия</i>	$S_1 \rightarrow T_1 + \text{тепло}$
<i>Фосфоресценция</i>	$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu'' \ (v'' < v)$
<i>Интеркомбинационная конверсия</i>	$T_1 \rightarrow S_0 + \text{тепло}$

*Внутренняя конверсия* – безызлучательный внутримолекулярный переход между различными электронными состояниями одинаковой мультиплетности: синглет-синглетные (например,  $S_2 \rightarrow S_1$ ) и триплет-триплетный (например,  $T_2 \rightarrow T_1$ ). Причем вероятность этого перехода тем больше, чем меньше разница между энергетическими уровнями исходного и конечного состояний.

*Флуоресценция* – излучательный переход, сопровождающийся переходом молекулы из состояния  $S_1 \rightarrow S_0$ .

*Интеркомбинационная конверсия* – безызлучательный переход между двумя изоэнергетическими колебательными уровнями, относящимися к состояниям различной мультиплетности. При этом не происходит изменения полной энергии молекулы. Например, молекула из нулевого колебательного уровня состояния  $S_1$  может перейти на изоэнергетический колебательный уровень  $T_1$ . Переходы между состояниями различной мультиплетности, в принципе, запрещены, но спин-орбитальное перекрывание может быть достаточным, чтобы частично снять запрет. Вероятность интеркомбинационной конверсии зависит от природы электронных состояний. Так, если переход  $S_0 \rightarrow S_1$  относится, например, к  $n \rightarrow \pi^*$  типу, то интеркомбинационная конверсия является достаточно эффективной.

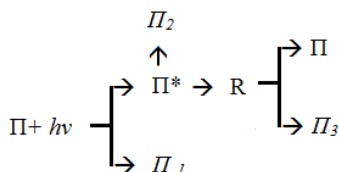
*Фосфоресценция* – излучательный процесс, она возникает в результате перехода  $T_1 \rightarrow S_0$ . Этот переход формально запрещен (но запрет частично снимается, благодаря спин-орбитальному перекрыванию), поэтому константа скорости очень мала, а время жизни возбуж-



денного состояния может достигать нескольких секунд. В результате, такие процессы как колебательная релаксация и интеркомбинационная конверсия могут конкурировать с процессом фосфоресценции. Вероятность фосфоресценции повышается при повышении температуры.

Следует напомнить, что поглощение – очень быстрый процесс ( $\approx 10^{-15}$  с), по сравнению с другими (рис. 3.4).

Условно фотохимический процесс может быть представлен в виде ряда элементарных актов, во время которых происходит рассеяние энергии кванта света, поглощенного веществом ( $\Pi$ ) и последующее образование продуктов фотохимической реакции:



Сначала образуется электронно-возбужденная молекула  $\Pi^*$ , из неё может формироваться лабильная частица  $R$  (комплекс, ион, радикал, изомер и т.п.), которая либо приводит к образованию продуктов реакции ( $\Pi_3$ ), либо регенерирует исходную молекулу  $\Pi$ . При этом, необратимые химические превращения могут происходить на любом этапе этого процесса.

Фотохимическое превращение может происходить в акте поглощения света веществом без образования возбужденного состояния (образование  $\Pi_1$ ). Так распадаются пероксиды и некоторые азосоединения, так происходит ионизация молекул под действием коротковолнового света.

Фотохимическую реакцию могут вести электронно-возбужденные молекулы  $\Pi^*$ , обладающие высокой реакционной способностью (образование  $\Pi_2$ ).

Поглощение кванта света является лишь необходимым, но недостаточным условием для протекания фотохимических процессов. Можно указать большое число веществ, хорошо поглощающих свет, но фотохимически инертных. Это связано с тем, что выход молекул из фотоактивированного состояния возможен безызлучательным путем с выделением тепла или испусканием излучения. В целом энергия возбуждения молекулы рассеивается в следующих процессах:

- 1) *излучательный переход - люминесценция*<sup>18</sup> (флуоресценция, фосфоресценция);
- 2) *безызлучательные внутримолекулярные процессы;*
- 3) *бимолекулярные процессы дезактивации;*
- 4) *диссоциация связей атомов.*

Последний процесс 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.

Таким образом, с химическими реакциями возбужденных молекул конкурируют фотофизические процессы: испускание фотона (флуоресценция или фосфоресценция), внутренняя и интеркомбинационная конверсия в нижележащие электронные состояния (триплетное или основное).

### 3.2.2 Действие УФ-излучения на полимер

Наиболее активное воздействие на полимеры оказывают УФ-лучи (200–400 нм) и коротковолновая часть видимого спектра (400–700 нм). Энергия излучения в ближней УФ-части спектра (300–400 нм) достаточна для разрыва большинства простых ковалентных связей, например  $>C=C<$  (145 ккал/моль),  $C-H$  (98 ккал/моль),  $C-C$  ( $\approx 80$  ккал/моль),  $C-O$  (82 ккал/моль)<sup>19</sup> (табл. 3.5).

Поглощение фотона с длиной волны  $\sim 100-1500$  нм, чему соответствует энергия 0,8–12,4 эВ (80–1200 кДж/моль), вызывает квантовый переход молекулы вещества из основного электронного состояния в одно из возбужденных состояний или фотоионизацию – отщепление электрона и образование катион-радикала. Как правило, возрастает реакционная способность молекул. В возбужденном состоянии возрастают сродство к электрону и способность к передаче электрона

---

<sup>18</sup> Люминесценция – дезактивация электронно-возбужденной молекулы путем излучения. Существует два основных вида люминесценции: флуоресценция и фосфоресценция.

<sup>19</sup> Для химических реакций энергии активации изменяются от 15 до 65 ккал/моль. Это энергетически эквивалентно излучению с длинами волн между 190 и 400 нм. Значения энергии активации, необходимой для разрыва простой ковалентной связи, изменяются, за немногими исключениями, от 40 до 100 ккал/моль, что соответствует излучению с длинами волн от 710 до 200 нм.

другим молекулам, изменяются кислотно-основные свойства, становятся возможными реакции, вообще не идущие при термической активации.

Таблица 3.5

**Средние энергии связей атомов С, Н, О**

Связь	Е, кДж/моль	Связь	Е, кДж/моль
С–С	350	С–О	365
С=С	600	С=О	730
С≡С	825	С–СО	390*
С–Н	410	С=О	615*
О–О	160	С–О	430*
О–Н	440	О–Н	500*

\* Для связей в составе карбоксильных, сложноэфирных групп

Для понимания действия УФ-излучения на полимер можно воспользоваться приближенным *правилом*, согласно которому *свет с длиной волны  $\lambda$  менее 300 нм разрушает связи в макромолекуле, а свет с  $\lambda$  более 300 нм активирует фотохимические реакции.*

Идеальная молекулярная структура многих полимеров исключает поглощение света с длиной волны более 300 нм и, следовательно, такие полимеры идеальной структуры не подвергаются действию света (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол и т.д.). Полимеры, содержащие изолированные двойные связи (полибутадиен, полиизопрен), не поглощают солнечный свет, который достигает поверхности земли.

Вместе с тем в реальных полимерах всегда имеются аномалии в структуре, в том числе, образующиеся при окислении полимера (карбонильные группы, пероксиды, двойные связи в различных сочетаниях и др.), а также различного рода примеси, которые могут поглощать свет и инициировать деструкцию.

Влияние УФ-излучения на старение в зависимости от длины волны света оценивают с помощью спектров активации полимеров. При этом можно использовать приближенное правило, согласно которому для ряда полимеров установлены частоты УФ-излучения, обладающие максимальным разрушительным воздействием. В частности, эти значения равны для полиэтилена – 300 нм, полипропилена – 370 нм, поливинилхлорида – 310 нм, полистирола – 318 нм, ацетобутирата целлюлозы – 298 нм и т.д.

Как и реакции термического старения, фотодеструкция приводит к статистическому распаду макроцепи, реже – к деполимеризации с образованием мономера (например, в случае полиметилметакрилата).

*Механизмы фотопревращений и реакций, вызванных тепловым воздействием, сходны.* Отличие составляет стадия зарождения первичного радикала, связанная с поглощением света полимером и его активацией.

Несмотря на высокие значения энергии света (особенно УФ-лучей), действующего на вещество, в конденсированной фазе легко распадается лишь небольшое число соединений. Эффективность фотохимических реакций, определяется квантовым выходом фотодеструкции ( $\Phi$ ):

$$\Phi = \frac{\text{Число квантов света, вызывающих фотодеструкцию}}{\text{Число квантов, поглощенных системой}}$$

Квантовый выход представляет собой отношение числа квантов света, вызывающих различные виды фотодеструктивных превращений, к общему числу поглощенных квантов.

Величина квантового выхода зависит от длины волны падающего света, наличия примесей в полимере и ослабленных участков в их цепи (карбонильных фрагментов и др.) (табл. 3.6).

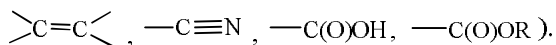
Таблица 3.6

### Значения квантового выхода при фотолизе различных полимеров

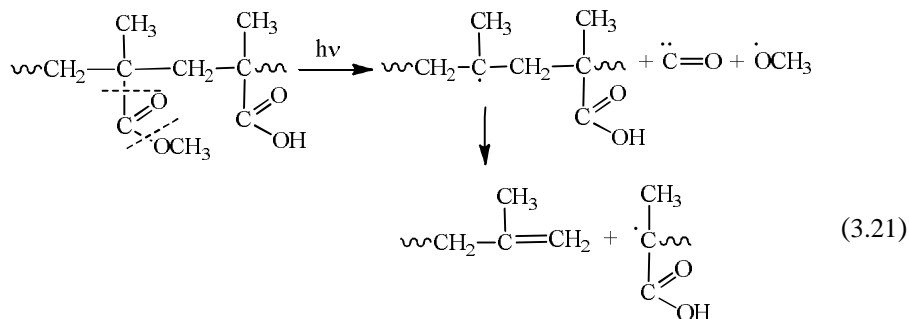
Полимер	Длина волны $\lambda$ , нм	Квантовый выход, $\Phi \times 10^3$
Полиэтилентерефталат	280–360	5,1
Каучук	250–400	4,1
Целлюлоза	254	10,0
Полиметиметакрилат	254	220,0
Полиэтилен	250–350	0,1

Низкий квантовый выход при фотолизе может быть связан с превращением в теплоту большей части поглощенной световой энергии.

Фотодеструкция часто затрагивает как основные, так и боковые группы, способные поглощать свет (хромофорные группы



Например, фотодеструкция полиметилметакрилата протекает по схеме 3.21



На глубину и механизм фотодеструкции влияет характер распределения хромофорных групп вдоль цепи. Если хромофорные группы расположены предельно близко друг от друга, то облегчается миграция энергии возбуждения, образование эксимеров и дезактивация возбуждённых состояний, в результате чего квантовый выход разрыва цепи невысок. Если же хромофорные группы находятся на большом расстоянии друг от друга, то интенсивность этих фотофизических процессов резко снижается, благодаря чему квантовый выход разрыва цепи возрастает.

При фотодеструкции наряду с процессами разрушения макромолекул могут протекать и реакции сшивания. Поэтому меняется не только молекулярная масса, но и молекулярно-массовое распределение. Пример, фотолиз натурального каучука (схема 3.22):

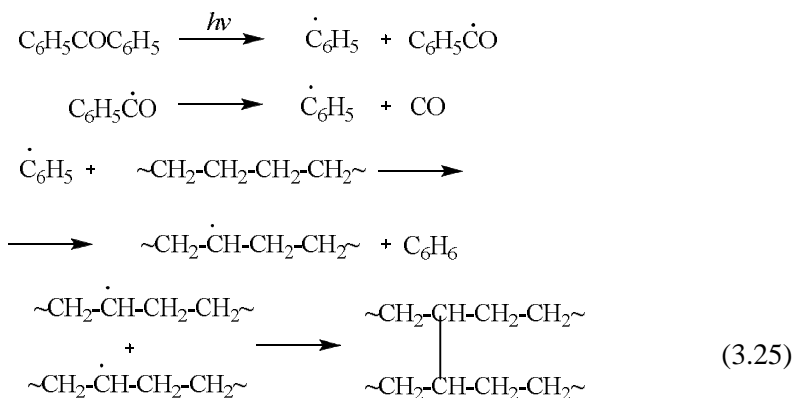


$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \sim\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}\sim \\ | \quad \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} \longrightarrow$$
  

$$\longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ || \\ \sim\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \cdot\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\sim \\ | \quad \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$$
$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\
 | \\
 \sim\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}\sim \\
 + \\
 \sim\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}\sim \\
 | \\
 \text{CH}_3
 \end{array}
 \longrightarrow
 \begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\
 | \\
 \sim\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}\sim \\
 | \\
 \text{CH}_3
 \end{array}
 \quad (3.24)$$

Фотохимические реакции легко протекают на холоду и могут прототироваться продуктами реакции макромолекул, примесями и специальными агентами – сенсбилизаторами.

69



Сшивающиеся при облучении полимеры, так называемые фоторезисторы, используют при изготовлении печатных микросхем, вычислительной техники и в электронографии.

При фотоизомеризации происходит сенсibiliзирoванная *цис*- и *транс*-изомеризация двойных связей макромолекул, сопровождающаяся значительным изменением спектров поглощения. При этом полимеры, обратимо меняющие цвет при облучении светом определенной волны (так называемые фотохромные полимеры), применяют при регулировании интенсивности и спектрального состава световых потоков (оптические фильтры, светочувствительные стекла различного назначения).

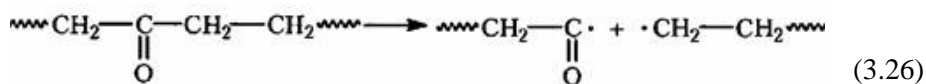
Реакции фотодеструкции в присутствии некоторых ароматических соединений (ароматических кетонов, меркаптобензтиазола и др.) могут быть использованы для решения экологических проблем, в частности для создания так называемых фоторазрушаемых полимеров. Это связано с тем, что изделия из полимеров однократного использования сохраняются в естественных условиях в течение многих лет, не вовлекаясь в биологические циклы и загрязняя вследствие этого окружающую среду.

### 3.2.2.1 Фотолиз полимеров с карбонильной группой

Наиболее важным собственным хромофором по отношению к солнечному излучению в коммерческих полимерах являются

карбонильная группа в виде ароматического эфира, амидной или карбонатной групп. Как правило, они имеют слабое поглощение выше 290 нм; это не так при высокой молярной концентрации хромофорных групп в объеме твердого полимера. Однако квантовый выход разрывов цепей в твердых полимерах обычно очень низок; поэтому такие материалы, как ПК, ароматические полиэферы и ПММА считаются приемлемо стабильными. Вместе с тем их механические свойства ухудшаются при длительной экспозиции на свету. ПК и полиэферы постепенно желтеют.

При фотолизе карбонилсодержащих полимеров могут протекать две важные реакции. Первая из них, называемая расщепление Норриша типа I ( $\alpha$ -разрыв), представляет собой прямое расщепление связи у возбужденного карбонила с возникновением двух радикалов (схема 3.26).



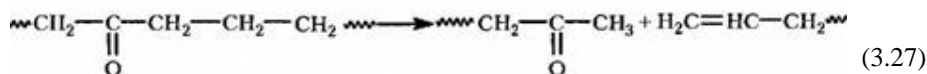
Квантовый выход реакции (3.26) в полимерах, как правило, низкий (0,01), потому что в твердом полимере образование двух радикалов рядом чаще всего ведет к рекомбинации. При достаточно высоких температурах в инертной атмосфере расщепление по реакции (3.26) может вызвать деполимеризацию. Ниже температуры стеклования данная реакция может привести как к разрыву, так и к сшиванию — в зависимости от строения полимера и реакций радикалов. В присутствии кислорода квантовый выход для разрывов типа (3.26) может оказаться высоким из-за реакций радикалов с кислородом. Эта реакция будет конкурировать с их рекомбинацией, и может инициировать фотоокисление, т.е. происходит конкуренция между фотолизом и фотоокислением.

Важным моментом является тот факт, что полимер может испытывать непрерывные радикальные фотопревращения даже в отсутствие кислорода. Например, ПЭТ и ароматические полиуретаны проявляют фотостимулированное сшивание и темнеют даже при облучении в инертной атмосфере. При этом потемневший полимер можно отбелить облучением на воздухе, потому что продукты фотолиза в инертной атмосфере сами по себе чувствительны к фотоокислению.



Конкуренция между фотолизом и фотоокислением также может возникнуть при облучении толстых блоков таких материалов, как ПЭТ. Однако низкая восприимчивость полимера к кислороду может означать, что поверхностные слои испытывают фотоокисление, тогда как во внутренних слоях идет фотолиз. Благоприятным моментом является то, что квантовый выход всех этих процессов невелик.

Альтернатива фотохимической генерации радикалов — реакция Норриша типа II ( $\beta$ -разрыв), при которой эффективно идет отделение водорода возбужденным карбонилем с разрывом цепи, но без образования радикалов (схема 3.27):



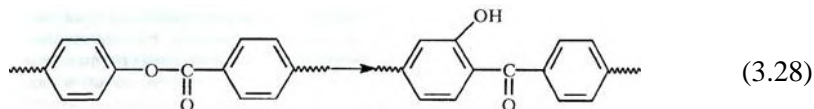
Квантовый выход этой реакции выше, чем реакции типа I (обычно около 0,02).

Алифатические эфиры поглощают свет значительно более коротких длин волн, чем кетонные сополимеры и, подобно ПММА, рассматриваются как весьма фотостабильные. Алифатические полиамиды гораздо менее фотостабильны; полиамиды деструктируют в естественных условиях сочетанием реакций фоторасщепления и фотоокисления.

Введение ароматических групп увеличивает коэффициенты экстинкции<sup>20</sup> и сдвигает поглощение в сторону больших длин волн. Способность ароматических групп рассеивать энергию снижает квантовый выход фотореакций относительно других процессов дезактивации. Это ведет к образованию сопряженных ароматических структур, что может вызывать пожелтение полимера. Хотя множество ароматических полимеров рассматриваются как стабильные, высокофункциональные материалы, большинство из них проявляет пожелтение, сшивание, разрывы и ухудшение свойств при выдержке на солнце в течение длительного времени.

<sup>20</sup> Коэффициент экстинкции (от лат. Exstincio — гашение), ослабление света при распространении в среде за счёт процессов поглощения и рассеяния. Мерой экстинкции света служит коэффициент экстинкции света  $k = 4\pi n k \lambda$ , где  $n$  — показатель преломления,  $\lambda$  — длина волны,  $k$  — показатель экстинкции света, входящий в выражение Бугера—Ламберта—Бера закона.

Ароматические полиэфирсы разрушаются по механизму, включающему комбинацию реакций Норриша типов I и II (схемы 3.26, 3.27), в котором фотоокисление играет большую роль. Ароматические эфиры также могут участвовать в реакции, называемой фотоперестройкой Фриса (схема 3.28):

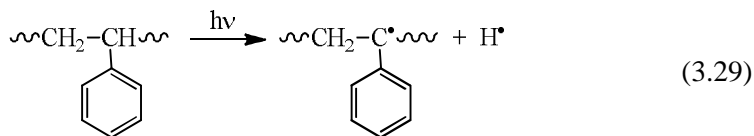


Эта реакция существенна для фотохимии полимеров, потому что она идет со значительным выходом даже в стеклообразных твердых полимерах. Можно полагать, что она дает существенный вклад в фотостимулированное пожелтение ароматических полимеров, особенно поликарбонатов. Фотоперестройка Фриса также рассматривалась как источник фотостимулированного пожелтения в ароматических полиамидах.

### 3.2.2.2 Фотолиз полистирола

Полистирол (ПС) поглощает солнечный УФ из-за наличия ароматических групп. Он медленно разрушается при одновременно протекающих процессах разрыва связей и окисления. Полимер желтеет даже при облучении в вакууме вследствие образования сопряженных последовательностей из двойных связей.

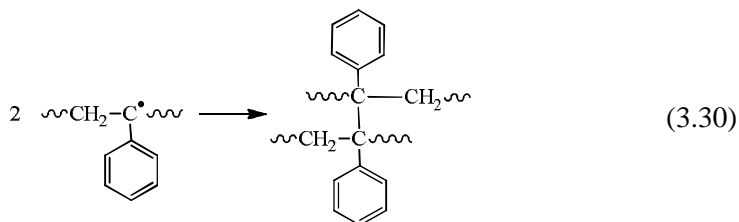
Рассмотрим механизм фотолиза полистирола. Поглощение ПС в УФ-области обусловлено  $S_1 \leftarrow S_0$  переходом в бензольном кольце. Другие группы ПС ( $-\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}_2-$ ) не поглощают свет в области длин волн больше 200 нм. Наиболее важным процессом при фотолизе ПС в вакууме является разрыв связи C-H. Отрыв водорода от цепи ПС приводит к образованию двух радикалов по реакции (схема 3.29):



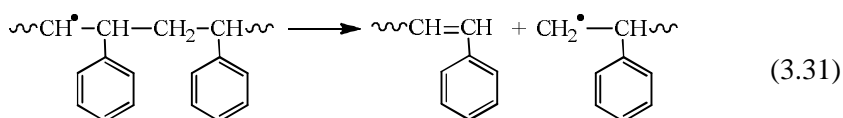
Радикалы водорода очень подвижны, они диффундируют из полимерной матрицы, рекомбинируют, образуя молекулярный водород.

При фотолизе светом с длиной волны 253,7 нм единственным газообразным продуктом является водород. Квантовый выход водорода по разным источникам составляет от  $3,5 \cdot 10^{-4}$  до  $4,3 \cdot 10^{-2}$ .

Движение макромолекул в твёрдой фазе ограничено, но свободные валентности могут мигрировать вдоль полимерной цепи. При встрече двух полимерных радикалов может происходить сшивание цепей (схема 3.30):

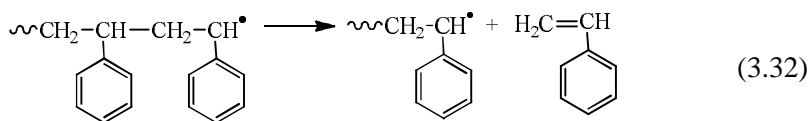


Возможен разрыв цепи по реакции диспропорционирования (схема 3.31):



Квантовый выход разрыва цепи невелик ( $9 \cdot 10^{-5}$ ).

При образовании концевого радикала может происходить деполимеризация с выделением мономера (схема 3.32):

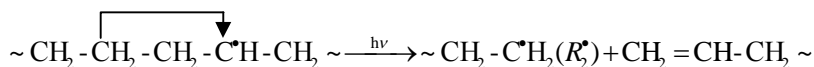


Облучение полистирола в вакууме приводит к пожелтению образца; интенсивность окрашивания зависит от продолжительности облучения. Окрашивание полистирола объясняют образованием сопряжённых двойных связей.

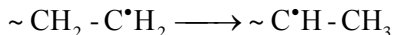
### 3.2.2.3 Фотолиз полиэтилена

Под влиянием ультрафиолетовых лучей может происходить превращение полимеров в трехмерные продукты. Это обусловлено тем, что макрорадикалы, получающиеся в результате отрыва водорода от углеродных атомов макромолекул, взаимодействуют друг с другом. Такие процессы отмечены при действии света на полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен и др.

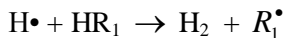
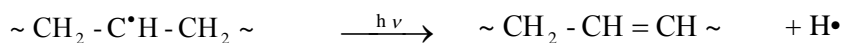
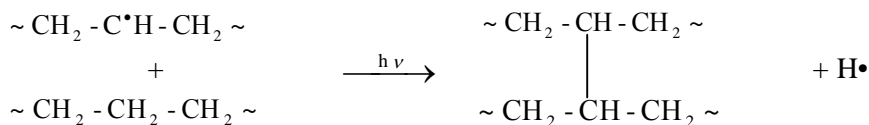
При УФ-облучении полиэтилена сначала образуются устойчивые срединные радикалы  $\sim \text{CH}_2 - \text{C}^\bullet\text{H} - \text{CH}_2 \sim (R_1^\bullet)$ , в дальнейшем они постепенно переходят в концевые  $\sim \text{CH}_2 - \text{C}^\bullet\text{H} - \text{CH}_3 (R_3^\bullet)$ . Образование  $R_3^\bullet$  связано с фотодиссоциацией срединного радикала  $R_1^\bullet$  по реакции:



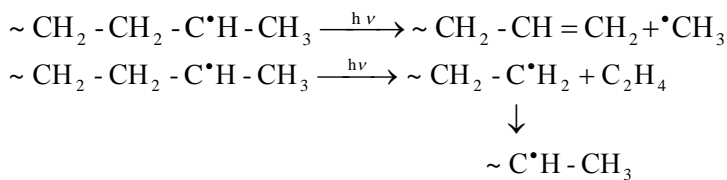
Возникающий радикал  $R_2^\bullet$  частично восстанавливает исходные радикалы  $R_1^\bullet$  в реакции с полимерной молекулой, а частично изомеризуется в  $R_3^\bullet$ :



Образование сшивок и кратных связей объясняется протеканием следующих реакций:

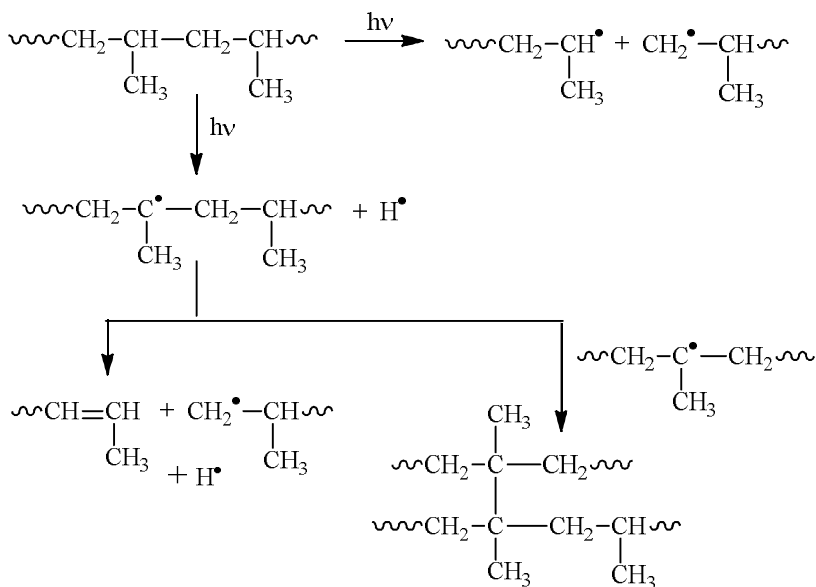


При УФ-облучении ПЭ фиксируется образование метана и этилена. Их образование связывают с протеканием реакций фотодиссоциации концевых радикалов  $R_3^\bullet$  с  $\alpha$ - и  $\beta$ -разрывом связи по отношению к свободной валентности:



### 3.2.2.4 Фотолиз полипропилена

Облучение полипропилена УФ-светом (254 нм) в вакууме сопровождается выделением водорода, разрывом связей и образованием сшивок:



Легко сшивается полиэтилакрилат, в мономерном звене которого в  $\alpha$ -положении имеется атом водорода. Замена в  $\alpha$ -положении атома водорода на метильную группу (например, в полиметилметакрилате) затрудняет образование поперечных связей.

Сшивание весьма ограничено при низких температурах вследствие слабой подвижности макрорадикалов ниже температуры стеклования полимера.

### **Контрольные вопросы**

1. Что понимают под термином «фотодеструкция» макромолекул? Что ее вызывает?
2. В чем заключается основной закон фотохимии (закон Гротгуса-Дрейпера)?
3. Какие фотофизические и фотохимические процессы протекают в полимерах под воздействием света?
4. В чем заключается физический смысл закона Эйнштейна?
5. Что такое квантовый выход фотодеструкции полимеров?
6. Что понимают под термином «сенсibilизированные реакции» в полимерах?
7. Опишите структуру электронно-возбужденного состояния и процессы, протекающие в этих состояниях. Приведите примеры.
8. Укажите пути практического использования фотохимических реакций полимеров.
9. Как влияет на глубину и механизм фотодеструкции характер распределения хромофорных групп вдоль цепи?

### **Литература**

1. Заиков, Г.Е. Старение и стабилизация полимеров / Г.Е. Заиков // Успехи химии. – 1991. – Т. 60. – Вып. 10. – С. 2220-2249.
2. Кириллова, Э.И. Старение и стабилизация термопластов / Э.И. Кириллова, Э.С. Шульгина. – Ленинград: Химия, 1988. – 240 с.
3. Рэнби, Б. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров / Б. Рэнби, Я. Рабек. – М.: Мир, 1978. – 675 с.
4. Суковатая, И.Е. Фотобиофизика. Версия 1.0 [электронный ресурс]: электрон. учеб. пособие / И.Е. Суковатая, В.А. Кратасюк, В.В. Межевикин, И.В. Свидерская, Е.Н. Есимбекова, Е.В. Немцева – Красноярск: ИПК СФУ, 2008. 438 с. [http://files.lib.sfu-kras.ru/ebibl/umkd/141/u\\_course.pdf](http://files.lib.sfu-kras.ru/ebibl/umkd/141/u_course.pdf)
5. Шляпинтох, В.Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров / В.Я. Шляпинтох. – М.: Химия, 1979. – 344 с.
6. Эммануэль, Н.М. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров / Н.М. Эммануэль, А.Л. Бучаченко. – М.: Наука, 1988. – 368 с.
7. Лаборатория ПИЛОТ. Книги для умных и любознательных [электронный ресурс. Издательство «Лаборатория знаний»] [http://files.pilotz.ru/dvd/nano/disk/!n\\_world/dop\\_mat/kons\\_01/02.pdf](http://files.pilotz.ru/dvd/nano/disk/!n_world/dop_mat/kons_01/02.pdf)

8. Molecular Expression. Оптическая микроскопия [электронный ресурс] <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/techniques/fluorescence/fluorescenceintro.html>

9. Molecular Expression. Оптическая микроскопия [электронный ресурс] <http://micro.magnet.fsu.edu/optics/lightandcolor/sources.html>

### 3.3 Старение под действием ионизирующих излучений

Под влиянием ионизирующих излучений полимеры претерпевают глубокие химические и структурные превращения, приводящие к изменению физико-химических и физико-механических свойств. К излучениям высокой энергии, которые способны вызывать химические превращения полимеров, относятся (рис. 3.5):

- электромагнитные излучения: рентгеновские,  $\gamma$ -лучи, образующиеся при распаде ядер радиоактивных элементов;
- потоки нейтральных частиц – быстрые и медленные нейтроны;
- потоки заряженных частиц – быстрые электроны,  $\alpha$ -частицы, протоны и др. продукты ядерных реакций.

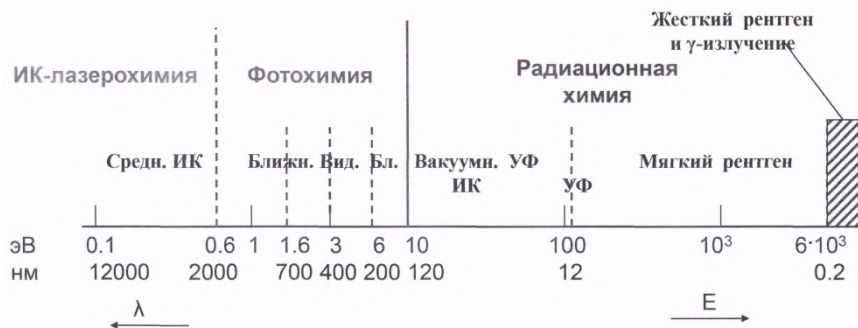


Рисунок 3.5. Шкала электромагнитного излучения

Энергия этих излучений составляет  $9 \div 10$  эВ<sup>21</sup> и более, тогда как энергия химических связей в полимерах равна  $2,5 \div 4$  эВ. Таким обра-

<sup>21</sup> 1 эВ = 23 ккал/моль

зом, при облучении различных веществ независимо от их строения могут протекать химические реакции.

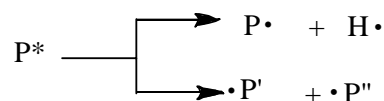
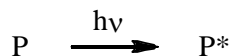
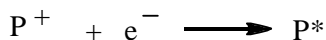
Ионизирующие излучения способны вызывать разрыв связей в цепи. Но разрыв связей не всегда происходит, поскольку возможно перераспределение и рассеяние (диссипация) энергии. При облучении, например, полиэтилена лишь 5% поглощенной энергии идет на развитие химических реакций, а 95% рассеивается в виде теплоты.

При действии ионизирующих излучений на полимерные материалы могут происходить следующие химические процессы:

- сшивание молекулярных цепей, т. е. формирование между ними химических связей;
- деструкция и распад макромолекул с образованием летучих продуктов и молекул меньшей длины (вплоть до превращения полимеров в вязкие жидкости);
- увеличение ненасыщенности молекулярных цепей;
- разрушение кристаллических структур;
- другие процессы: окисление (при наличии кислорода), изменение типа двойных связей, модификация (введение новых функциональных групп, боковых привесков и т.д.).

Реакции деструкции и сшивания протекают одновременно. В зависимости от химического строения полимеров одна из них может преобладать. Соотношение реакций сшивания и деструкции оценивается обычно по радиационно-химическому выходу деструкции (числу сшивок), то есть по числу химических актов при поглощении 100 эВ энергии излучения.

Механизм радиолиза принято представлять ниже приведенной общей схемой:



*P* – макромолекула;

*P*<sup>+</sup> – ионизированная макромолекула;

*P*<sup>\*</sup> – возбужденная макромолекула;

*e*<sup>-</sup> – электрон



При поглощении энергии излучения полимерами (Р) в первичном акте происходит выбивание электрона и возникновение иона. Образовавшийся ион может захватить электрон, в результате чего молекула переходит в возбужденное состояние. *Переход молекулы в возбужденное состояние происходит также при непосредственном действии излучений высокой энергии.* Возбужденные молекулы во вторичных актах распадаются с образованием свободных радикалов (и ион-радикалов).

Возбужденная макромолекула ( $P^*$ ) может распасться на два макрорадикала ( $P'$  и  $P''$ ), что и будет актом деструкции. Выделяющийся при радиоллизе вторичный электрон с относительно низкой скоростью может не только рекомбинировать с образовавшимся ионом полимера (реакция «в клетке»), но и реагировать с другими макромолекулами (выход из «клетки»), образуя новые ионы. Эти превращения происходят очень быстро ( $10^{-12}$  с). Время жизни олигомерных ионов или радикалов зависит от подвижности макромолекул и при низких температурах может составлять недели или даже месяцы.

Исследования показали, что радиационно-химические эффекты в полимерах качественно одинаковы и мало зависят от природы применяемого излучения; *эти эффекты определяются химическим строением полимера и количеством поглощенной энергии.*

Таблица 3.7

### Действие электронов высокой энергии на полимеры

Преимущественно сшивающиеся полимеры	Преимущественно деструктурирующиеся полимеры
Полиакриловые эфиры	Полиметилметакрилат
Полиакриловая кислота	Полиметакриловая кислота
Полиакриламд	Целлюлоза
Поливинилалкильные эфиры	Полиизобутилен
Поливинилметилкетон	Поли- $\alpha$ -метилстирол
Полистирол	Полибутилметакрилат
Полиэфиры	Политетрафторэтилен
Полиэтилен	Поливинилхлорид
Полипропилен	Поливинилиденхлорид
Натуральный каучук	Поликарбонат
Сополимеры бутадиена и акрилонитрила	Поливиниловый спирт
Сополимеры стирола и акрилонитрила	Полиэтилентерефталат
Полидиметилсилоксаны	

Все полимеры по их отношению к действию излучения, как указал впервые в 1953 г. А. Чарльсби с сотрудниками, можно разделить на две большие подгруппы: полимеры, в которых преобладают процессы разрыва молекул (деструкция), и полимеры, в которых наблюдается образование поперечных связей. В таблице 3.7 приведены некоторые представители обоих классов полимеров.

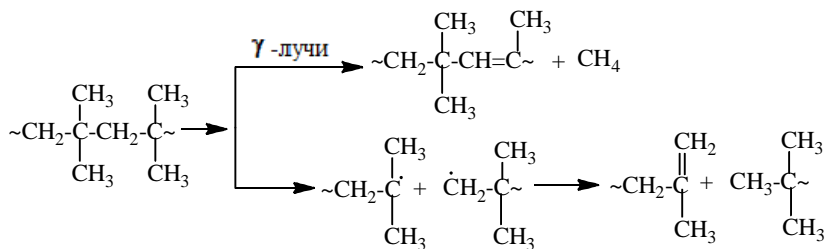
Таблица 3.8

**Корреляция между свойствами полимеров и действием излучения**

Мономер	Преобладающее действие излучения	Теплота полимеризации, ккал/моль полимера	Выход мономера при пиролизе, вес. %
Метакриловая кислота	Деструкция	15,8	–
Изобутилен	Деструкция	10-13	20
Метилметакрилат	Деструкция	13	100
$\alpha$ -Метилстирол	Деструкция	9	100
Этилен	Сшивание	22	0,025
Пропилен	Сшивание	>16,5	2
Метилакрилат	Сшивание	19	2
Акриловая кислота	Сшивание	18,5	–
Стирол	Сшивание	17	40

Из этого перечня легко усмотреть связь между поведением полимера под действием излучения и его строением. Деструкции подвергаются главным образом полимеры  $\alpha, \alpha$ -замещенных этиленовых углеводородов (полиметилметакрилат, полиизобутилен, поли- $\alpha$ -метилстирол, политетрафторэтилен, полибутилметакрилат), галогенсодержащие полимеры (поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, политетрафторэтилен). Почти у всех этих полимеров невысокие значения теплоты полимеризации (табл. 3.8).

Процесс деструкции осуществляется, прежде всего, при распаде главной цепи эластомера на два радикала. Образующиеся радикалы стабилизируются присоединением низкомолекулярных веществ или путем диспропорционирования. В последнем случае наряду с уменьшением молекулярного веса в молекулах образуются двойные связи:



Радикалы, получающиеся в полимерах *склонных к деструкции*, не способны вступать между собой в реакцию. Вместо этого молекула полимера разрывается как раз в том месте, где расположен непарный электрон. Разрыв обычно сопровождается отщеплением от полимерного радикала боковых групп, что приводит к образованию соответствующих газов. Так при действии излучения на полиизобутилен, кроме процесса распада полимера, происходит выделение водорода, метана, образуются двойные связи. Особенно много газа выделяется из полиметилметакрилата (плексиглас). Если облучение производить долго, то газа накапливается так много, что он начинает собираться в отдельных местах в пузырьки, что приводит к возникновению трещин, которые, разрастаясь, постепенно разрушают полимер.

Если же облучение полимера, выделяющего большое количество газа, производить при повышенной температуре, то можно получить пенообразный материал.

Из волокнообразующих полимеров деструкции под действием ионизирующих излучений подвергается целлюлоза и ее производные. Деструкция целлюлозы протекает главным образом за счет разрыва 1,4-ацетальной связи; при этом образуются карбоксильные группы. Облученная ацетилцеллюлоза используется для получения привитых сополимеров (например, с акрилонитрилом), так как свободные радикалы сохраняются в ней достаточно долго и после облучения.

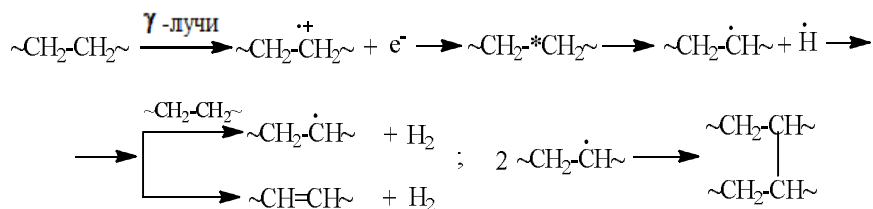
Если же каждый атом углерода цепи полимера имеет хотя бы по одному атому водорода, то преобладает *структурирование*. К таким полимерам относятся изопреновый, бутадиеновый, бутадиен-стирольный, бутадиен-нитрильный, силоксановый, уретановый каучук, ПЭ, ПС, ПМА.

Т.е., полимеры, *не имеющие четвертичных атомов углерода* в цепи с высокой теплотой полимеризации, при действии излучений, в основном, *сшиваются*.

Процесс структурирования, в целом, происходит при рекомбинации полимерных радикалов. Этот процесс чаще всего осуществляется при отрыве водорода от соседних участков двух молекул эластомера.

Сшивание полимерных молекул облегчается тем, что возникший при отрыве водорода свободный радикал может мигрировать вдоль цепи и, следовательно, оказаться по соседству со свободным радикалом другой молекулы

Рассмотрим реакции радиолитического разложения полиэтилена. Вначале под действием излучения молекула полиэтилена теряет атом водорода, который имеет избыток энергии, достаточный для отрыва другого, находящегося поблизости, атома водорода:



В результате выделяется молекула водорода, и возникают два высокомолекулярных свободных радикала, находящихся в непосредственной близости один от другого. Они соединяются – так происходит сшивание. Если же в начальном акте выделяется атом водорода, не несущий избытка энергии, то процесс заканчивается первой реакцией и получающиеся свободные радикалы могут существовать очень долгое время. Выход реакции сшивания в этом случае невелик – всего несколько молекул на 100 эВ. Однако молекулы исходных полимеров настолько велики, что даже немногих поперечных связей достаточно для того, чтобы все молекулы полимера оказались соединенными в единую сетку, образующую гигантскую молекулу.

При облучении линейного полиэтилена 99% летучих веществ составляет молекулярный водород. Возникновение разветвленности в этом полимере сопровождается образованием значительного количества бутана.

При радиолитическом разложении политетрафторэтилена выделяется  $\text{CF}_4$ , полиакрилонитрила –  $\text{HCN}$ . С этим необходимо считаться при эксплуатации изделий из соответствующих полимеров в условиях действия на них ионизирующих излучений.

Радиационно-химические выходы сшивания ( $G_{\text{структ}}$ ) и деструкции ( $G_{\text{дестр}}$ ) при облучении ряда полимеров в вакууме при 25 °С приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9

**Радиационно-химические выходы сшивания ( $G_{\text{структ}}$ ) и деструкции ( $G_{\text{дестр}}$ ) составляют следующие величины при облучении ряда полимеров в вакууме при 25 °С**

Полимер	$G_{\text{дестр}}$	$G_{\text{структ}}$
Полиэтилен	$\approx 1,0-1,50$	4,00
Полипропилен	0,80	0,80
Цис-1,4-полибутадиен	0,29	2,80
Цис-1,4-полиизопрен	0,24	1,70
Сополимер этилена и пропилена (1:1)	0,35	1,18
Сополимер этилена и пропилена (3:7)	0,24	1,22
Политетрафторэтилен	$\approx 5,5$	
Полибутилметакрилат	$\approx 2,3$	
Полиметилметакрилат	$\approx 1,4-1,8$	
Целлюлоза	$>10$	
Полистирол	$\approx 0,01$	

При облучении полиамиды и полиэфиры в основном сшиваются. Наибольшей устойчивостью к действию излучения обладают бутадиен-стирольные сополимеры; при этом с увеличением содержания стирола в сополимере стойкость к действию излучения повышается. Этот факт объясняется способностью бензольных колец к делокализации и рассеиванию поглощенной энергии. Защитное действие ароматических колец наблюдалось также в полифенилсилоксанах. Пиридиновое кольцо, расположенное в боковой группе, также способствует повышению радиационной стойкости полимеров. Это явление называется «эффектом губки».

Образование поперечных химических связей в облученных полимерах интенсивно развивается после перехода полимера из стеклообразного состояния, в котором он подвергался облучению, в высокоэластическое. Это объясняется проявлением подвижности сегментов макромолекул в высокоэластическом и переходном состояниях и облегчением их подхода друг к другу на расстояние, равное сумме химических связей между атомами углерода соседних макромолекул.

К каким изменениям свойств полимеров приводит сшивание?

Таблица 3.10

**Влияние сшивания и деструкции на свойства полимеров**

<b>Свойство</b>	<b>Сшивание</b>	<b>Деструкция</b>
Растворимость	Снижается	Увеличивается
Модуль упругости	Увеличивается	Снижается
Электрофизические характеристики	Улучшаются (стабилизируются)	Ухудшаются
Теплостойкость	Увеличивается	Снижается
Газопроницаемость	Снижается	Увеличивается
Способность к биоразложению	Снижается	Увеличивается

Во-первых, сильно изменяется растворимость полимера (табл. 3.10). Несшитый полимер может растворяться в сравнительно многих растворителях, так как молекулы последних легко разъединяют полимерные цепи. По мере роста числа поперечных связей переход молекул полимера в раствор постепенно затрудняется, а начиная с некоторого момента, становится совсем невозможным. Потеря растворимости каждого полимера соответствует вполне определенной дозе ионизирующего облучения, зависящей от молекулярной массы полимера.

Минимальная доза облучения, при которой образуется единая сетчатая структура полимера, называется долей гелеобразования  $D_{гел}$  и выражается формулой:

$$D_{гел} = \frac{1}{\alpha M (2 - \beta / 2)},$$

где  $\alpha$  – константа скорости сшивания,  $M$  – молекулярная масса исходного полимера,  $\beta$  – константа деструкции.

Из приведенной формулы видно, что величина дозы гелеобразования снижается с увеличением склонности полимера к реакциям сшивания (увеличение  $\alpha$ ), ростом исходной молекулярной массы ( $M$ ) и снижением склонности к деструкции при облучении (снижение  $\beta$ ).

Данный эффект можно использовать для приблизительной оценки дозы, полученной раствором. Например, образцы полиэтилена, облученные дозой 1019-1020 эВ/г, растворяются полностью, как и необлученные, в горячем толуоле. С повышением интенсивности облучения образуется некоторое количество нерастворенного материала, которое увеличивается пропорционально дозе. Наконец, наступает момент, когда вес образцов облученного полимера после выдержива-

ния в толуоле увеличивается: полимер начинает набухать. При этом молекулы растворителя проникают внутрь полимера, внедряясь между несшитыми участками его молекул. Если облучение продолжать и после этого, то сетка полимера сгустится настолько, что степень набухания пластика резко снизится.

Во-вторых, существование пространственной сетки ясно проявляется при нагревании полимера до расплавления. Например, из необлученного полиэтилена при температуре выше 105-115 °С получается вязкая жидкость. Изделия из такого полиэтилена превращаются в этих условиях в бесформенную массу. Иное дело, когда молекулы полимера сшиты под действием излучения; такой полимер приобретает свойство резины. При механическом воздействии его молекулы не могут свободно скользить друг относительно друга, им мешают поперечные связи. При растяжении отдельные звенья сетки распрямляются, уподобляясь растянутой пружине. Это значит, что изделие из такого полимера будет удлиняться, но не растекаться. Как только растягивающее усилие перестает действовать, сетка принимает прежнюю форму. Однако если густота сетки очень велика, то отдельные звенья ее уже не в состоянии распрямляться. При сравнительно небольших внешних воздействиях изделие из такого материала не растягивается, теряет эластичность и становится хрупким.

Кроме изменения растворимости и прочностных свойств, сшивание полимеров приводит еще к разрушению кристаллического строения некоторых полимеров. Структура полиэтилена, например, такова, что отдельные части его молекул образуют участки, имеющие кристаллическое строение. В кристалле молекулы расположены плотнее, сильнее между собой связаны, поэтому кристалличность способствует увеличению прочности полимера. Сшивание молекул полиэтилена приводит к сильному искривлению его цепей. Это затрудняет их плотную упаковку, свойственную кристаллическому состоянию, т.е. излучение нарушает кристалличность. Потеря кристалличности – часто нежелательное явление, однако и ему можно найти полезное применение. Так, необлученный полидиметилсилоксан – полимер, основная цепь молекул которого состоит из атомов кремния, чередующихся с атомами кислорода, кристаллизуются при -40 °С, становясь хрупким. Ю.С. Лазуркин с сотрудниками показали, что при облучении этого полимера происходит сшивание, приводящее к потере способности кристаллизоваться. Поэтому полученное при облучении вещество обладает свойствами резины вплоть до температуры -115 °С.

Таковы основные явления, происходящие при воздействии излучения на сшивающиеся полимеры.

Радиационная химия полимеров – один из наиболее быстро развивающихся разделов радиационной химии. Регулируя интенсивность облучения, можно изменять свойства полимеров в заданном направлении, например, переводить их в неплавкое, нерастворимое состояние. Такая обработка некоторых полимеров уже применяется в промышленном масштабе. В частности, облученный полиэтилен обладает очень высокой термостойкостью, химической стойкостью.

### **Контрольные вопросы**

1. Какие виды излучения высоких энергий вызывают химические превращения полимеров?
2. Почему при облучении появляются возможности для процессов структурирования (деструкции)?
3. Какие химические процессы в полимерах наблюдаются при действии на них ионизирующих излучений?
4. Опишите механизм радиационного старения полимеров и его отличие от старения под действием УФ-облучения.
5. Какова связь между поведением полимера под действием излучения и его строением?
6. Что понимают под радиационно-химическим выходом деструкции? Приведите примеры полимеров, преимущественно деструктурирующих или преимущественно сшивающихся под действием ионизирующего излучения.
7. Что называют долей гелеобразования, от каких параметров она зависит?
8. Какое явление называют «эффектом губки», и чем объясняется высокая стойкость бутадиен-стирольных сополимеров к действию излучения?
9. К каким изменениям физико-химических свойств полимеров приводит сшивание?

### **Литература**

1. Вайнштен, Ю.И. Коррозия пластических материалов и резин. - М.: Химия. 1964. - 248с.
2. Кардашев, Г.А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии – М.: Химия. 1990. – 208с.



3. Рэнби, Б. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров / Б. Рэнби, Я. Рабек. – М.: Мир, 1978. – 675с.

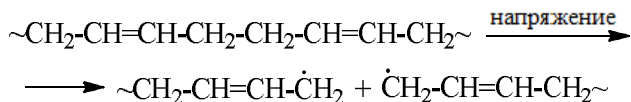
4. Шляпинтох, В.Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров / В.Я. Шляпинтох. – М.: Химия, 1979. – 344с.

### 3.4 Механическая деструкция полимеров (пластикация)

Одним из видов химических превращений полимеров является протекание в них химических реакций под влиянием механических напряжений. Это связано с возможностью разрыва химических связей в макромолекулах в поле механических сил, а также с активирующим действием механических напряжений на некоторые химические реакции функциональных групп макромолекул.

Природа этого явления заключается в следующем. Вследствие больших размеров и линейного строения макромолекул энергия межмолекулярного взаимодействия в полимерах во много раз превосходит энергию отдельных химических связей. Поэтому при сдвиговых усилиях в молекулярных цепях могут возникнуть напряжения, способные преодолеть энергию валентных связей между атомами цепи. Происходит химический акт разрыва более слабой связи, которой в данном случае окажется химическая связь в цепи макромолекулы. Механодеструкция будет проходить до тех пор, пока суммарная энергия физических макромолекулярных взаимодействий не станет равной энергии химической связи цепи. Иными словами, механические воздействия будут способствовать выравниванию размеров макромолекул до определенной величины молекулярной массы. При этом изменится и вид кривой молекулярно-массового распределения.

В качестве примера рассмотрим механизм механодеструкции полибутадиена. При гомолитическом разрыве макромолекулярной цепи происходит образование двух полимерных радикалов:



Возникновение концевых свободных радикалов обуславливает возможность дальнейшего распада по схеме, установленной для термического процесса.

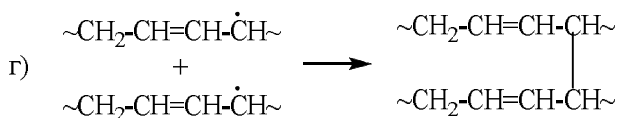
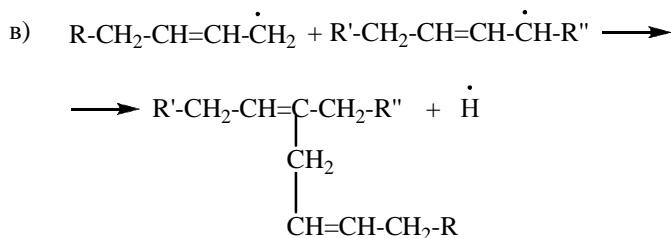
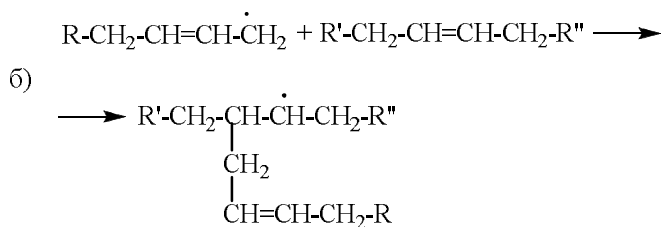
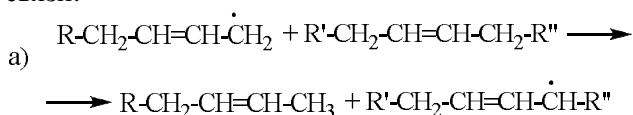
Возникающие при механическом воздействии полимерные радикалы способны принимать участие в химических реакциях, свойственных алкильным и алкенильным радикалам. В частности, они могут реагировать с молекулами полимера. При этом возможны реакции:

а) отрыва водорода от другой молекулы;

б) присоединения в двойной связи (в случае диеновых эластомеров);

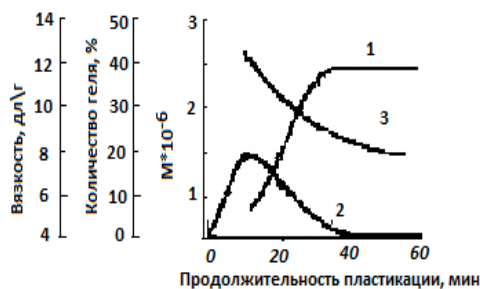
в) присоединения полимерного радикала по месту отрыва водорода;

г) рекомбинация полимерных радикалов, возникших в результате отрыва водорода, с образованием тетрафункциональной поперечной связи.



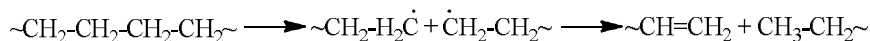
Первая реакция (а) приводит к уменьшению размера молекул. В ходе реакций (б, в, г) происходит увеличение размера молекул и образование разветвленных структур.

Подобное направление механохимических реакций подтверждается данными изменения молекулярной массы, вязкости и содержания геля при пластикации натурального каучука на вальцах в среде инертного газа (аргон), приведенными на рис. 3.6. Увеличение молекулярного веса сопровождается уменьшением вязкости: это может наблюдаться только тогда, когда образуются пространственные, структуры в результате реакций (б) и (в).

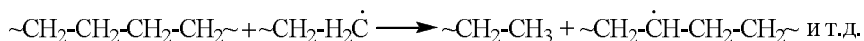


**Рисунок 3.6.** Изменение свойств натурального каучука при пластикации в среде аргона: 1 – молекулярный вес; 2 – содержание геля; 3 – характеристическая вязкость

Механокрекинг ПЭ приводит к следующим химическим реакциям:

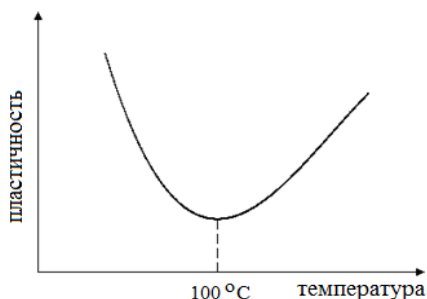


или



Разрушение физических межмолекулярных связей с помощью механических сил зависит от температуры, также как и эффект механодеструкции. При низких температурах обработки полимера механическим силам труднее преодолевать силы взаимодействия между макромолекулами, и проскальзывание молекул друг относительно друга в поле механических сил практически не имеет места. При повышении температуры эффект скольжения макромолекул возрастает. Следовательно, механодеструкция имеет отрицательный температурный коэффициент, т.е. число актов разрывов химических связей растет с по-

нижением температуры. Это можно проследить на зависимости пластичности от температуры при механической переработке натурального каучука (рис. 3.7)<sup>22</sup>. Уменьшение молекулярной массы при температуре ниже 100 °С вызвано указанным эффектом увеличения механодеструкции. Возрастание пластичности при температуре выше 100 °С обуславливают химическим взаимодействием макромолекулярных радикалов друг с другом, а также с кислородом воздуха.



*Рисунок 3.7. Зависимость пластичности полиизопрена от температуры переработки*

Следует выделить общие закономерности, характерные для механохимических процессов.

1. Под действием механических напряжений разрываются или активируются только длинные молекулярные цепи и поперечные связи<sup>23</sup>. Ответвления, группы и атомы, составляющие обрамление главных цепей, не попадают в поле механических напряжений и поэтому непосредственно не активируются. Возможно, однако, что в результате перераспределения энергии происходит ослабление химических связей, соединяющих главные цепи с боковыми группами и атомами.

2. Механически активированная деструкция может развиваться в полимерах, находящихся в застеклованном, кристаллическом, высокоэластическом и вязкотекучем состояниях. Характерным для закристаллизованных и застеклованных полимеров является образование

<sup>22</sup> При действии механических напряжений на макромолекулы энергия активации реакции деструкции как бы снижается, а следовательно, повышается скорость процесса. Константа скорости деструкции имеет следующий вид (формула Журкова):

$$k = k_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right), c^{-1},$$

где  $\gamma$  – коэффициент пропорциональности,  $U_0$  – энергия активации процесса разрушения. К сожалению, в некоторых условиях эта формула не работает, так как процесс механодеструкции во многих случаях идет по более сложному механизму.

<sup>23</sup> Последнее относится к полимерам с развитой пространственной структурой.

свободных радикалов на поверхностях, высвободившихся при измельчении полимеров.

В полимерах, находящихся в вязкотекучем состоянии, механическая активация выражена слабо, так как молекулярные цепи даже при действии небольших внешних сил легко перемещаются относительно друг друга. При таком перемещении цепей не возникает градиентов напряжения, необходимых для механического разрыва полимерной цепи.

3. Образование новых связей в напряженных полимерах происходит не беспорядочно, а направленно (по отношению к полю механических напряжений), что может проявиться в анизотропии некоторых свойств полимеров.

Н.К. Барамбойм классифицировал механические процессы по направленности превращений полимеров следующим образом:

1) *механодеструкция* – разрыв линейных макромолекул со снижением молекулярной массы и полидисперсности (сужения молекулярно-массового распределения) и развитие реакций разветвления;

2) *механосинтез* – присоединение к первичным и вторичным радикалам молекул мономера, к свободным радикалам другого полимера, к частицам наполнителя и др.;

3) *механосшивание* – соединение вторичных радикалов и формирование сетчатой структуры полимера.

Для ряда полимеров установлено, что в продуктах механодеструкции полностью отсутствуют тяжелые осколки, характерные для термической деструкции. Образование при механодеструкции только легких продуктов свидетельствует, по-видимому, о том, что колебательная энергия при механодеструкции распределена неравномерно и локализована в областях размером менее 10 Å.

Протекание химических реакций в полимерах в поле механических напряжений характерно для условий переработки полимеров и эксплуатации полимерных материалов. Разрывы макромолекул могут происходить при вальцевании, прессовании, измельчении, течении вязких растворов по узким капиллярам и т.п. Механохимические процессы играют существенную роль при смешении эластомеров с наполнителями (сажа, коллоидная кремнекислота и др.). Полимерные радикалы взаимодействуют с активными участками поверхности частиц наполнителя с образованием химической связи между каучуком и наполнителем. Следствием этих реакций является возникновение саже-каучукового геля.

Таблица 3.11

**Молекулярные продукты термо- и механодеструкции полимеров**

<b>Полимер</b>	<b>Летучие продукты термодеструкции</b>	<b>Летучие продукты механодеструкции</b>	<b>Совпадение состава продуктов</b>
Полиметил-метакрилат	Мономер	Мономер	Есть
Полистирол	Мономер, олигомеры	Мономер, димер	Нет
Поли- $\alpha$ -метилстирол (изотактический)	Мономер	Мономер	Есть
Поли-формальдегид	Мономер	Мономер, неидентифицированные продукты	Нет
Полиэтилен	Низкомолекулярные предельные и непредельные углеводороды	Низкомолекулярные предельные и непредельные углеводороды	?
Полипропилен	Низкомолекулярные предельные и непредельные углеводороды	Низкомолекулярные предельные и непредельные углеводороды	?
Полиакрилонитрил	$\text{HC}\equiv\text{N}$ , мономер	Неидентифицированные продукты	Нет
Нитро-целлюлоза	$\text{CO}$ , $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{NO}$ , $\text{NO}_2$ , $\text{CH}_2\text{O}$	$\text{CO}$ , $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CH}_2\text{O}$	Нет
Поликапрамид	$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CO}_2$ , $\text{NH}_3$ , углеводороды	$\text{CO}_2$ , $\text{NH}_3$ , углеводороды	Нет
Полиэпоксид	$\text{H}_2$ , $\text{CO}$ , $\text{CH}_4$ , $\text{C}_2\text{H}_4$ , $\text{C}_2\text{H}_6$ , $\text{C}_6\text{H}_6$ , $\text{C}_8\text{H}_8$	$\text{H}_2$ , $\text{CO}$ , $\text{CH}_4$ , $\text{C}_2\text{H}_6$ ,	Нет

## Контрольные вопросы

1. Для каких условий характерно протекание химических реакций в полимерах в поле механических напряжений? В чем заключается природа этого явления?
2. Какие химические реакции протекают при механодеградации полимеров?
3. Каковы общие закономерности, характерные для механохимических процессов?
4. Приведите классификацию механических процессов по направленности превращений полимеров, предлагаемую Н.К. Барамбоймом.
5. Чем обусловлено разнообразие механохимических эффектов в полимерах?

## Литература

1. Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович. – Казань: КГТУ, 2002. – 605 с.
2. Барамбойм, Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений / Н.К. Барамбойм. – М.: Химия, 1978. – 384 с.
3. Вайнштен, Ю.И. Коррозия пластических материалов и резин. – М.: Химия. 1964.- 248с.
4. Догадкин, Б.А. Химия эластомеров / Б.А. Догадкин. – М.: Химия, 1972. – 390 с.
5. Зархин, Л.С. Механодеструкция полимеров. Метод молекулярной динамики / Л.С. Зархин [и др.] // Успехи химии. – 1989. – Т. LVIII.- Вып. 4. – С. 644-663.
6. Заиков, Г.Е. Почему стареют полимеры / Г.Е. Заиков // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – № 12. – С. 48-55.
7. Кауш, Г.Н. Разрушение полимеров / Кауш, Г.Н. – М.: Мир, 1981. – 440 с.
8. Смирнова А.И., Осовская И.И. Функциональные материалы в производстве пластмасс: Антиоксиданты: учебное пособие/ СПб: ГТУРП -СПб, 2015. – 31 с. [электронный ресурс: <http://nizrp.narod.ru/metod/kaffizikollchem/4.pdf>]

### 3.5 Деструкция полимеров под действием физически агрессивных сред

К жидким физически агрессивным средам относят обычно химически инертные углеводороды и некоторые их производные, используемые в качестве растворителей, масел, топлив, гидротормозящих жидкостей и т.д. Такие среды, в основном, вызывают *обратимые* изменения, не сопровождающиеся разрушением химических связей полимеров. Действие физически агрессивных сред в основном заключается в проникновении их в полимер и как следствие – в ослаблении связи между макромолекулами. Это, с одной стороны, приводит к ухудшению прочностных, диэлектрических показателей и ряда других свойств полимеров, а с другой стороны – с увеличением гибкости макромолекулярных цепей при набухании повышается эластичность полимера, снижается его температура стеклования и текучести.

При действии на полимеры физически агрессивных сред может происходить их набухание, предельным случаем которого является растворение полимера. Способность полимеров поглощать физически агрессивные среды, а также способность этих сред диффундировать в полимерных материалах определяется сорбционно<sup>24</sup>-диффузионными<sup>25</sup> свойствами полимеров.

Механизм процесса переноса низкомолекулярных веществ в полимере осуществляется, в основном, посредством активированной диффузии, обусловленной тепловым движением сегментов молекул. При проникновении среды в полимерный материал её молекулы за-

---

<sup>24</sup> *Сорбция* – поглощение твёрдым телом либо жидкостью различных веществ из окружающей среды. Поглощаемое вещество, находящееся в среде, называют *сорбатом*, поглощающее твёрдое тело или жидкость – *сорбентом*. По характеру поглощения сорбата сорбционные явления делятся на два типа: *адсорбцию* – концентрирование сорбата на поверхности раздела фаз или его поглощение поверхностным слоем сорбента и *абсорбцию* – объёмное поглощение, при котором сорбат распределяется по всему объёму сорбента. Различают два типа адсорбции – физическую адсорбцию, при которой повышение концентрации сорбата на поверхности раздела фаз обусловлено неспецифическими (то есть не зависящие от природы вещества) силами Ван-дер-Ваальса и химическую адсорбцию (*хемосорбцию*), обусловленную протеканием химических реакций сорбата с веществом поверхности сорбента. Физическая адсорбция обратима. Хемосорбция избирательна, обычно необратима.

<sup>25</sup> *Диффузия* – процесс взаимного проникновения молекул или атомов одного вещества между молекулами или атомами другого, приводящий к самопроизвольному выравниванию их концентраций по всему занимаемому объёму.



полняют микропустоты полимера, образующиеся при движении отдельных сегментов макромолекул. Процессы массопередачи могут происходить также через поры, тонкие капилляры и различные дефекты в структуре полимера, например, в армированных слоистых пластиках.

*Адсорбция* приводит к изменению значения поверхностной энергии на границе «полимер – среда», уменьшение которой облегчает процесс зарождения и развития трещин разрушения в полимерах.

Как сорбенты полимеры имеют следующие характерные особенности:

- относительно малая пористость полимерных материалов (суммарный объем микропор не превышает  $0,1 \text{ см}^3/\text{г}$ );

- величина сорбции агрессивных сред полимерами зависит от их кристалличности. Сорбция агрессивных сред, как и других низкомолекулярных веществ, происходит в аморфных областях на дефектных местах кристаллитов полимеров. Как правило, имеется прямолинейная (обратно-пропорциональная) связь между значением сорбции и степенью кристалличности;

- природа агрессивной среды, ее агрегатное состояние, химический состав, размеры и конфигурация молекул в значительной степени влияют на интенсивность сорбционно-диффузионных процессов в полимерах.

Например, полистирол не стоек к бензолу и ксилолу; поливинилхлорид стоек к этиловому и метиловому спирту, воде, но значительно набухает или растворяется в толуоле, бензоле, ацетоне; полиамид хорошо противостоят действию бензола и эфиров; полиэтилен высокой плотности значительно более стоек к действию мыл, спиртов и масел, чем полиэтилен низкой плотности.

Коэффициенты диффузии бутана и пентана нормального строения в полиизобутилене в 2 раза больше, чем диффузия этих же углеводородов *изо*-строения; диффузия *n*-бутана и *n*-пентана в вулканизатах натурального каучука в 1,5 и 2,5 больше, чем изобутана и изопентана соответственно; полипропилен в 2-3 раза менее проницаем, чем полиэтилен, также как хлор- и фторсодержащие полиолефины по сравнению с незамещенными полиолефинами в отношении к органическим газообразным соединениям (органическим и неорганическим газам).

Вода и водные растворы также могут действовать на полимеры, как физически агрессивная среда. Скорость диффузии воды в непо-

лярные полимеры (полиэтилен, полиизобутилен, полистирол) очень мала, поэтому они характеризуются высокой водостойкостью. В полимерах, содержащих полярные группы (поливинилхлорид, поливинилацетат), скорость диффузии воды выше, а следовательно, водостойкость их несколько меньше. По отношению к полиэфирным и некоторым другим поликонденсационным смолам вода является активным агрессором.

Наличие пространственных связей, образующих структуру терморезистивных полимеров, не дает возможности макромолекулам переходить в раствор, то есть полимер теряет способность растворяться в физически агрессивных средах. В этом случае он может только набухать.

Для описания сорбционно-диффузионного процесса используется соотношение следующих параметров:

$$P=D \times S,$$

где  $D$  – коэффициент диффузии;  $P$  – коэффициент проницаемости;  $S$  – коэффициент растворимости.

Эти параметры связаны между собой и для разных материалов могут изменяться в широких пределах.

Проницаемость полимера зависит в основном от следующих факторов:

- структуры полимера и растворителя;
- соотношения полярности полимера и растворителя;
- гибкости цепей полимера;
- размера молекулы растворителя и ее конфигурации;
- физического состояния полимера;
- наличия пространственной сетки.

Высокая растворяющая способность растворителей означает, что между молекулами полимера и растворителя имеется большое сродство, мерой которого является изменение свободной энергии ( $\Delta G$ ) и которое может вызываться как изменением энтальпии ( $\Delta H$ ), так и энтропии ( $\Delta S$ ).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Чем значительнее уменьшение свободной энергии при смешении, тем больше растворителя проникает в полимер, при этом непо-

лярные полимеры растворяются в неполярных растворителях, полярные – в полярных.

Как правило, гетероцепные полимеры (полиформальдегид, полиамиды, поликарбонаты, полиэтилентерефталат) обладают меньшей проницаемостью и сорбционной способностью, причем повышение температуры практически не влияет на эти процессы.

Из органических жидкостей ароматические углеводороды и их пары обладают наибольшей проникающей способностью, меньшей – алифатические углеводороды и минимальной – спирты и кетоны.

Большое влияние на свойства полимеров оказывают и другие компоненты, входящие в состав полимерных материалов, например, наполнители, пластификаторы. В их присутствии увеличивается подвижность сегментов макромолекул, что облегчает проникновение в них среды. В ряде случаев при этом ухудшается химическая стойкость полимера, например, пластифицированного поливинилхлорида и др.

Закономерности диффузии и проницаемости однокомпонентных жидких агрессивных сред (вода, органические растворители и т.д.) близки к закономерностям для газов и паров.

Полимеры по отношению к воде условно могут быть разделены на 3 группы:

- хорошо растворяющие воду (более 50 % мас.), например, поливиниловый спирт.
- ограниченно растворяющие воду (менее 50 % мас.), например, полиамиды, некоторые эпоксидные полимеры.
- плохо растворяющие воду (менее 1 % мас.) – большинство промышленных полимеров.

Полимеры 1-ой и 2-ой групп обычно относят к гидрофильным, 3-ей группы – к гидрофобным полимерам.

Действие воды и ее паров на полимеры чаще всего характеризуется коэффициентом влаго- и паропроницаемости. Поглощение воды полимером может протекать без набухания, аналогично сорбции инертных газов. В случае набухания коэффициент диффузии воды зависит от ее концентрации в полимере.

Чаще всего агрессивные среды являются многокомпонентными, например, водные растворы кислот, щелочей. Диффузия электролитов в полимерах может осложняться протеканием химической реакции (раздел «Гидролитическая деструкция полимеров»).

### **Контрольные вопросы**

1. Назовите типы физически-агрессивных сред.
2. Какова растворимость газов в полимерах?
3. Каково воздействие физически-агрессивных сред на прочностные свойства полимеров?
4. Рассмотрите механизм сорбционно-диффузионного процесса.
5. Покажите действие воды на полимеры на примере.
6. Назовите факторы, от которых зависит проницаемость полимера.
7. Какие характерные особенности имеют полимеры, как сорбенты?
8. Какие параметры используются для описания сорбционно-диффузионного процесса.

### **Литература**

1. Воробьева, Г.Я. Химическая стойкость полимерных материалов / Г.Я. Воробьева. – М.: Химия. – 1981. – 295с.
2. Заиков, Г.Е. Старение и стабилизация полимеров / Г.Е. Заиков // Успехи химии. – 1991. – Т.10.-60. – Вып.10. – С. 2220-2249.
3. Зуев, Ю.С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред / Ю.С. Зуев. – М.: Химия, 1972. – 229 с.
4. Ла Мантиа, Ф. Вторичная переработка полимеров / Ф. Ла Мантиа. – Санкт-Петербург: Профессия, 2006. – 400 с.

## **4 ДЕГРАДАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХИМИЧЕСКИХ АГЕНТОВ**

Совокупность химических процессов, проходящих в полимерах под действием химически агрессивных реагентов и приводящих к изменениям структуры и молекулярной массы полимера, называют химической деградацией (деструкцией) полимера.

Наиболее важным является процесс окислительной деструкции полимеров.

### **4.1 Окислительная деструкция полимеров**

Окисление полимеров молекулярным кислородом – одна из самых распространенных химических реакций, которая является причиной старения полимеров и выхода из строя изделий из них.

*Окисление* – это реакция полимера с кислородом при температурах, когда термодеструкция пренебрежимо мала.

Окисление может приводить к утрате механических свойств, отражается на внешнем виде изделия из полимера – общим явлением становятся обесцвечивание, трещинообразование, потеря блеска и пожелтение.

Условия, при которых окисление имеет место, могут быть различными, но существуют два важнейших случая.

Первый из них – это изготовление изделий, при котором полимер находится в виде расплава, концентрация кислорода очень мала, реакции могут протекать быстро, и существует сильное сдвиговое напряжение.

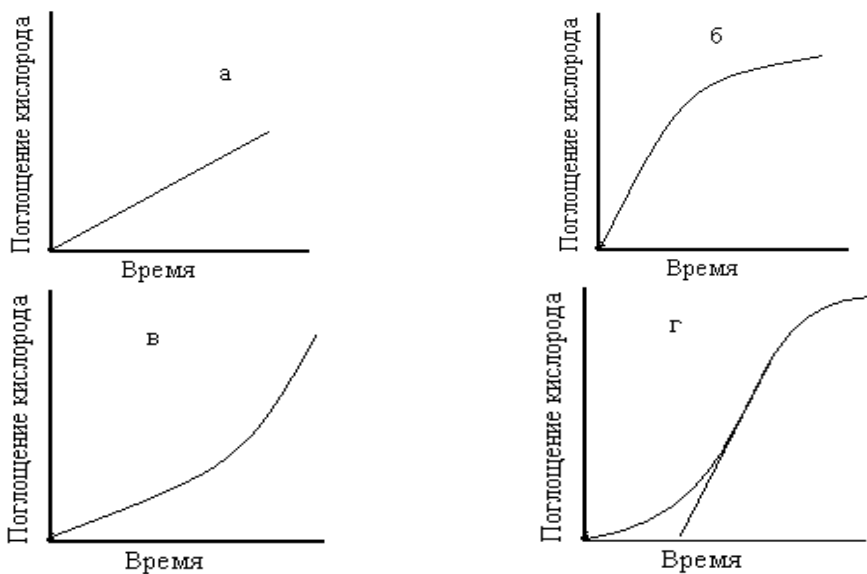
Второй случай – это повседневная эксплуатация изделий, когда полимер находится в твердом состоянии, реакции идут медленно, имеет место насыщение кислородом и возможно воздействие УФ-света, атмосферы и т. д.

Реакции окислительного старения полимеров начинаются при значительно более низких температурах, чем реакции термического гомолитического распада, и идут с более высокими скоростями. Так, полиэтилен в инертной атмосфере начинает разлагаться при 290 °С, в присутствии кислорода – при 160 °С, полистирол начинает разлагаться при 220 °С и 100 °С, соответственно. Средняя скорость образования летучих продуктов при нагревании полистирола при 300 °С в присут-

ствии кислорода воздуха составляет 60 %/ч, а в атмосфере инертного газа – всего лишь 3 % / ч.

Классификацию процессов окисления полимеров проводят по характеру поглощения кислорода во время окисления (рис. 4.1):

- 1) линейные – поглощение кислорода начинается сразу и происходит с относительно постоянной скоростью;
- 2) автотормозящие – кислород быстро поглощается в начале реакции с постепенным замедлением в последующей стадии;
- 3) автокаталитические – скорость поглощения кислорода возрастает со временем;
- 4) комбинированные – можно рассматривать одновременно как автокаталитические и автотормозящие.



**Рисунок 4.1.** Вид зависимости количества поглощенного кислорода от продолжительности окисления образца:

а – линейный; б – автотормозящий; в – автокаталитический;  
г – комбинированный

Большинство полимеров окисляются по четвертому типу с индукционным периодом<sup>26</sup> поглощения кислорода и автоускорением на первой стадии процесса.

На рис. 4.1г индукционный период показан в виде части кривой, предшествующей автокатализу. Этот период определяется экстраполяцией касательной к части кривой, характеризующей максимальную скорость, на ось времени при нулевом поглощении кислорода.

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.

При повышении температуры индукционный период сокращается, а скорость окисления возрастает (рис. 4.2).



**Рисунок 4.2.** Кинетические кривые окисления полипропилена при различных температурах:  
1 – 150 °C, 2 – 140 °C,  
3 – 130 °C, 4 – 120 °C

В присутствии кислорода имеют место три типа реакций окисления полимеров:

- отдельно протекающие молекулярные реакции;
- реакции, протекающие по цепному механизму;
- реакции продуктов термического распада полимера, причем окисленные продукты катализируют дальнейшее разложение полимера.

Все три типа реакций наблюдаются у различных полимеров, однако наиболее часто реализуется процесс окисления по цепному ме-

<sup>26</sup> Индукционный период – промежуток времени, в течение которого скорость реакции настолько мала, что продукты реакции не накапливаются и расход реагирующих веществ мал.

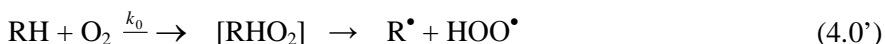
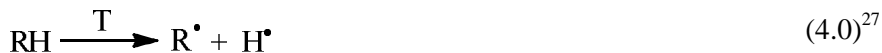
ханизму. Этот механизм в настоящее время рассматривается как радикальный цепной процесс с вырожденным разветвлением. Его основные признаки:

- кинетика реакции характеризуется наличием периода индукции или экспоненциальной зависимостью скорости реакции от времени;
- сильное действие на реакцию ничтожных следов примесей как тормозящих, так и сильно её ускоряющих;
- большой квантовый выход реакций, который дает нижнюю границу длины цепи.

#### 4.1.1 Механизм автоокисления полимеров

Автоокисление полимеров обычно представляются в виде ниже следующих основных элементарных реакций.

*Зарождение* (первичное инициирование) цепи, состоящее в образовании алкильных и алкенильных радикалов  $R^\bullet$  макромолекулой RH:



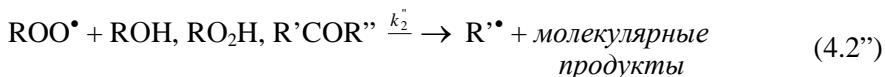
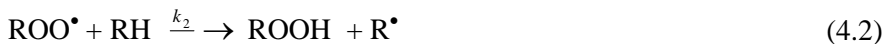
*Развитие* (продолжение) цепи:



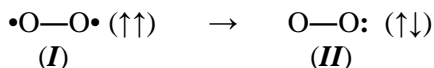

---

<sup>27</sup> Прямые реакции такого рода в полимере, как самостоятельные, так и с участием кислорода, термодинамически не оправданы при температурах, встречающихся при производстве и эксплуатации. В настоящее время пришли к заключению, что термическое инициирование осуществляется главным образом за счет разложения следов инициатора, возникающего на стадии производства, хотя могут иметь значение и многие факторы. Полимеры не являются «чистыми» в химическом смысле. Для них характерно присутствие не только макромолекул с химически модифицированной структурой, образовавшихся в результате протекания побочных реакций в процессе полимеризации, но и остатков катализатора (например, ионов переходных металлов). Они могут играть важную роль при инициировании процессов окисления. Образование алкильных радикалов в процессе переработки полимера может также быть следствием воздействия высоких усилий сдвига в перерабатывающем оборудовании по реакции:  $R-R \rightarrow R^\bullet + \bullet R$  [Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. Добавки к полимерам: Справочник. – СПб.: Профессия, 2010.– 1144 с.]





Кислород обычно находится в триплетном состоянии, т.е. представляет собой бирадикал (**I**). Существует и синглетный кислород (**II**) – возбужденное состояние:



Как правило, при протекании цепной реакции кислород реагирует с органическими соединениями, находясь в основном (триплетном) состоянии. Поскольку в реакции (4.1) фактически принимают участие два свободных радикала, она протекает с высокой скоростью и характеризуется низкой энергией активации.

Скорость присоединения кислорода по реакции (4.1) в  $10^6 \div 10^8$  раз выше скорости взаимодействия  $\text{ROO}^\bullet$  со связями С–Н карбоцепного полимера по реакции (4.2). Время «жизни» радикала  $\text{ROO}^\bullet$  равно  $10^{-2}$  с, а радикала  $\text{R}^\bullet$  составляет  $10^{-8}$  с. Как следствие,  $[\text{ROO}^\bullet] \gg [\text{R}^\bullet]$ .

В результате осуществления каждого цикла двух последовательных реакций роста цепи (4.1) и (4.2) расходуется одна молекула кислорода и образуется гидропероксид.

Реакция (4.2) предполагает разрыв углерод-водородной связи и требует более высокой энергии активации. В большинстве полимеров при нормальном давлении кислорода именно эта элементарная стадия определяет общую скорость процесса окисления.

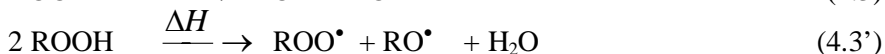
Максимальная скорость окисления полимеров определяется по формуле:

$$W_{\max} = \left( \frac{k_2}{k_6} \right)^2 [\text{RH}]^2.$$

Основная роль в реакциях цепного автоокисления принадлежит пероксидным и гидропероксидным соединениям, которые образуются на первых стадиях взаимодействия полимера с кислородом (реакции 4.1 и 4.2). Будучи неустойчивыми, гидропероксиды распадаются на свободные радикалы (реакции 4.3 и 4.3') и дают начало новым цепям окислительных реакций. Образующиеся гидропероксиды делают про-

цесс окисления полимеров *вырождено-разветвленным*. Обычно инициирование распада гидропероксида на радикалы происходит в результате термоллиза или фотолиза гидропероксида. Стадию разветвления отражают реакции (4.3 - 4.3'').

*Разветвление цепи:*



Ионы переходных металлов, в частности железа, кобальта, марганца, меди, титана, хрома являются эффективными катализаторами разложения гидропероксидов. При протекании реакций (4.3\*) и (4.3\*\*) состав образующихся продуктов такой же, как и при термическом разложении в отсутствие ионов металлов (сумма реакций (4.3\*) и (4.3\*\*) даёт реакцию (4.3')).



Влияние ионов металлов сводится к уменьшению энергии активации распада гидропероксидов.

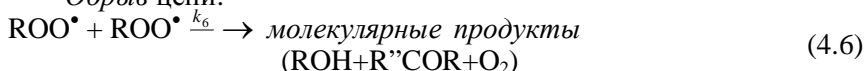
В ходе окисления возможно протеканий реакций передачи цепи.

*Передача цепи:*

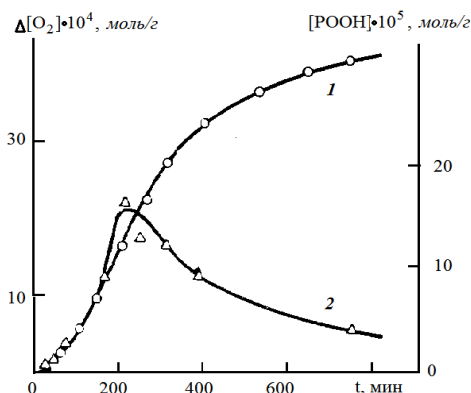


В зависимости от структуры окисляющегося углеводорода и концентрации кислорода удаление свободных радикалов из окислительной системы происходит по одной из следующих реакций обрыва (4.6 - 4.6\*).

*Обрыв цепи:*



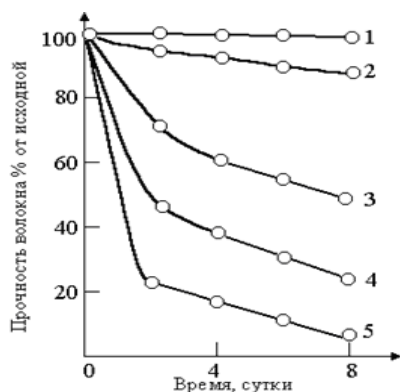
Спектроскопические исследования окисленных полимеров показывают, что концентрация гидропероксидных групп в макромолекулах вначале растет, а затем резко падает (рис. 4.3). Одновременно происходит накопление альдегидных, кетонных, спиртовых, эфирных групп.



**Рисунок 4.3.** Зависимость количества поглощенного кислорода (1) и концентрации гидропероксида (2) от времени окисления изотактического полипропилена ( $T=130^\circ\text{C}$ ,  $P_{O_2} = 150 \text{ мм рт.ст.}$ )

Наряду с этим происходит выделение летучих продуктов окисления (двуокись углерода, формальдегид, муравьиная кислота, вода, пероксид водорода и др.). Состав и строение продуктов окисления зависят от природы полимера и условий проведения реакции окисления.

Термоокислительная деструкция сопровождается значительной потерей прочности. На примере полиамидного волокна это показано на рис. 4.4.



**Рисунок 4.4.** Зависимость разрывной прочности полиамидного волокна (капрон) от продолжительности нагрева на воздухе при различных температурах: 1 —  $80^\circ\text{C}$ ; 2 —  $100^\circ\text{C}$ ; 3 —  $120^\circ\text{C}$ ; 4 —  $140^\circ\text{C}$ ; 5 —  $160^\circ\text{C}$

### 4.1.2 Особенности термоокислительного старения полимеров

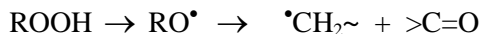
Механизм термоокислительного старения твердых полимеров описывается такой же последовательностью элементарных реакций, как жидкофазное окисление низкомолекулярных органических соединений. Вместе с тем, специфика твердофазного состояния обуславливает определенные особенности этих реакций. Эти *особенности заключаются в следующем*:

1. В среде твёрдого полимера радикальные реакции протекают медленнее, чем в жидкой фазе. Это связано с молекулярной подвижностью в полимере: чем молекулярная подвижность ниже, тем труднее осуществляется благоприятная для элементарного акта ориентация реагирующих частей молекул.

Например, в органических жидкостях стадия инициирования (реакция 4.0) безактивационна, а в твердых полимерах эта стадия лимитируется микродиффузией кислорода, энергия активации которой составляет 34–42 кДж/моль.

2. В жидком углеводороде все радикалы  $R^\bullet$  превращаются в пероксидные  $ROO^\bullet$ , в окисляющемся полимере алкильные макрорадикалы  $R^\bullet$  успевают вступить в иные превращения: они изомеризуются, реагируют с  $ROOH$ , вызывая его индуцированный распад; взаимодействуют со связями  $C-H$  соседних сегментов.

3. Из-за высокой молекулярной массы уже на ранней стадии окисления заметны и важны реакции деструкции (разрыв связей  $C-C$ ), в то время как в низкомолекулярных углеводородах разрыв связей  $C-C$  наблюдается только на глубоких стадиях окисления. Например, алкоксирадикалы, возникающие при распаде гидропероксида, разрывают основную цепь макромолекулы:



В твердом полимере цепь окислительных превращений от возникновения активного центра до обрыва цепи развивается в небольшом микрообъеме. Это связано с тем, что кислород диффундирует в твердом полимере гораздо медленнее, чем в жидком углеводороде и, кроме того, растворимость кислорода в полимере значительно меньше, чем в углеводородах.

4. В отличие от жидкости твёрдый полимер неоднороден по физической структуре, вследствие чего он окисляется неравномер-

но и преимущественно в рыхлой фазе. Такой фазой в полиэтилене и полипропилене являются аморфные области, а в поли-4-метилпентене-1 – сильнодефектные кристаллические области.

5. Если в жидкой среде углеводородов алкильные и пероксидные радикалы встречаются за счёт поступательной диффузии, то в твёрдом полимере, не содержащем низкомолекулярных веществ, макрорадикалы  $R^\bullet$  и  $ROO^\bullet$  перемещаются по *эстафетному механизму*, т.е. за счёт сегментального смещения и элементарных реакций двух типов:



Эти реакции являются актами перемещения свободной валентности. Мигрирующая свободная валентность оставляет за собой вдоль пути миграции цепочку продуктов окисления (в основном это гидропероксиды).

Такой механизм перемещения свободной валентности и обрыва цепей имеет место в полимерах ниже температуры стеклования. Эстафетный механизм перемещения неспаренного электрона в полимере преобладает тогда, когда диффузия свободно-радикальных состояний осуществляется очень медленно.

В тех случаях, когда полимер находится в расплаве, в набухшем состоянии или в растворе, т.е. когда облегчена диффузия макромолекул или их сегментов, диффузионный механизм является более эффективным способом перемещения неспаренного электрона.

Возможен, однако, случай, когда диффузионный механизм окажется более быстрым по сравнению с эстафетным и в твердом полимере. Такая картина может наблюдаться при очень интенсивной деструкции с образованием низкомолекулярных радикалов. В этом случае диффузия низкомолекулярных радикалов может происходить в полимере быстрее, чем эстафетное перемещение неспаренного электрона в виде макрорадикала.

Следует отметить, что если для ряда полимеров эстафетный механизм окисления может быть принят с достаточно большой степенью достоверности, то для эластомеров, типичными представителями которых являются каучуки, вопрос применимости этого механизма остается обсуждаемым. Это связано с тем, что фазовое состояние высокоэластичного полимера в современной науке рассматривается как жид-

кое, а в жидкой фазе предпочтительным должен быть диффузионный механизм.

Кроме того, необходимо учитывать кристалличность и характер надмолекулярных структур полимера, а также зависимость высокоэластичности от температуры.

#### **4.1.3 Особенности окисления отдельных типов полимеров**

Поведение полимера при термоокислительной деструкции зависит от внешних условий, таких как сдвиг и температура, а также от специфического строения макромолекулы. Например, результатом переработки полиэтилена может быть как снижение молекулярной массы, так и разветвление цепей или даже сшивка и гелеобразование.

Из карбоцепных высокомолекулярных соединений больше склонны к действию кислорода ненасыщенные полимерные углеводороды, например, натуральный и бутадиеновые каучуки, окислительная деструкция которых протекает интенсивно на свету и при нагревании. Карбоцепные насыщенные полимерные соединения (полиэтилен, полиизобутилен, полистирол) более стойки к окислению. При введении в макромолекулу хлора или брома стойкость полимера к окислению повышается. Наиболее стоек к окислению политетрафторэтилен.

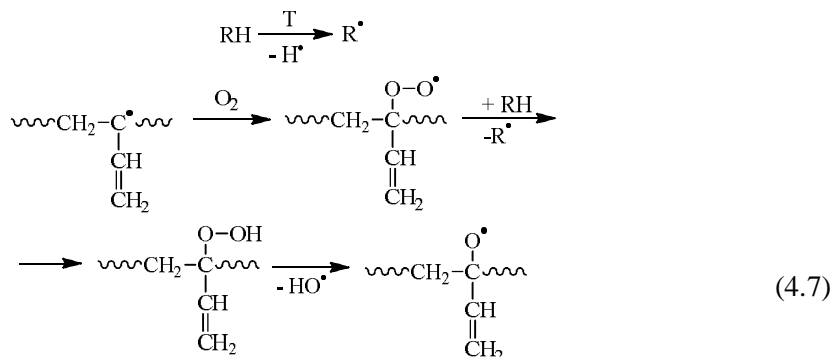
Способность полимера противостоять термоокислительному старению в общем случае зависит от легкости образования пероксидов, т.е. от скорости отщепления водорода от атома углерода в основной цепи.

Гетероцепные полимеры под влиянием кислорода также деструктируются. В наибольшей степени подвержены окислительной деструкции соединения, имеющие ацетильные связи, например, целлюлоза.

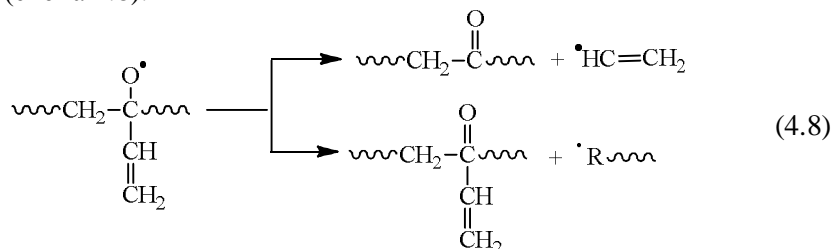
Полиэфиры и полиамиды, могут далее разлагаться за счет гидролиза эфирной или амидной групп.

#### 4.1.3.1 Особенности окисления полибутадиена

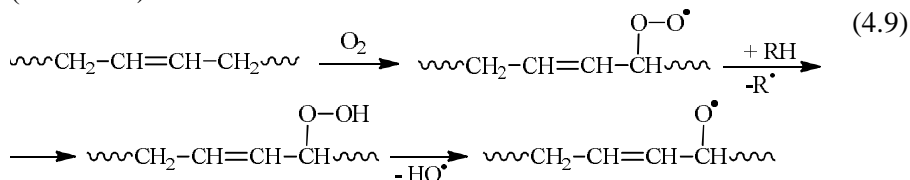
На этапе инициирования окисления 1,2-полибутадиена наиболее вероятным является образование алкильного и далее пероксидного радикала у третичного атома углерода (схема 4.7):



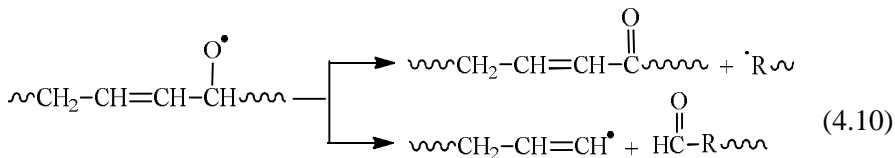
Разрыв алкоксирадикала может происходить различными путями (схема 4.8):



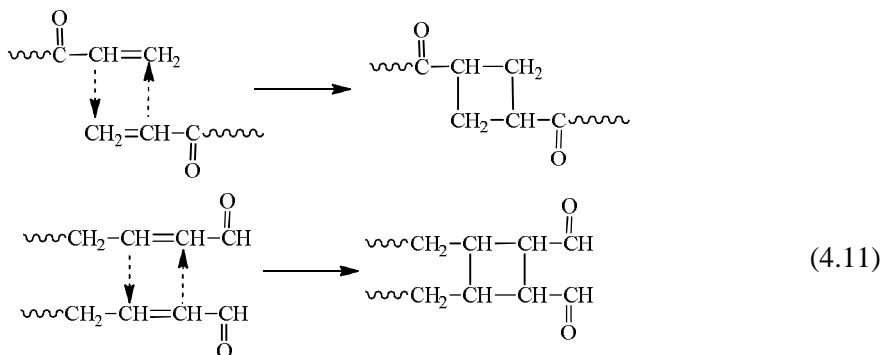
Начальная стадия окисления 1,4-полибутадиена состоит в отрыве атома водорода от аллильного атома углерода с последующим присоединением кислорода к образовавшемуся алкильному радикалу (схема 4.9):



Разрыв алкоксирадикала (схема 4.10):



Для полибутадиенов характерно протекание в процессе окисления не только деструкции, но и структурирования. Схематически эти процессы могут быть представлены следующим образом (схема 4.11):

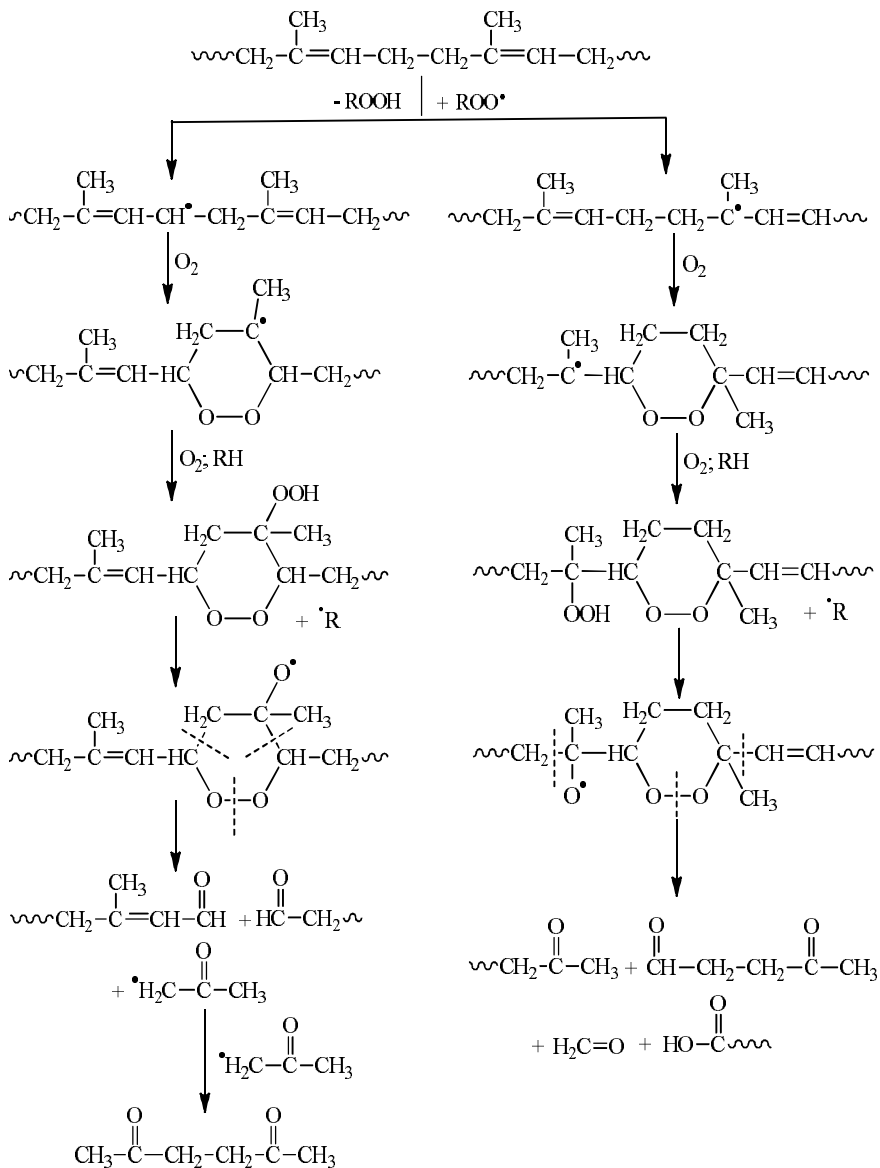


#### 4.1.3.2 Особенности окисления 1,4-полиизопрена

Представленная схема 4.12 окисления *цис*-1,4-полиизопрена находит широкое признание и используется при изложении вопроса окисления каучуков.

Среди продуктов глубокого окисления найдены летучие соединения, такие, как левулиновый альдегид, метилакролеин и метилвинилкетон, 2-метил-4-винилбутанон, 4-оксибутан, замещенный  $\gamma$ -бутиролактон, первичный  $\beta$ -кетоспирт и ряд других веществ.

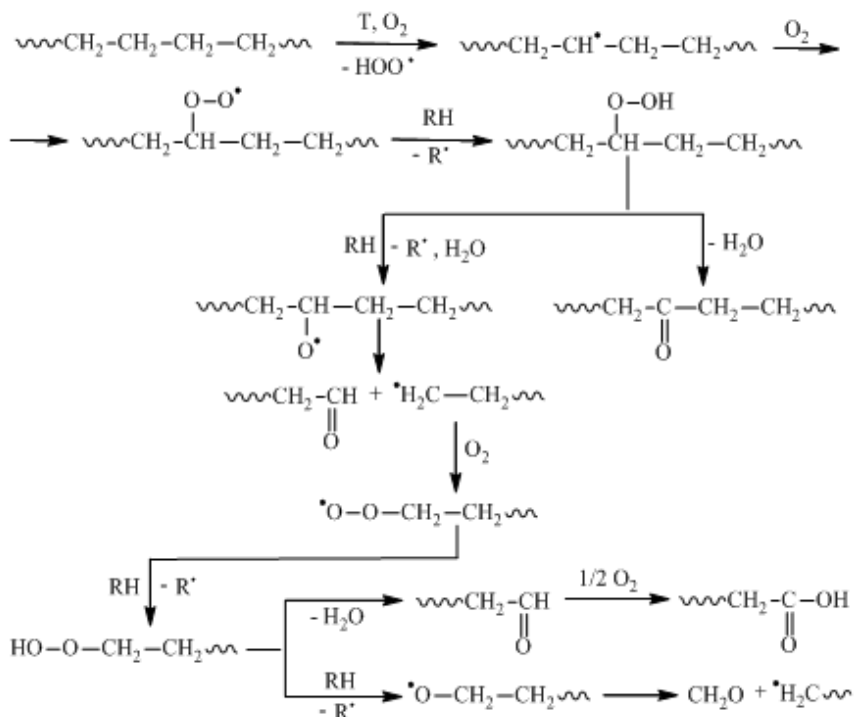




(4.12)

### 4.1.3.3 Особенности окисления полиэтилена

Общая схема термоокисления полиэтилена включает следующие реакции:

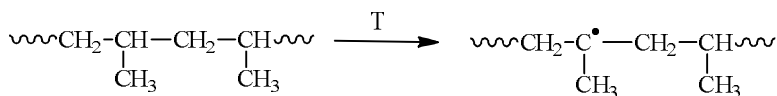


Скорость и глубина окисления полиэтилена зависит от толщины слоя: чем тоньше слой (плёнка), тем скорее и интенсивнее происходит его разрушение. Это связано с тем, что поступление вглубь (в массу) полимера не лимитируется диффузией. Напротив, деструкция полиэтилена в толстом слое протекает с явным диффузионным ограничением. Диффузионно-контролируемое окисление полиэтилена в толстом слое благоприятствует развитию реакций структурирования.

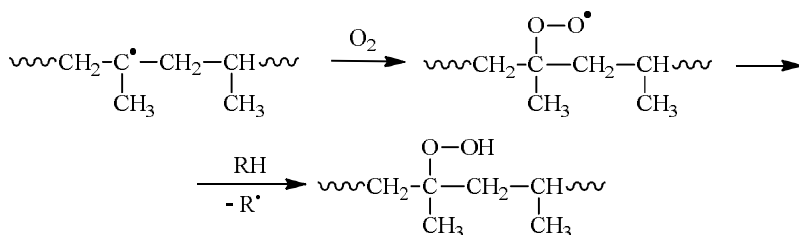
#### 4.1.3.4 Особенности окисления полипропилена

Полипропилен чрезвычайно чувствителен к действию кислорода, особенно при его переработке, которую проводят при получении волокон при 300 °С, а при формовании плёнок при 170 °С. Энергия активации окислительной деструкции полипропилена 104 кДж/моль, что гораздо ниже энергии активации его тепловой деструкции (230 кДж/моль).

Для термоокисления полипропилена установлено, что первоначальное присоединение кислорода к макромолекулам происходит по слабым связям у *третичных* атомов углерода, связанных с наиболее подвижными атомами водорода.



По этим связям в первую очередь образуются гидропероксиды.



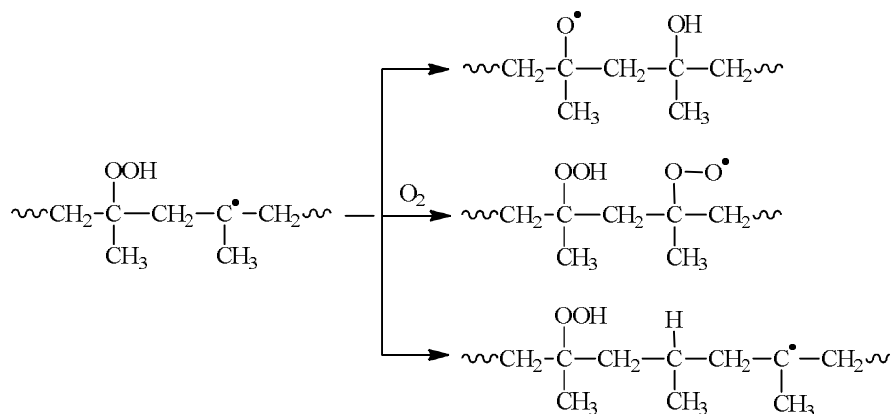
Гидропероксиды являются единственным источником образования летучих кислородсодержащих веществ при термоокислении полипропилена. Их распад осуществляется по бимолекулярной реакции с полимером:



При этом образуются вода, алкоксильный и алкильный радикалы. Эти радикалы в значительной степени являются срединными. Срединные алкильные макрорадикалы в условиях окисления не распадаются дальше. Это связывают с высоким значением энергии активации процесса распада (125 кДж/моль), сильным клеточным эффектом и лёгкостью взаимодействия их с кислородом. Алкоксильные радикалы  $\text{RO}^\bullet$ , напротив, малоустойчивы, энергия активации их распада

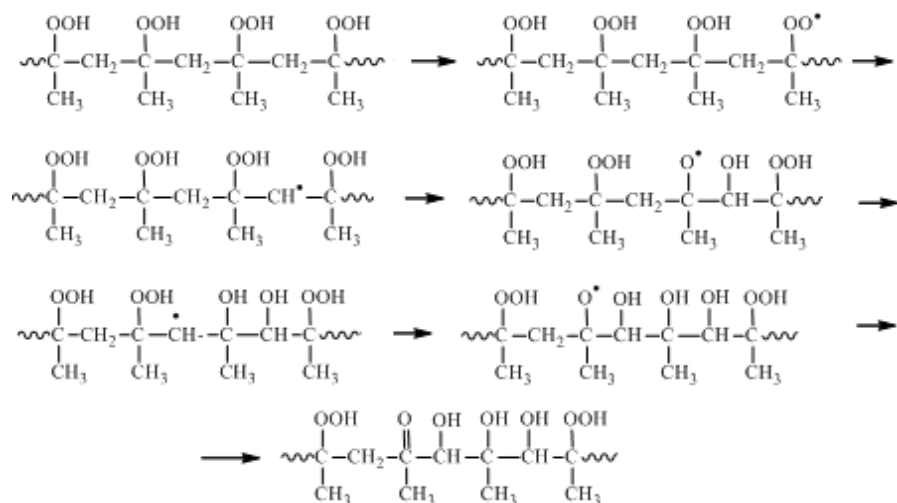
составляет 42-50 кДж/моль, а время его жизни крайне мало (при 130 °С и составляет  $10^{-8}$  с).

Окисление полипропилена в основном происходит вдоль одной макромолекулы. Образующийся макрорадикал  $\sim\sim\text{RO}_2^\bullet$  реагирует с соседним звеном «своей» макромолекулы значительно чаще, чем с соседними цепями, вследствие чего образуются блоки из нескольких расположенных рядом пероксидных групп  $-\text{OO}^\bullet$ . После отрыва радикалом  $\sim\sim\text{RO}_2^\bullet$  атома водорода от соседнего звена макромолекулы рядом с только что появившейся группой  $-\text{OOH}$  возникает свободная валентность в виде радикала, способного к трём видам превращений. Первый вид превращений состоит во взаимодействии свободной валентности с только что образовавшейся гидропероксидной группой, что завершается её гибелью. Два других – в присоединении молекулы кислорода и отрыве атома водорода от соседнего мономерного звена, что приводит к удалению реакционного центра от  $\text{HOO}$ -группы и её стабилизации:



Конкуренция этих реакций приводит к снижению выхода гидропероксида и к зависимости его выхода от давления кислорода. Если реакция присоединения кислорода к пероксиалкильному радикалу будет распространяться по полимерной цепи в одном направлении, она приведёт к образованию плотного блока из гидропероксидных групп, находящихся в  $\beta$ -положении по отношению друг к другу. Гидропероксид блочного строения непосредственно после образования подвергается цепному распаду под влиянием расположенного рядом радикала  $\sim\sim\text{RO}_2^\bullet$ , т.е. происходит инициированная гибель значительной части

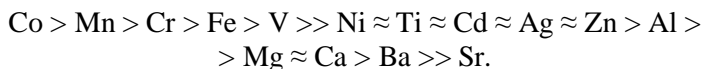
гидропероксидных групп, при этом число свободных радикалов остаётся без изменения, и образуются соседние кислородсодержащие группы:



При таком распаде крупные блоки переходят в мелкие или одиночные гидропероксидные группы, и образуются низкомолекулярные летучие продукты окисления полипропилена.

Инициирование и развитие термоокисления полипропилена облегчается присутствием в самих макромолекулах концевых ненасыщенных групп, а в полимере – ионов металлов, которые входят в состав катализатора и (или) материала реактора синтеза.

По каталитическому влиянию на термоокислительную деструкцию ПП соли металлов располагаются в следующий ряд:



На скорость окисления полипропилена влияет также структура цепи: атактический аморфный полипропилен окисляется существенно быстрее изотактического кристаллического. Одна из причин этого состоит в том, что более плотные кристаллические области в полипропилене мало доступны для кислорода. Другая причина повышенной скорости окисления аморфного полипропилена по сравнению с кристаллическим заключается в большей подвижности цепей первого,

благодаря чему облегчается перемещение кислорода. Общее количество поглощённого кислорода приблизительно пропорционально содержанию аморфной части в полимере.

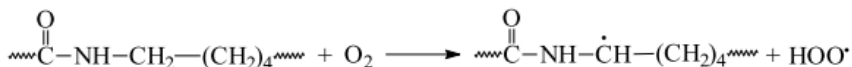
В отличие от полиэтилена низкого давления, для полипропилена при термическом окислении характерно *преобладание деструкции над структурированием*, скорость которой заметно возрастает с повышением температуры.

#### 4.1.3.5 Особенности окисления полиамида

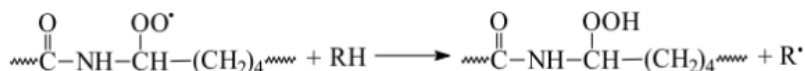
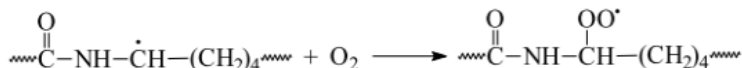
В процессе переработки в готовые изделия полиамид подвергается воздействию высоких температур и значительных сдвиговых усилий. Переработка происходит в расплаве полимера. При температуре выше 100 °С инициирование в основном происходит в результате действия гидропероксидов, а не нагрузок.

Окислительную деструкцию полиамида можно представить следующими реакциями.

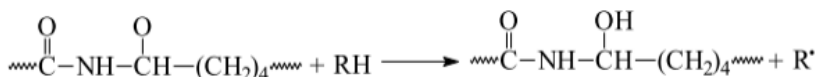
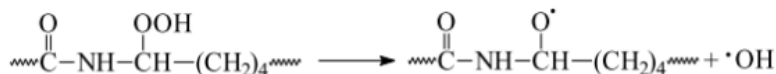
*Инициирование*



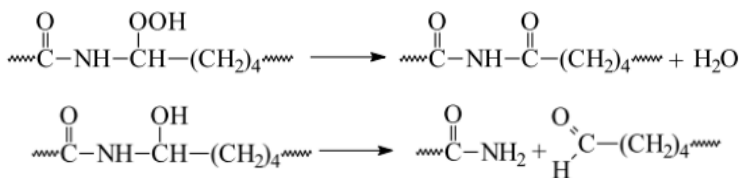
*Рост цепи*



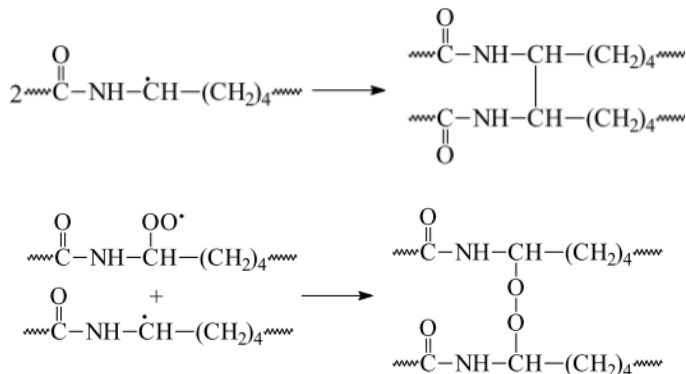
*Вырожденное разветвление (инициирование)*



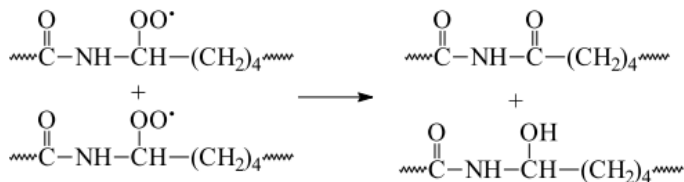
## Реакции образования имидов и карбонильных соединений



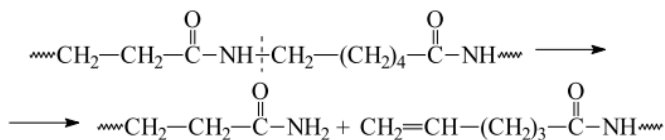
*Обрыв цепи.* В ходе переработки полимера, например при экструзии, кислород, растворенный в расплаве, быстро расходуется, и последующая диффузия кислорода невозможна. Поэтому концентрация алкильных радикалов  $\text{R}\cdot$  может быть гораздо выше, чем пероксидных  $\text{ROO}\cdot$ , и возможно протекание реакций сшивания:



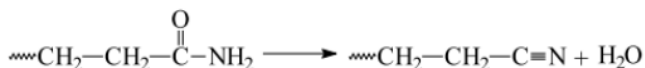
## Диспропорционирование



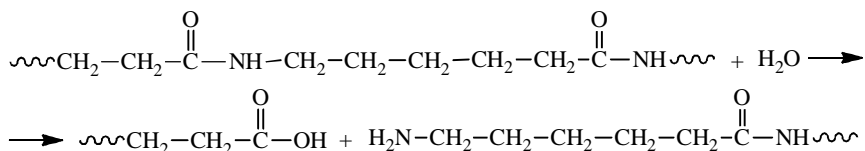
При термодеструкции в отсутствие кислорода цепь разрывается по связи  $-\text{NH}-\text{CH}_2-$ , в результате чего образуется фрагмент макромолекулы, содержащий на конце амидную группу, тогда как другая часть молекулы представляет собой ненасыщенный углеводород:



Амидная группа может подвергнуться дегидратации с образованием нитрила и выделением воды:



Вода может инициировать вторичные реакции, такие как гидролиз амидной связи в середине цепи с образованием соединений с концевыми амино- и карбоксильными группами:



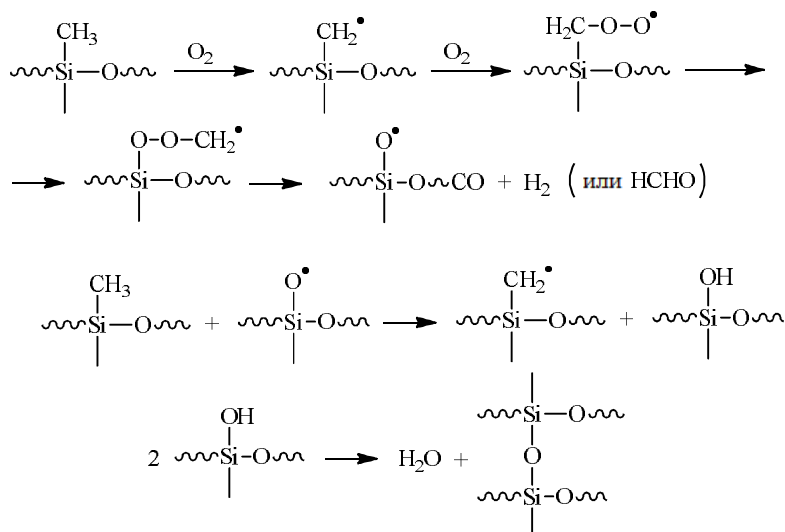
Это приводит к увеличению содержания в полимере концевых карбоксильных групп, распадающихся с выделением  $\text{CO}_2$ :



#### 4.1.3.6 Особенности окисления полисилоксанов

Процессы, протекающие по гомолитическому механизму, имеют место при высокотемпературном окислении силоксановых каучуков, но в отличие от карбоцепных каучуков они не оказывают непосредственного влияния на длину полимерной цепи. Однако и процессы (главным образом окисление групп, обрамляющих атомы кремния) приводят к накоплению в полимерной цепи гидроксильных групп, которые могут проявлять функции как центров, приводящих к деструкции, так и центров, приводящих к структурированию полимера:





Очень высокой термостойкостью обладают карборансилоксаны.

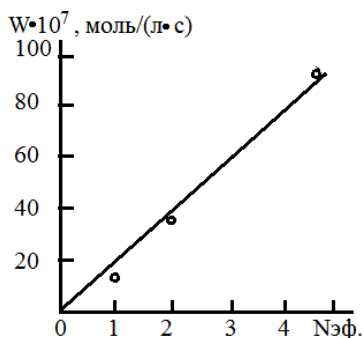
#### 4.1.3.7 Особенности окисления полиуретанов

Роль окислительных процессов при термической деструкции полиуретанов незначительна.

Термоокислительная стабильность полиуретанов сложноэфирного типа в значительной степени зависит от строения исходного полиэфира. Наибольшую стойкость к окислению проявляют полиуретаны, не содержащие в цепи простой эфирной связи. Показано, что при окислении полиуретанов продолжительность индукционного периода больше, чем при окислении исходных полиэфиров, что связано, видимо, с ингибирующим действием уретановой группировки. Скорость инициированного окисления полиуретанов зависит от числа простых эфирных связей в исходном полиэфире (рис. 4.5).

Полиуретаны на основе алифатических изоцианатов менее стабильны даже при относительно невысоких температурах, чем полиуретаны на основе ароматических изоцианатов.

Наиболее устойчивы к термоокислительной деструкции неорганические полимеры.

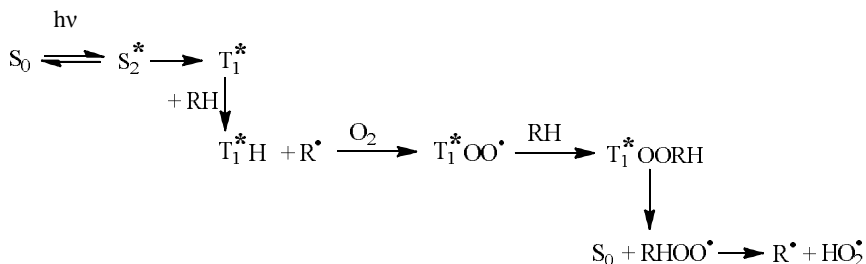


*Рисунок 4.5. Зависимость скорости инициированного окисления полиуретанов  $W$  при  $80^\circ\text{C}$  от числа простых эфирных связей  $N_{эф}$  в исходном полиэфире*

#### 4.1.4 Фотоокисление полимеров

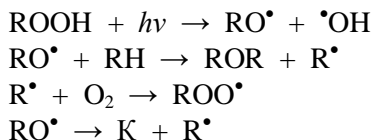
Процессы окисления быстро развиваются в условиях фотодеструкции полимеров.

Процесс фотоокисления имеет свои особенности. Во-первых, это – фотоиндуцированное инициирование.



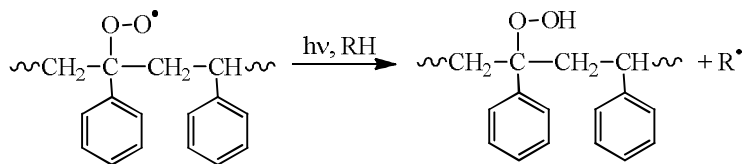
где  $S_0$  – основное состояние молекулы полимера;  $S_1^*$  – синглетное;  $T_1^*$  – триплетное состояние фотоактивированной молекулы.

Во-вторых, разветвление кинетических цепей происходит за счёт фотораспада гидропероксида:



В-третьих, распад алкоксильных радикалов сопровождается накоплением продуктов окисления – кетонов (К) и альдегидов, которые

Фотоокисление *полистирола* может быть представлено следующими реакциями:

$$\sim\text{CH}_2-\underset{\text{Ph}}{\overset{\cdot}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{Ph}}{\text{CH}}\sim \xrightarrow{h\nu, \text{O}_2} \sim\text{CH}_2-\overset{\text{O}-\cdot}{\underset{\text{Ph}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{Ph}}{\text{CH}}\sim$$

$$\sim\text{CH}_2-\overset{\text{O}-\text{OH}}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}\sim \longrightarrow \sim\text{CH}_2-\overset{\text{O}^\bullet}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}\sim + \text{HO}^\bullet$$


Скорость фотоокисления зависит от длины волны облучения. При облучении светом с длиной волны 385 нм скорость поглощения кислорода значительно меньше, чем при облучении светом с длиной волны 253,7 нм, и реакция имеет характерный индукционный период.

Предложен следующий механизм фотоокисления полиамидов:

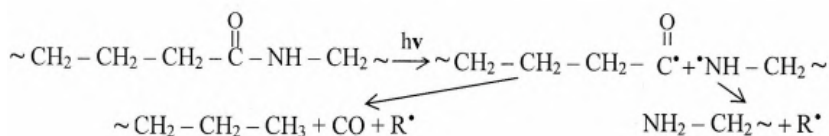


Таблица 4.1

## Фотоокислительное старение Полиамида-66

Экспозиция в час (нарастающий итог)	Освещённость, Е, лк	Световая экспозиция, Н*10 <sup>3</sup> лк*ч (нарастающий итог)	$\sigma_p$ , МПа	Сохранение, $\sigma_p$ , %	$\epsilon_p$ , %	Сохранение, $\epsilon_p$ , %
Нестабилизированные (светлые) образцы						
-	-	-	36,8	100,0	68,3	100,0
86	4000	344	36,3	98,6	65,0	95,2
132	4000	528	42,5	115,5	42,2	61,8
200	4000	800	44,4	120,7	22,0	32,2

123

факторов. Так, при старении полиамидов в естественных климатических условиях умеренно холодного климата первые трещины на поверхности появляются уже через 6-8 месяцев испытаний (табл. 4.1). В дальнейшем снижаются разрушающее напряжение при растяжении ( $\sigma_p$ ) и относительное удлинение при разрыве ( $\epsilon$ ). В течение двух лет испытаний  $\sigma_p$  снижается на 40%, а  $\epsilon$  – на 90%. При эксплуатации более двух лет  $\epsilon$  снижается на 98%.

Фотоокисление каучуков – *полибутадиена* и *полиизопрена* – также происходит по цепному механизму с фотоиндуцированным разветвлением на гидропероксидах. Продолжение кинетических цепей обеспечивают пероксидные макрорадикалы, однако в обрыве цепей главную роль играют аллильные макрорадикалы.

Применительно к окислительному процессу квантовый выход при фотоокислении определяется по числу молей образовавшегося гидропероксида на каждый поглощенный квант света.

### Контрольные вопросы

1. Приведите классификацию процессов окисления полимеров по характеру зависимости поглощения кислорода от времени окисления.

2. Поясните, как изменение температуры влияет на индукционный период окисления и скорость окисления полимера?

3. Процесс окисления полимеров рассматривается как радикальный цепной процесс с вырожденным разветвлением. Каковы его основные признаки?

4. Напишите схемы элементарных реакций, протекающих при автоокислении полимеров.

5. Гидропероксиды, образующиеся на первых стадиях окисления полимера, делают процесс окисления вырожденно-разветвленным. Напишите реакции, доказывающие это положение.

6. Механизм термоокислительного старения твердых полимеров описывается такой же последовательностью элементарных реакций, как жидкофазное окисление низкомолекулярных органических соединений, однако специфика твердофазного состояния обуславливает определенные кинетические особенности этих реакций. Назовите их.

7. Полиуретаны, не содержащие в цепи простой эфирной связи, более стойки к окислению. Объясните это явление.

8. Силоксановые каучуки более стойки к термоокислению, чем карбоцепные полимеры. Объясните это явление.

9. Процессы окисления быстро развиваются в условиях фотодеструкции полимеров. Процесс фотоокисления имеет свои особенности. Назовите их.

10. Полиамиды отличаются высокой радиационной, термической и термоокислительной стойкостью. Наиболее значительные изменения в свойствах полиамидов происходят под действием света. Объясните это явление.

### Литература

1. Денисов, Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций: учеб. пособие для химических специальностей ун-тов. – М.: Высш. школа, 1978. – 367 с.

2. Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Дж. Скотт. – М.: Мир, 1988. – 446с.

3. Карасёва, С.Я. Химические реакции полимеров: учебное пособие / С.Я. Карасёва, В.С. Саркисова, Ю.А. Дружинина. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – 125с.

4. Кириллова, Э.И. Старение и стабилизация термопластов / Э.И. Кириллова, Э.С. Шульгина. – Л.: Химия, 1988. – 240с.

5. Кулезнёв, В.Н. Химия и физика полимеров: учеб. для хим.технол. вузов.- М.: Высш. Шк., 1988.- 321с.

6. Пактер, М.К. Фотоокислительное старение полиамида / М.К. Пактер, А.И. Середа, В.И. Братчун, В.Л. Беспалов, Л.А. Горбанова. // Современное промышленное и гражданское строительство. – 2009. – Т. 5. – №1. – С. 43-52.

7. Пиотровский, К.Б. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизаторов / К.Б. Пиотровский, З.Н. Тарасов – М.: Химия, 1980. – 264 с.

8. Смирнова, А.И. Функциональные материалы в производстве пластмасс: антиоксиданты: учебное пособие/ А.И. Смирнова, И.И. Оссовская – СПб: СПбГТУРП, 2015. – 31 с. [интернет ресурсы: <http://nizrp.narod.ru/metod/kaffizikollchem/4.pdf>].

9. Франческо Л.М. Вторичная переработка пластмасс. – СПб.: Профессия, 2007. – 400 с.

10. Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. Добавки к полимерам: Справочник. – СПб.: Профессия, 2010. – 1144 с.

11. Шляпников, Ю.А. Антиокислительная стабилизация полимеров / Ю.А. Шляпников, С.Г. Кирюгакин, А.П. Марьин. – М.: Химия, 1986. – 256 с.

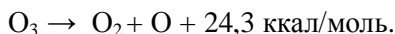
12. Эммануэль, Н.М. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров / Н.М. Эммануэль, А.Л. Бучаченко. – М.: Наука, 1988. – 368с.

## 4.2 Деструкция полимеров под действием озона

При действии озона<sup>28</sup> на полимеры происходит их разрушение, называемое озонным старением.

Для того чтобы произошло озонное старение, достаточно присутствия даже следов озона, который всегда содержится в атмосфере в количестве  $(2 \div 6) \times 10^{-6}$  % об.

Озон обладает повышенной химической активностью по сравнению с кислородом вследствие меньшей устойчивости его молекулы. Минимальная энергия диссоциации озона примерно в 4,5 раза меньше, чем кислорода:



При воздействии озона на полимеры возрастает ползучесть и деформируемость, резко возрастает плотность трещин на их поверхности. Интенсивность озонного старения зависит как от физических воздействий, так и от химических свойств материала.

В насыщенных полимерах (например, в полиолефинах) главная роль озона состоит в иницировании цепных окислительных реакций; в полимерах с ненасыщенными связями (например, в каучуках и резинах) преобладает прямое озонирование этих связей.

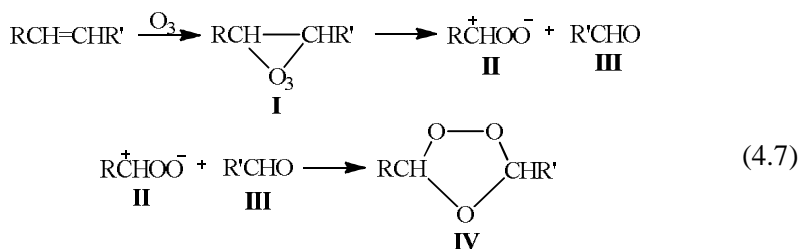
В настоящее время общепринятым является механизм взаимодействия озона с непредельными соединениями, предложенный немецким химиком Рудольфом Криги (Rudolf Criegee). Согласно этому механизму (схема 4.7), в результате присоединения озона к двойной связи каучука (олефина) образуется первичный промежуточный продукт – молозонид (*I*). Молозоны имеют характерные полосы по-

---

<sup>28</sup> Озон образуется, в основном, в верхних слоях атмосферы (20-30 км от поверхности Земли) путем взаимодействия атомарного и молекулярного кислорода и существует в виде защитного озонного слоя.

глощения в области 700-1000 см<sup>-1</sup>, которые наблюдаются при низких температурах (-175)÷(-100) °С, но быстро исчезают при повышении температуры (до -80 °С). Молозонид быстро распадается на биполярный ион (амфион) (**II**) и карбонильный фрагмент (**III**). Прочность связи С–О в молозониде оценена в 45 ккал/моль. Озониды разлагаются при нагревании, при действии воды, спирта, пероксида водорода и других соединений.

В массе полимера, при отсутствии других соединений, альдегидные группы (**III**) взаимодействуют с биполярными ионами (**II**), образуя изоозониды (**IV**), которые являются довольно стойкими соединениями.



Взаимодействие озона, например, с натрий-бутадиеновым каучуком в пленке может развиваться, как реакция активированного окисления, так как озон при проникновении в поверхностные слои каучуковой пленки легко разлагается и переходит в другие активные формы кислорода. Отсюда становится возможным автокаталитический характер реакции при действии озона на пленки каучука, то есть механизм, адекватный действию кислорода (см. раздел 4.1).

Химизм озонлиза непредельных полимеров обычно обсуждается по аналогии с озонлизом низкомолекулярных ненасыщенных аналогов.

Реакцию озона с непредельным соединением можно рассматривать как взаимодействие электрофила (двойная связь) с донором (озон). Поэтому введение в молекулу электроотрицательных заместителей, таких как Br, Cl, C(O)ОН и др., уменьшает плотность электронов на π-связи и существенно замедляет скорость взаимодействия с соответствующим соединением. При этом в ряду макромолекул реакционная способность уменьшается при изменении индукционных эффектов заместителей от электроотрицательных к электроположительным. Хорошо известно, что полихлоропреновые каучуки более стойки



к озонному старению, чем бутадиеновые или полиизопреновые, поскольку полихлоропрен представляет собой каучук, в котором полярная группа (Cl) расположена рядом с двойной связью. При таком строении молекулы каучука стойкость вулканизата к озонному растрескиванию резко увеличивается.

В таблице 4.2 приведены значения констант скорости реакции озона с полимерными соединениями и их низкомолекулярными аналогами, отражающие корреляцию между реакционной способностью мономера и полимера: константа скорости реакции полимеров с озоном в 1,5-3 раза меньше, чем для соответствующих низкомолекулярных аналогов.

*Таблица 4.2*

**Константы скорости реакции озона с различными  
непредельными соединениями в  $\text{CCl}_4$ , 20 °С**

<b>Соединение</b>	<b><math>k \cdot 10^{-5}</math>, л/моль·с</b>
Октен-1	1,3
Стирол	3,0
1,3-бутадиен	7,4
Метилметакрилат	10,0
Нитрил акриловой кислоты	100
Натуральный каучук	4,4
Гуттаперча (транс-полиизопрен)	2,7
Полихлоропрен	0,04

Наиболее рациональным путем уменьшения воздействия озона на полимеры является использование особо стойких полимеров определенного состава, структуры и низкой ненасыщенности, так как при этом не требуется каких-либо дополнительных средств защиты. К числу таких полимеров можно отнести бутилкаучук, неопрен, хлорсульфополиэтилен, силиконовый каучук, фторуглеродные каучуки и др., а также модифицированные каучуки типа: силиконовый каучук с винильными группами, галодержащие каучуки и т.д.

### **4.2.1 Озонное старение резин**

В случае гетерогенной реакции «озон – высокоэластичный полимер» взаимодействие протекает только с поверхности. В объеме

реакция с озоном не развивается: во-первых, благодаря его быстрому (разложению) расходованию на поверхности и, во-вторых, из-за диффузионных задержек. Вследствие большой скорости реакции озона с ненасыщенными макромолекулами (озонолиз) происходит быстрое образование на поверхности резины плотного слоя озонидов и продуктов их распада. Этот слой может служить барьером на пути озона в глубинные слои резины.

Под влиянием озона на поверхности резин, находящихся под действием растягивающего напряжения, образуются типичные озонные трещины. В отсутствие растягивающего напряжения озонное растрескивание резин не происходит, и стойкость определяется по химическим изменениям, которые озон вызывает в материале.

Большинство резин, находящихся в растянутом или изогнутом состоянии, разрушается (растрескивается) в присутствии озона уже при деформациях порядка 2-5 %.

Критическое напряжение, необходимое для озонного растрескивания, соответствует такой величине упругой энергии в устье трещины, которая приблизительно на четыре порядка ниже энергии чисто химического разрыва. Процесс озонного разрушения количественно характеризуется временем до появления трещин.

Причинами пониженной сопротивляемости напряженных резин растрескиванию являются:

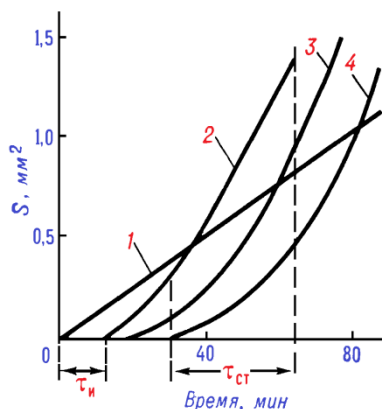
- неоднородность в распределении напряжения, что практически всегда имеет место в резинах, в особенности, при наличии грубодисперсных, плохо распределенных наполнителей,
- малая эластичность пленки, образующейся на поверхности ряда резин под действием озона, и незначительная проницаемость ее для озона, что увеличивает скорость роста трещин.

По сопротивляемости озонному растрескиванию в растянутом состоянии вулканизаты можно разделить на 3 группы:

- особо стойкие на основе полимеров, не содержащих двойные связи (сульфидные, силиконовые каучуки, хлорсульфированный полиэтилен, полиизобутилен и некоторые фторсодержащие полимеры);
- стойкие – на основе полихлоропрена и бутилкаучука;
- нестойкие – на основе, натурального, полибутадиенового, полиизопренового, стирольного каучуков.

При статическом напряжении  $\sigma$  (или деформации  $\epsilon$ ) в процессе озонного старения можно выделить 2 основные стадии:

1. индукционный период  $\tau_u$ , окончание которого практически совпадает с моментом появления трещин;
2. период развития видимых трещин  $\tau_{em}$ , которое происходит в основном на стадии стационарной скорости их роста  $\tau_{ст}$  (рис. 4.6).

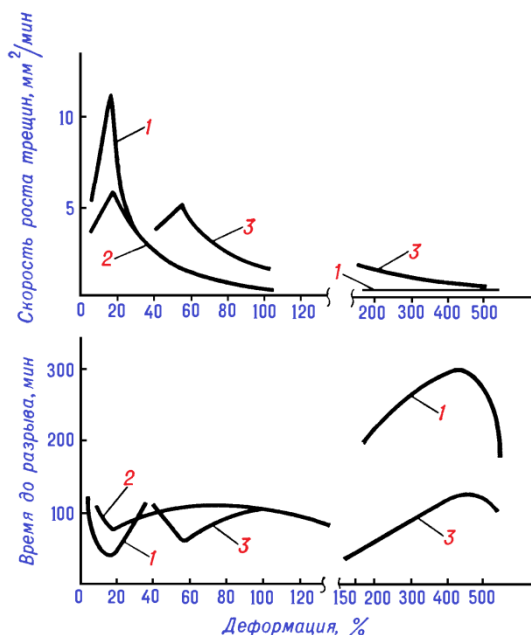


**Рисунок 4.6.** Кинетика озонного расщепления резины из хлоропренового каучука (объемная концентрация озона 0,01 %):

1 – деформация 100%, 2 – 57%,  
3 – 50%, 4 – 44%; S – площадь расщепившейся части поперечного сечения образца;  $\tau_u$  и  $\tau_{ст}$  соответственно индукционный период и стадия стационарной скорости роста трещин (для 57%-ной деформации)

Поскольку в первой стадии озонного старения, происходящего на поверхности резины, разрушающая роль напряжения усиливается из-за возрастания доли свежей, вновь образованной поверхности, то  $\tau_u$  обычно монотонно уменьшается с ростом  $\varepsilon$  (рис. 4.6). В развитии трещин в глубине образца состояние его поверхности не играет роли; на этой стадии озонного старения в большей степени проявляется ориентационное упрочнение, в связи с чем скорость роста трещин проходит через максимум в области, так называемой, критической деформации  $\varepsilon_{кр}$  (рис. 4.7).

Время до разрыва  $\tau_p = \tau_u + \tau_{em}$  зависит от  $\sigma$  (или  $\varepsilon$ ) так же, как  $\tau_u$  (рис. 4.6), или проходит через минимум в области  $\varepsilon_{кр}$  (при больших деформациях — через максимум, обусловленный истощением эффекта ориентационного упрочнения (рис. 4.7). Первая зависимость, характерная для озоностойких резин, наблюдается в том случае, когда  $\tau_p$  определяется продолжительностью  $\tau_u$  ( $\tau_u/\tau_p \approx 1$ ), вторая — если  $\tau_p$  определяется продолжительностью периода  $\tau_{em}$  ( $\tau_u/\tau_p < 1$ ).



**Рисунок 4.7.** Зависимость скорости роста трещин и времени до разрыва от значения деформации при озонном растрескивании резин на основе различных каучуков (в скобках указана объёмная концентрация озона): 1 – натуральный каучук (0,003%); 2 – бутадиен-стирольный каучук (0,002%); 3 – хлоропеновый каучук (0,01 и 0,02% при малых и больших деформациях соответственно)

Время до разрыва  $\tau_p = \tau_u + \tau_{см}$  зависит от  $\sigma$  (или  $\varepsilon$ ) так же, как  $\tau_u$  (рис. 4.6), или проходит через минимум в области  $\varepsilon_{кр}$  (при больших деформациях — через максимум, обусловленный истощением эффекта ориентационного упрочнения (рис. 4.7). Первая зависимость, характерная для озоностойких резин, наблюдается в том случае, когда  $\tau_p$  определяется продолжительностью  $\tau_u$  ( $\tau_u/\tau_p \approx 1$ ), вторая – если  $\tau_p$  определяется продолжительностью периода  $\tau_{см}$  ( $\tau_u/\tau_p < 1$ ).

Значение  $\varepsilon_{кр}$  определяется двумя факторами: степенью уменьшения  $\tau_p$  с ростом  $\sigma$  и степенью увеличения  $\tau_p$  с развитием эффекта ориентации.

#### 4.2.1.1 Факторы, влияющие на скорость озонного старения

##### *Межмолекулярное взаимодействие.*

Увеличение межмолекулярного взаимодействия, затрудняя ориентацию макромолекул при деформации, может привести к сдвигу  $\varepsilon_{кр}$  в сторону ее больших значений. Такая зависимость наблюдается, в частности, в ряду ненаполненных вулканизатов следующих полимеров:

натуральный каучук < гуттаперча < хлоропреновый каучук.

Значение  $\varepsilon_{кр}$  возрастает также и при введении активных наполнителей в каучуки со сравнительно слабо выраженным межмолекулярным взаимодействием. Так, при увеличении количества газовой канальной сажи в натуральном каучуке от 0 до 90 мас. ч.  $\varepsilon_{кр}$  возрастает от 15 до 50%. В случае значительного уменьшения межмолекулярных взаимодействий (например, при введении дибутилфталата в хлоропреновый каучук) значение  $\varepsilon_{кр}$  резко уменьшается. Изменением межмолекулярного взаимодействия объясняется также влияние на значение  $\varepsilon_{кр}$  температуры, набухания и других факторов.

##### *Характер и частота деформаций.*

В сравнении со скоростью озонного старения при статических деформациях, при многократных деформациях с постоянной частотой может наблюдаться как ускорение озонного старения (в резинах из БНК), так и его замедление (в резинах из НК).

В некоторых резинах с увеличением частоты деформации проявляется релаксационное упрочнение, приводящее к уменьшению озонного старения. В области малых частот (до 100 колебаний в минуту) наибольшая скорость озонного старения большинства резин наблюдается при частоте 10 колебаний в минуту. Резины, содержащие воскообразные вещества, слой которых на поверхности резины при многократных деформациях легко разрушается, значительно сильнее подвержены в таких условиях озонному старению, чем при статических деформациях.

##### *Концентрация озона.*

Уменьшение концентрации озона  $C$  резко замедляет озонное старение, причем вплоть до его атмосферных концентраций сохраняется зависимость

$$\tau = kC^n,$$

где  $k$  и  $n$  — постоянные, а  $\tau$  может быть как  $\tau_n$ , так и  $\tau_p$ .

В случае больших  $\tau$  (годы) применение этой зависимости осложняется изменением условий экспозиции резин.

Концентрация озона не влияет на положение  $\varepsilon_{кр}$  и значение энергии активации озонного старения. Последняя очень мала (десятки кДж/моль, или несколько ккал/моль) и, следовательно, изменение скорости озонного старения с температурой обусловлено главным образом изменением подвижности макромолекул. Это подтверждается тем, что скорость разрастания трещин подчиняется уравнению *Вильямса –Лэндела–Ферри*, описывающему релаксационные процессы.

*Температура, влага и солнечное излучение.*

Понижение температуры приводит к резкому замедлению озонного старения; в условиях испытаний при постоянном значении  $\varepsilon$  озонное старение практически прекращается при температурах, на 15–20 °С превышающих температуру стеклования полимера.

Солнечное излучение сильно ускоряет озонное старение вследствие фотоокисления резины, сопровождающегося деструкцией макромолекул, увеличения подвижности макрорадикалов, а также в результате общего повышения температуры резины. Влага, сорбируясь сравнительно гидрофильными резинами (например, из натурального или хлоропренового каучуков) и способствуя более равномерному распределению напряжений на их поверхности, несколько замедляет озонное старение этих резин.

#### **4.2.1.2 Классификация резин по озоностойкости**

Способность резин сопротивляться озонному старению существенно зависит от типа каучука. По стойкости к озонному старению (в условиях статической деформации до 50%) резины на основе различных каучуков можно условно разделить на четыре группы.

1. *Особо стойкие резины* – не разрушаются в течение длительного времени (годы) при атмосферных концентрациях озона, устойчивы более 1 часа при концентрациях озона 0,1–1%. Такими свойствами обладают резины на основе насыщенных каучуков: фторсодержащих, этилен-пропиленовых, полиизобутилена, хлорсульфированного полиэтилена и, в меньшей степени, резины из кремнийорганического каучука; последние разрушаются веществами кислого характера, легко образующимися в присутствии озона.

2. *Стойкие резины* – не разрушаются в течение нескольких лет в атмосферных условиях, устойчивы более 1 часа при концентрациях озона около 0,01%. К этой группе относятся резины на основе каучуков, с небольшим содержанием в них кратных связей (например, резины из БК) или благодаря присутствию связей, мало активных к озону (например, резины из уретановых и полисульфидных каучуков).

3. *Умеренно стойкие резины* – устойчивы в атмосферных условиях от нескольких месяцев до 1–2 лет, а при концентрациях озона около 0,001% – более 1 часа. В эту группу входят резины из ненасыщенных каучуков (натурального, синтетического изопренового, бутадиен-стирольных, бутадиен-нитрильных), содержащих антиозонанты, а также на основе хлоропренового каучука, не содержащие антиозонант. Большая стойкость хлоропренового каучука к озонному старению объясняется особенностями его физической структуры (легкой кристаллизруемостью, сильными межмолекулярными полярными взаимодействиями), обуславливающими образование тупоугольных, округлых, медленно растущих трещин.

4. *Нестойкие резины* – устойчивы в атмосферных условиях от нескольких дней до 1 месяца, а при концентрациях озона 0,0001% – более 1 часа. К нестойким относят резины из нестабилизированных каучуков предыдущей группы, за исключением резин из хлоропренового каучука.

Помимо типа каучука, на стойкость резин к озонному старению влияет состав резиновых смесей.

#### 4.2.2 Фотоозонное старение

Озонное старение резин в атмосферных условиях весьма сильно осложняется наличием солнечного света (свето-озонное старение резины). Озон поглощает не только коротковолновые УФ-лучи, но и лучи ближней области (290–360 нм), и лучи видимого света (450–700 нм), разлагаясь при этом с образованием атомарного кислорода, что может активировать процесс растрескивания. При облучении озона наблюдалось следующее уменьшение его концентрации: без облучения –  $7 \times 10^{-2}$  %вес.; при облучении: более 200 нм –  $2 \times 10^{-2}$  %вес., более 290 нм –  $2 \times 10^{-3}$  %вес.

Активирующее действие света на озонное растрескивание резин при их постоянной деформации и при постоянном напряжении вызывает резкое увеличение скорости их растрескивания. В таблице 4.3 приведены данные по действию света, озона и по их совместному действию на растягиваемую пленку на примере бутылкаучука: во всех исследуемых случаях (разные концентрации озона, разные напряжения, присутствие наполнителя) свет активирует действие озона, вследствие чего время до разрыва пленки уменьшается.

Таблица 4.3

**Поведение вулканизата бутылкаучука, растягиваемого при постоянном напряжении, под действием озона и света**

Условия Испытаний	Концентрация озона, % вес.	Время до разрыва пленки, минуты при напряжении, г/см <sup>2</sup>				
		1560	860	570	1560	860
		с сажей			без сажи	
Озон Озон+свет	0,4	19	33	100	10	28
		2	10	25	7	13
Озон Озон+свет	0,08	—	40	—	—	—
		—	22	—	—	—
Свет	—	Через 60 мин наблюдается небольшая деструкция пленки на 5-7%				
Пленка без воздействия света	—	За 60 мин разрыва нет				

**Контрольные вопросы**

1. Дайте определение понятия «озонное старение полимеров».
2. Укажите процессы, ответственные за образование озонных трещин в эластомерах при деформационных воздействиях.
4. Приведите классификацию полимеров по их сопротивляемости озонному растрескиванию.
5. Каков химизм взаимодействия озона с непредельными соединениями?
6. Приведите примеры применения озона в химии и химической технологии.



## Литература

1. Григорьев, Е.И. Озон и его применение в химии и технологии синтетического каучука: методическое указание к лабораторным работам / Е.И. Григорьев, В.В. Береснев. – Казань: КГТУ, 1996. – 34 с.
2. Догадкин, Б.А. Химия эластомеров / Б.А. Догадкин, Л.А. Донцов, В.А. Шершнев. – М.: Химия, 1981. – 376 с.
3. Зуев, Ю.С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред / Ю.С. Зуев. – М.: Химия, 1972. – 232 с.
4. Карасёва, С.Я. Химические реакции полимеров: учебное пособие / С.Я. Карасёва, В.С. Саркисова, Ю.А. Дружинина. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – 125 с. [интернет-ресурс: [http://tonhs.samgtu.ru/sites/tonhs.samgtu.ru/files/himicheskie\\_reakcii\\_polimerov.pdf](http://tonhs.samgtu.ru/sites/tonhs.samgtu.ru/files/himicheskie_reakcii_polimerov.pdf)]
5. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнев. – М.: КолосС, 2007. – 367 с.
6. Лунин, В.В. Физическая химия озона / В.В. Лунин, М.П. Попович, С.Н. Ткаченко. – М.: МГУ, 1998. – 480 с.
7. Разумовский, С.Д. Кинетика и механизм реакции озона с двойными связями / С.Д. Разумовский, Г.Е. Заиков // Успехи химии. – 1980. – Т.XLIX. – Вып.12. – С. 2344-2375.
8. Разумовский, С.Д. Озон и его реакции с органическими соединениями / С.Д. Разумовский, Г.Е. Заиков. – М.: Наука, 1974. – 322 с.
9. Тугов, А.А. Химия и физика полимеров / А.А. Тугов, Г.И. Кострыкина. – М.: Химия, 1989. – 432 с.
10. Технология полимерных материалов: учебное пособие / А.Ф. Николаев, В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов. – СПб.: Профессия, 2008. – 544 с.
11. Филиппов, Ю.В. Озонный щит земли / Ю.В. Филиппов, В.А. Вобликова. – М.: Знание, 1980. – 64 с.
12. Франческо, Л.М. Вторичная переработка пластмасс. – СПб.: Профессия, 2007. – 400 с.
13. Цвайфель, Х. Добавки к полимерам: справочник / Х. Цвайфель, Р.Д. Маер, М. Шиллер. – СПб.: Профессия, 2010. – 1144 с.
14. Эммануэль, Н.М. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров / Н.М. Эммануэль, А.Л. Бучаченко. – М.: Наука, 1988. – 368с.

### 4.3 Горение полимеров

Горение полимеров является сложным физико-химическим процессом, протекающим в условиях воздействия на материал внешних источников зажигания.

В целом, горение полимеров представляет собой быстрый самоускоряющийся экзотермический окислительно-восстановительный процесс, способный распространяться в пространстве с дозвуковой скоростью и, как правило, сопровождающийся свечением и образованием пламени.

Возникновение процесса горения полимеров связано, главным образом, с тем, что выделяющееся в результате окислительно-восстановительных реакций тепло, не успевая отводиться в окружающую среду, разогревает реагирующую систему и увеличивает скорость реакций (рис. 4.8).



**Рисунок 4.8.** Схема горения полимерных материалов

В обычной практике использования полимерных материалов окисляющим агентом при горении является кислород воздуха, а горючим – водород и углеродсодержащие газообразные продукты деструкции полимера, которые в результате окисления превращаются в воду и углекислый или – при неполном окислении – в угарный газ (табл. 4.3).

Таблица 4.3

**Состав (в % мол.) легкой фракции продукта термической деструкции полиэтилена и полипропилена и газовой фазы над поверхностью этих полимеров при горении на воздухе**

Соединение	Полиэтилен			Полипропилен		
	425	530	Горение	400	520	Горение
Метан	3,9	8,0	1,5	3,9	5,2	2,4
Этан	9,0	8,9	–	4,8	2,7	1,1
Этилен	11,0	20,9	13,7	–	4,9	0,0
Пропан	17,7	7,3-	–	1,9	1,5	–
Пропилен	21,9	9,9	3,1	21,4	28,5	7,5
Аллен	–	–	2,8	–	–	0,2
Бутан	5,2	1,9	–	0,1	–	–
Бутен	5,8	3,2	4,0	3,0	7,8	4,4
Пентаны	3,1	1,0-	–	24,3	15,9	–
Пентены	3,9	2,7	1,7	0,5	–	16,3
Гексаны	2,1	0,8	–	0,9	–	–
Гексены	10,0	8,0	3,1	15,4	13,8	–
Гептаны	2,7	1,4	–	0,3	–	–
Гептены	2,2	8,2	1,0	1,0	–	2,4
Октаны	1,0	2,2	–	2,3	–	–
Октены	0,6	3,7	–	–	–	4,2
2,4-Диметилгептен	–	–	–	18,9	17,9	–
Другие алканы и алкены	–	11,9	–	1,3	1,8	–
Ароматические соединения	–	–	0,5	–	–	2,2
CO	–	–	8,0	–	–	7,1
CO <sub>2</sub>	–	–	26,0	–	–	19,4
H <sub>2</sub> O	–	–	34,6	–	–	26,7

Взаимодействие кислорода с полимером и горючими продуктами его разложения и газификации зависит от условий смешения, диффузии реагентов. Поэтому горение полимерных материалов на воздухе рассматривают как процесс, протекающий в диффузионном режиме.

Поверхностный слой полимера под действием тепла нагревается до температуры, при которой начинаются физические и химические превращения в конденсированной фазе, важными стадиями которых являются термическая и термоокислительная деструкции. Именно эти

процессы, в основном, определяют общее количество и состав «топлива» для процесса горения, легкость воспламенения продуктов, интенсивность дымо- и сажеобразования, состав продуктов горения и их токсичность.

Реакции в конденсированной фазе фактически приводят к двум основным типам продуктов.

*С одной стороны*, это газообразные вещества (горючие и негорючие) образующиеся вследствие химических реакций превращения и окисления газовых продуктов. При этом поток продуктов разложения полимера в виде газа, пара, дыма, уносящий с собой диспергированные частицы не успевшего разложиться полимера, поступает в газовую фазу, где смешивается с окислителем и нагревается. Горючие продукты подвергаются дополнительному разложению и частичному окислению, обуславливая их сложный состав.

*С другой стороны*, это твердые продукты (углеродсодержащие и минеральные), образующиеся в конденсированной фазе при термических и термоокислительных превращениях полимерных материалов, приводящих к их деструкции, сшиванию и карбонизации. Существенное влияние на все стадии горения полимеров оказывает образование кокса при воздействии пламени на полимер. Для многих углеводородных полимеров имеет место тенденция: чем больше кокса остается при их пиролизе, тем они менее горючи. Химическое превращение полимерного вещества в конечные продукты сгорания имеет многостадийный характер.

Тип химических реакций при тепловом воздействии на полимер определяется природой и прочностью связей, составляющих его молекулу. Термическая деструкция начинается при достижении критической для каждого полимера температуры, которая определяет его термостойкость, то есть способность сохранять неизменным химическое строение до достижения этой температуры.

Несмотря на многообразие химических реакций при пиролизе, все органические полимеры по отношению к тепловому воздействию могут быть подразделены на две группы.

*К первой группе* следует отнести полимеры, которые под действием тепла претерпевают деструкцию с разрывом связей основной цепи и образованием низкомолекулярных газообразных и жидких летучих продуктов.

Полимеры этого типа деструктируют при высоких температурах (300–600 °C) практически нацело или образуют очень небольшое ко-

личество нелетучего остатка (кокса). В эту группу полимеров входят полиметилметакрилат, поли- $\alpha$ -метилстирол, полиоксиметилен, политетрафторэтилен и другие полимеры, которые разрушают практически нацело при относительно небольшом выходе мономера.

*Вторая группа* включает полимеры, проявляющие склонность к интрамолекулярному отщеплению соответствующих атомов или групп, к реакциям циклизации, конденсации, рекомбинации и другим типам реакций, которые приводят к образованию нелетучих карбонизированных продуктов. К этой группе полимеров относятся поливиниловый спирт, его производные, хлорсодержащие полимеры винилового и диенового рядов, полиакрилонитрил, целлюлоза и многие полимерные ароматические и гетероциклические соединения. Общей чертой пиролитического процесса этой группы является образование в макромолекулах участков с сопряженными кратными связями, переход от линейной структуры к пространственно-сетчатой. В отличие от полимеров первой группы пиролиз подобных высокомолекулярных соединений характеризуется, как правило, экзотермическим тепловым эффектом.

Термическое разложение полимеров, как первой, так и второй группы может осуществляться по радикальному, ионному или молекулярному механизму цепным и нецепным путями.

Цепная природа термического разложения многих высокомолекулярных соединений тесно связана именно с их полимерным строением (проявление конформационных, конфигурационных и других эффектов).

При высоких температурах, соответствующих температурам горячей поверхности, термопластичные полимеры находятся в вязкотекучем состоянии. Молекулярные движения в таком состоянии разморожены, и следует ожидать, что скорость элементарных реакций будет близка по порядку величины скорости реакций в жидких вязких средах.

Однако многие жесткоцепные полимеры линейного строения имеют температуры стеклования, близкие к температуре разложения, а жесткоцепные пространственно-сетчатые полимеры вообще не размягчаются. Это накладывает диффузионные ограничения на перемещение активных центров в матрице, влияя на кинетику химического превращения вещества.

Гетероцепные полимеры довольно часто подвергаются при нагревании гетеролитическим реакциям распада под влиянием примесей, например, в присутствии паров влаги.

Естественно, что в зависимости от структуры полимера, характера его термического разложения, присутствия различных добавок, условий воспламенения и горения будут преобладать те или иные направления, приведенные на рис. 4.8. Например, при горении одних полимеров наблюдается интенсивное каплепадение, при горении других, в частности сшитых полимеров, образуется в основном коксообразный остаток и очень мало летучих продуктов.

Для оценок горючести полимеров часто пользуются методом кислородного индекса. Кислородный индекс (КИ) представляет собой минимальное содержание кислорода в кислородно-азотной смеси, обеспечивающее свечеподобное горение материалов в условиях, регламентированных стандартами<sup>29</sup>. КИ выражают в объемных процентах или объемных долях. Метод КИ позволяет относительно просто сравнить горючесть различных полимерных материалов (табл. 4.4).

*Таблица 4.4*

**Значения кислородных индексов для различных полимеров**

Полимеры	Кислородный индекс, % об.	Полимеры	Кислородный индекс, % об.
Полиацетали	14,9	Полибутилен-терефталат	23,2
Полуретановые пены	16,5	Ароматические полиамиды	28,5
Полиметил-метакрилат	17,3	Полифенилен-оксид	29,0
Полиэтилен	17,4	Полисульфоны	30,0-32,0
Полипропилен	17,4	Полиимид	36,5
Полистирол	17,8	Неопрен	40,0
Полиизопрен	18,5	Полivinилхлорид	45,0-49,0
Целлюлоза	19,0	Политетрафтор-этилен	95,0
Этилен-пропиленовый каучук	21,9		

<sup>29</sup> Негорючие материалы: КИ $\geq$ 75%; трудногорючие материалы: КИ=60-70%; горючие трудновоспламеняемые (самозатухающие материалы): КИ=40-60 %; горючие: КИ=20-40 %; горючие легковоспламеняемые: КИ< 20 %.

На практике также используют экспериментальные значения температур воспламенения<sup>30</sup> и самовоспламенения<sup>31</sup> и результаты испытаний по методу UL-94 (определение класса горючести).

Способность полимеров к горению обуславливает их существенное отрицательное качество – пожароопасность. Именно поэтому промышленные полимеры, в огромной степени способствующие развитию техники, к сожалению, в ряде случаев могут играть негативную роль.

В свою очередь, горючесть – комплексная оценка материала или конструкции, которая включает следующие величины:

- температуру воспламенения – скорости выгорания и распространения пламени по поверхности;
- предельные параметры, характеризующие условия, при которых возможен процесс горения, например, состав атмосферы (кислородный индекс) или температура (температурный индекс).

В развитых странах введены отраслевые и государственные стандарты, определяющие допустимый уровень горючести полимерных материалов, применяемых в тех или иных областях техники и в строительстве.

### **Контрольные вопросы**

1. Дайте определение понятия горения.
2. Приведите основные реакции, протекающие при горении полимерных материалов.
3. Укажите физические аспекты механизма горения полимеров.
4. При пиролизе органические полимеры по отношению к тепловому воздействию могут быть подразделены на две группы. Назовите их, приведите примеры.
5. Проанализируйте понятие «кислородный индекс» как оценку горючести полимеров.

---

<sup>30</sup> Температура воспламенения характеризуется самой низкой температурой, при которой вещество выделяет горячие пары или газообразные продукты разложения в количестве, достаточном для устойчивого диффузионного горения.

<sup>31</sup> Температура самовоспламенения – наименьшая температура горячего вещества, при нагреве до которой происходит резкое увеличение скорости экзотермических объёмных реакций, приводящее к возникновению пламенного горения и/или взрыва. Эта температура требуется для достижения энергии активации реакции горения.

6. Горючесть является комплексной оценкой полимерного материала или конструкции. Какие параметры включает это понятие.

### **Литература**

1. Берлин, А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести / А.А. Берлин // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – №9. – С. 58-63.

2. Горение, деструкция и стабилизация полимеров. / под ред. Г.Е. Заикова. – Санкт-Петербург: НОТ, 2008. – С. 1-71.

3. Кодолов, В.И. Замедлители горения полимерных материалов / В.И. Кодолов. – М.: Химия, 1980. – 269 с.

4. Копылов, В.В. Полимерные материалы с пониженной горючестью / В.В. Копылов и др. – М.: Химия, 1986. – 222 с.

5. Химическая энциклопедия / под ред. И.Л. Кнунянца // М.: Советская энциклопедия, 1988. Т.1. – С. 1164-1171.

#### **4.4 Деструкция под воздействием химически активных агентов различной природы**

Способность полимеров вступать во взаимодействие с окружающей средой определяется, прежде всего, наличием в их составе активных центров (гидроксильных, карбоксильных, аминных и других групп, атомов галогенов, двойных и прочих связей), подверженных изменениям.

Химически активные агенты весьма многообразны по своей природе. Многие из них являются компонентами воздуха, такие как: кислород, озон, двуокись азота, двуокись серы, соединения хлора и фтора, аммиак, пары воды, сероводород, углеводороды. Последние выделяются с выхлопными газами автомобилей. Наличие выхлопных газов приводит, в свою очередь, к резкому (в 50-100 раз) увеличению в воздухе озона, который может образоваться при фотоокислении углеводородов, катализируемом оксидами азота.

При взаимодействии сернистого газа с водой (водяными парами) образуется серная кислота, из оксидов азота образуется азотная кислота.

Большинство термостойких полимеров отличается высокой химической стойкостью в кислотах и щелочах (полифениленоксид, по-



лисульфон), в органических растворителях (полиимиды, фенилон) и др. (табл. 4.5).

Таблица 4.5

**Влияние строения полимеров на их химическую стойкость\***

Полимер	Вода	Кислоты	Щелочи	Окислители	Органические растворители
Полиэтилен	5	4	4	3	4
Полипропилен	5	4			
Политетрафторэтилен	5	4-5	4-5	5	5
Поливинилхлорид	5	4-5	4-5	4-5	2
Полистирол	5	4-5	5	3	2
Полиметилметакрилат	5	4	5	3	2
Поливиниловый спирт	2	3	3	3	4
Поливинилацетат	3	3	3	2-4	2
Полифениленоксид	5	5	5	4	3
Полиформальдегид	5	4	4	2	4
Пентапласт	5	4	5	4	3
Полисульфон	5	4-5	5	4-5	2
Поликарбонат	5	4	5	4	2
Полиарилат	5	4-5	2-4	4	2

\*Химическая стойкость: 5 – отличная, 4 – хорошая, 3 – удовлетворительная, 2 – плохая (слабая)

*При классификации полимеров* по отношению к химически агрессивным средам следует исходить из реакционной способности полимеров, аналогичной реакционной способности адекватных им низкомолекулярных продуктов.

Химическая деструкция протекает под действием таких веществ, как кислоты, вода, амины, спирты и т.д. Активно действующими химическими агентами являются так называемые среды-окислители: окислительные кислоты (хромовая, концентрированная азотная и серная кислоты), растворы некоторых солей, перекисные соединения, ракетные топлива и т.д.

Среды-окислители вызывают быстрое (в течение нескольких минут) разрушение всех типов полимеров (как гетероцепных, так и карбоцепных). В частности, при действии на полиэтилен хромовой смеси или раствора хромовокислого калия идет процесс окисления с образованием гидроксил- и карбонилсодержащих соединений.

При действии на полиэтилен 58%-ной азотной кислоты одновременно протекают реакции окисления (образуются карбонильные группы) и нитрования (образуются нитрогруппы).

Минеральные кислоты (плавиковая, соляная, разбавленные азотная и серная, фосфорная и т.п.) по сравнению со средами-окислителями являются менее реакционными в отношении полимеров. Они практически не действуют на насыщенные полимеры, однако для гетероцепных полимеров возможны процессы гидролиза полярных связей, что сопровождается деструкцией полимера.

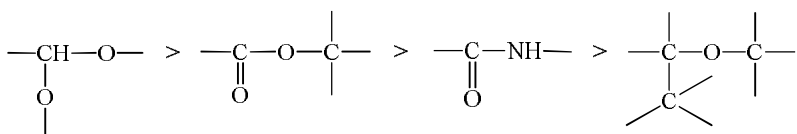
В случае воздействия органических кислот (муравьиная, уксусная, олеиновая, пальмитиновая) большинство пластических масс устойчиво. Вместе с тем, резины в этих условиях способны к набуханию и разрушению нестойких к кислотам связей, что приводит к ухудшению их физико-механических показателей.

#### **4.4.1 Гидролитическая деструкция полимеров (реакции гидролиза)**

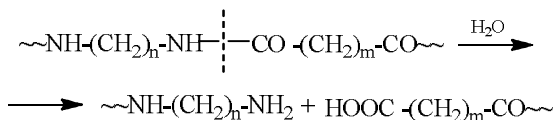
Гидролиз – это деструкция, протекающая под действием воды и водных растворов кислот и солей и сопровождающаяся присоединением молекулы воды по месту разрыва связей (гидролитическая деструкция полимеров).

Вода и электролиты (кислоты, щелочи, растворы солей) являются химически агрессивными средами по отношению к полимерам, содержащим легко гидролизующиеся связи.

Наличие в основной цепи полимера гетероатомов (N, O, Si) понижает химическую стойкость полимеров. Из гетероцепных полимеров наиболее чувствительны к гидролизу соединения, которые содержат ацетальные, амидные, эфирные и др. связи, которые являются химически нестойкими. По степени подверженности гидролизу связи располагаются в ряд:



Как следует из приведенного ряда активности, в наибольшей степени гидролизу подвержены целлюлоза и её производные (ацетальная связь) и белки (амидная связь). При этом, имеет место гидролиз по связям типа C–O, C–N и т.п., что может сопровождаться разрывом макромолекулы и, как следствие, деструкцией полимера, например, гидролиз полиэфира:



Для карбоцепных полимеров ухудшение исходных свойств материала вызвано либо гидролизом по связям C–O в боковых цепях (полимеры типа поливинилацетата, поливиниловый спирт), либо глубокими химическими изменениями в структуре основной цепи полимера.

Элементоорганические и неорганические полимеры также подвержены гидролизу. Установлено, что по отношению к действию концентрированной HCl (10-30%) наиболее устойчивой является связь –Ti–O–Si–, затем связь –Al–O–Si– и наименее устойчива связь –Sn–O–Si–.

Помимо природы гетеросвязи полимера, большое значение имеет гидролизующий агент. Наиболее сильными гидролизующими агентами являются серная, хлористоводородная, фтористоводородная кислоты.

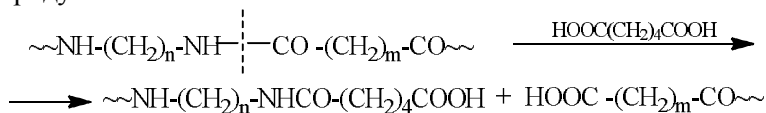
#### 4.4.2 Деструкция путем обменного разложения (реакции сольволиза)

При эксплуатации полимеров на них могут воздействовать также различные органические вещества, приводящие к реакциям обменного разложения, часто называемые реакциями сольволиза.

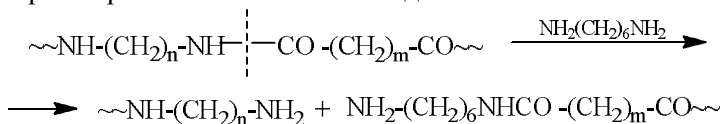
Так, например, при действии аминов происходит аммонолиз, спиртов – алкоголиз, меркаптанов – меркаптолиз, уксусной кислоты – ацетоллиз и т.д.

Конкретными примерами может служить деструкция полиамида под влиянием ряда химических агентов.

Ацидолиз – это деструкция полиамидов под действием карбоновых кислот, протекающая с образованием более низкомолекулярных продуктов:

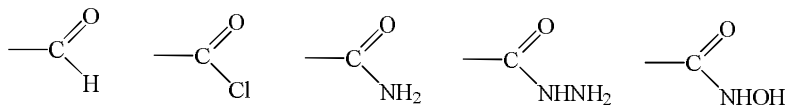


Аминолиз – это деструкция полиамидов, протекающая, в частности, при нагревании с гексаметилендиаминном:



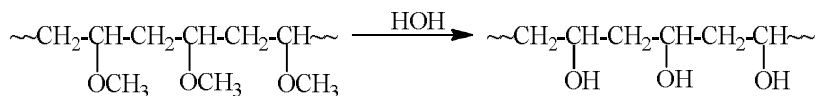
#### 4.4.3 Полимераналогичные превращения

В ряде случаев в результате превращений под влиянием химических агентов происходит изменение химического состава полимера без существенного уменьшения степени полимеризации. Такие реакции называются полимераналогичными превращениями. В реакции полимераналогичных превращений могут вступать соединения с самыми разнообразными функциональными группами, например:

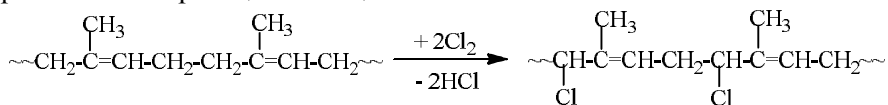


Функциональные группы полимеров способны к разнообразным химическим реакциям: гидролиза, галогенирования, сульфирования, нитрования и др.

Например, поливиниловый спирт получается кислотным или щелочным омылением поливинилацетата:



Имеющиеся экспериментальные данные позволяют предложить схему хлорирования натурального каучука, начальной стадией которого является реакция замещения:



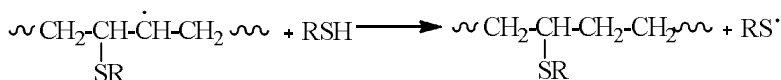
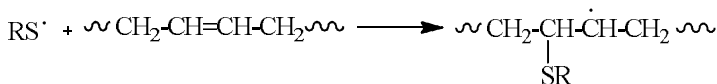
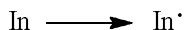
#### 4.4.4 Реакции сшивания (структурирование)

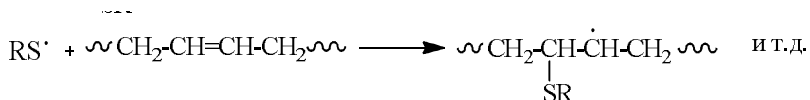
К реакциям, протекающим в полимерах под воздействием химических агентов, могут быть отнесены реакции сшивания (структурирования), т.е. реакции образования поперечных (мостиковых) химических связей между макромолекулами, приводящие к получению полимеров сетчатого, пространственного строения. Полимеры, образующие пространственные сетки, принято называть термореактивными.

В промышленности пластических масс эти реакции называются отверждением, в резиновой промышленности – вулканизацией. Эти процессы осуществляются в присутствии соединений, специально вводимых в систему, которые называются отвердителями (для пластмасс) и соответственно вулканизующими агентами (для каучуков).

Ненасыщенные каучуки вулканизуют с помощью соединений, содержащих сульфгидрильную группу (сероводород, тиолы и дитиолы, тиокарбоновые кислоты).

В большинстве случаев эти реакции идут по радикальному механизму и вызываются действием радикалов-инициаторов, способных отрывать водород из сульфгидрильной группы, образуя активный тиильный радикал: Такими инициаторами являются, например, пероксиды, дисульфиды, диазосоединения и др.





где In - инициатор, а RSH - тиосоединение.

В целом в результате химической деструкции макромолекулы подвергаются ряду превращений:

- уменьшение степени полимеризации в результате распада основной цепи макромолекул в полимерах;
- отщепление молекулы мономера от конца цепи макромолекул (деполимеризация);
- превращение группы атомов в составе макромолекулы при сохранении исходной степени полимеризации (изомеризация);
- образование новых химических связей между макромолекулами (сшивание, структурирование);
- реакции обменного разложения макромолекул.

В реальных условиях полимеры могут подвергаться совокупному воздействию физически и химически агрессивных сред, вызывающих изменение как физической, так и химической структур полимеров, что приводит, чаще всего, к ухудшению их эксплуатационных свойств.

### Контрольные вопросы

1. Назовите типы химически действующих агентов.
2. Типы химической деструкции.
3. Как зависит механизм химической деструкции от структуры полимера и природы деструктанта?

### Литература

1. Ворбьева, Г.Я. Химическая стойкость полимерных материалов / Г.Я. Ворбьева. – М.: Химия, 1981. – 295с.
2. Заиков, Г.Е. Старение и стабилизация полимеров / Г.Е. Заиков // Успехи химии. – 1991. – Т. 60. – Вып. 10. – С. 2220-2249.
3. Зуев, Ю.С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред / Ю.С.Зуев. – М.: Химия, 1972. – 229 с.
4. Ла Мантиа, Ф. Вторичная переработка полимеров /Ф. Ла Мантиа. – С-Пб: Профессия, 2006. – 400 с.

## 5 БИОДЕГРАДАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

### 5.1 Общие понятия о ферментативном катализе и механизме биодегradации полимеров

Надежность эксплуатации полимерных изделий во многом определяется их стойкостью к воздействию внешних факторов, составляющей которых является биологический фактор. Под биологическим фактором подразумевают организмы или их сообщества, воздействие которых на объект техники нарушает его работоспособное состояние. Такие микроорганизмы называют биодеструкторами.

Комплекс процессов разложения полимера или полимерного материала под влиянием биохимических агентов называют *биодегradацией* (биокоррозия, биодеструкция).

Таблица 5.1

#### Определения понятия «биодегradация» полимеров

Стандарт	Биодегradация полимеров (главным образом пластмасс)
ISO° 472-1988	Значительные изменения в химической структуре под действием окружающих природных условий, в том числе под действием микроорганизмов, за определенное время, с потерей свойств, которые могут быть измерены стандартными методами.
ASTM° D20-96	Дегradация пластмассы под действием встречающихся в природе микроорганизмов, а также грибов и водорослей.
DIN° 103,2-1993	Пластмасса называется подвергшейся биоразложению, если ее органическая часть подверглась полному процессу разложения под действием биологических агентов и результат разложения может быть подтвержден стандартными методами испытания.
Японское общество по биодегradации пластмасс	Полимерный материал изменяет свой молекулярный вес до уровня низкомолекулярных соединений в процессе метаболизма с участием микроорганизмов, встречающихся в природе.
°ISO- международная организация стандартов, °ASTM Американские стандартные методы испытаний, °DIN - немецкие нормативные испытания.	

В таблице 5.1 приведены определения понятия «биodeградация», которое дают стандарты, принятые разными странами и международной организацией стандартов (ISO).

Биодеструкция полимерных материалов связана с ферментами<sup>32</sup>, вырабатываемыми микроорганизмами. Ферменты ускоряют деструкцию макромолекул в сотни, тысячи и миллионы раз.

Каждый фермент может ускорять либо только одну, либо несколько сходных реакций. Было обнаружено совершенно четкое соответствие между составом ферментов, продуцируемых какими-то микроорганизмами, и типом полимерного материала, поражаемого данной разновидностью. Например, бумагу разрушают в основном продуценты целлюлазы (фермента, обуславливающего расщепление целлюлозных молекул); деструкцию резины и битумов вызывают микробы, производящие эстеразы – энзимы, катализирующие распад эфирных связей, и т. д.

Основы механизма действия ферментов были изучены в начале XX в. В 1902 г. английский химик А. Браун высказал предположение о том, что фермент, воздействуя на субстрат, должен образовать с ним промежуточный фермент – субстратный комплекс. Одновременно и независимо от А. Брауна это же предположение высказал французский ученый В. Анри. В 1913 г. Л. Михэлис и М. Ментэн подтвердили и развили представления о механизме действия ферментов, который можно представить в виде схемы:



где E - фермент, S - субстрат, P - продукт.

В процессе ферментативной реакции различают 4 этапа:

На первой стадии ферментативного катализа происходит образование нестойкого фермент-субстратного комплекса, где фермент и субстрат могут быть связаны ионной, ковалентной или иной связью. Образование комплекса E·S происходит практически мгновенно.

На второй стадии субстрат под воздействием связанного с ним фермента видоизменяется и становится более доступным для соответ-

---

<sup>32</sup> Ферменты (энзимы) – обычно белковые молекулы, ускоряющие (катализирующие) химические реакции в живых системах, но сами они при этом не изменяются. Реагенты в реакции, катализируемой ферментами, называются субстратами, а получающиеся вещества — продуктами.



ствующей химической реакции. Эта стадия определяет скорость всего процесса.

На третьей стадии происходит химическая реакция, в результате которой образуется комплекс продукта реакции с ферментом.

Заключительным процессом является высвобождение продукта реакции из комплекса.

Механизм действия ферментов может носить *эндо*- или *экзо*-характер, что определяется местом прикрепления молекулы фермента к полимерной цепи. В случае *эндо*-прикрепления цепь рвется вначале на крупные отрезки, размер которых постепенно сокращается. Молекулярная масса полимера при этом понижается до величины массы олигомеров. Образование олигомеров ведет к появлению в ходе био-разложения продуктов с малой молекулярной массой, которые уже способны участвовать в метаболизме<sup>33</sup>. В случае *экзо*-прикрепления атака фермента направлена на конец цепи, которая может идти одновременно с двух концов цепи, и сопровождается сразу выделением низкомолекулярного вещества. Концевые НО-группы под влиянием ферментов окисляются, образуя воду, а концевая карбоксильная группа реагирует медленнее, но в конечном итоге образует углекислый газ и воду.

Микроорганизмами, наиболее агрессивными по отношению к полимерным материалам, являются микроскопические грибы, бактерии, дрожжи. Чаще всего микробиологические повреждения полимерных материалов возникают под воздействием микроскопических грибов.

Существенным отличием биодеструкторов являются следующие характерные черты:

- очень малые размеры, от 0,01 до нескольких единиц мкм;
- способность размножаться в широком диапазоне климатических условий;
- биодеструкторы способны быстро адаптироваться к различным материалам как к источникам питания, условиям внешней среды и к средствам защиты.

Кроме ферментов, очень сильное деградирующее действие на полимерные материалы оказывают выделяемые плесневыми грибами, органические кислоты. Грибки могут накапливать в среде кислоты:

---

<sup>33</sup> Метаболизм (биология) — обмен веществ и энергии в живых организмах.

лимонную, щавелевую, янтарную, уксусную, глюконовую, молочную, фумаровую в концентрациях, составляющих до 50% от общего количества потребленного сахара. Продуцируемые плесенью кислоты способны разрушать бумагу, капрон и другие полимеры, вследствие чего значительно снижается их качество. При совместном развитии на полимерных материалах нескольких видов плесневых грибов они могут обмениваться производимыми органическими кислотами. В результате кислоты, вырабатываемые на данном полимере одними грибами, могут быть использованы как источник углерода другими видами. Тем самым обеспечиваются подходящие жизненные условия на синтетическом материале даже для таких грибов, для которых этот полимер был бы непригодным, живи они «вне коллектива». Подобное явление наблюдается, в частности, при выращивании грибов на полиэтилене, полистироле и фенопластах.

Развиваясь на пластмассах, грибы обычно выделяют значительное количество углекислоты, которая также может участвовать в деградации пластиков. Изменение товарных качеств материалов может происходить и под действием различных пигментов, обильно выделяемых во внешнюю среду плесневыми грибами. На полимерных материалах часто обнаруживают такие продукты жизнедеятельности, как аминокислоты и витамины. Но эти метаболиты служат лишь питательным субстратом для дальнейшего роста плесени и не оказывают сколько-нибудь существенного разрушающего действия на полимеры.

Биодеструкцию можно рассматривать, как самостоятельный вид разрушения поверхности материалов. Различают *первичную биodeградацию*, то есть изменения в химической структуре полимера, сопровождающуюся изменением его специфических свойств, а также *полную биodeградацию*, ведущую к общей минерализации материала с образованием диоксида углерода (в аэробных условиях<sup>34</sup>) или метана (в анаэробных условиях<sup>35</sup>), а также воды, минеральных солей и новой биомассы (новых микробиологически образованных клеточных компонентов).

---

<sup>34</sup> Аэробы (от греч. *air* — воздух и *bios* — жизнь), организмы, способные жить и развиваться только при наличии в среде свободного кислорода, который они используют в качестве окислителя.

<sup>35</sup> Анаэробы (от греч. *an* — отрицат. частица, *aer* — воздух и *bios* — жизнь) - организмы, способные жить и развиваться при отсутствии в среде свободного кислорода. Термин «анаэробы» ввёл Л. Пастер, открывший в 1861 бактерии маслянокислого брожения.

Характерными *признаками биодеструкции* полимеров с точки зрения физико-химических характеристик материалов являются потускнение поверхности; визуально заметные налеты мицелия (порошкообразные, сетчатопереплетенные, клочковатые скопления) на отдельных участках поверхности, изменение диэлектрических свойств электроизоляционных материалов; снижение механической прочности, набухание и изменение формы деталей, затвердевание, охрупчивание, растрескивание и выкрашивание материалов. А образование бактериальных пленок (биопленок), например, на имплантируемом оборудовании (катетерах, искусственных клапанах сердца и других имплантатах, линзах и др.) приводит к развитию ряда тяжелых, трудно излечиваемых хронических заболеваний.

Существуют специальные стандартные методики оценки уровня биодegradации полимерных материалов. Они разрабатываются в разных странах с учетом специфики разложения различных полимерных материалов. В таблице 5.2 приведены примеры стандартов, используемых в некоторых странах. Как следует из анализа таблицы 5.2, определение «биодegradации» в различных стандартах сводится к анализу двух главных газообразных продуктов разложения полимера, органического по своей природе вещества, а именно: *углекислого газа* (если биодegradация идет на воздухе, в присутствии кислорода) или *метана* (если процесс происходит в отсутствие кислорода воздуха). Так как для превращения углерода в составе органического полимера необходим кислород, то возможно проводить анализ биоразложения полимеров по количеству потребленного для этого кислорода.

Несмотря на разнообразие причин возникновения и развития микробиологического повреждения, они могут быть сведены к ряду общих для любых биоповреждающих ситуаций взаимодействий материала с микроорганизмами. Прежде всего, необходимо наличие источника биодеструкторов, затем должен быть осуществлен их (биодеструкторов) перенос от такого источника к потенциально повреждаемой поверхности (материалу, детали, изделию). После этого происходят закрепление микроорганизма, его рост на этой поверхности (или в объеме) и изменение свойств контактирующего с ним материала. Перечисленные этапы общего процесса изучены не в одинаковой степени. В работах по проблеме биоповреждений рассматриваются, как правило, только рост микроорганизмов и его влияние на свойства материалов.

## Примеры стандартов по оценке биodeградации

Стандарт	№ теста	Стадия Деградации	Что определяется	Условия определения	Измеряемый параметр
ASTM (Американские стандарты испытаний материалов)	D521 0-92	Полная	Разложение полимерного материала в условиях муниципального мусора	Анаэробные	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
ASTM	D520 9-92	Полная	Так же	Аэробные	CO <sub>2</sub>
ASTM	D524 7-92	Первичная	Изменение молекулярных масс полимера под действием микроорганизмов определенного вида	Аэробные	Mw
ECN (Европейский комитет нормализации)	D08- 1995	Полная	Разложение полимерного материала в контролируемых условиях компостирования	Аэробные	CO <sub>2</sub>

Некоторые исследователи полагают, что процесс биоповреждения синтетических полимерных материалов может развиваться только после того, как в их структуре произойдут определенные изменения, обусловленные действием различных факторов среды. К таким факторам относят окисление, термическое разложение, механическое воздействие и т.п. Вопрос о соотношении физических и биологических факторов в деструкции полимерных материалов пока еще нельзя считать решенным окончательно.

## 5.2 Особенности химического строения полимера, влияющие на его склонность к биodeградации

Биоразложению подвергаются как природные полимеры (текстиль, кожа, древесина, бумага и др.), так и синтетические материалы (пластмассы, каучуки, резина и др.). *Устойчивость* полимерных материалов к *биодеструкции* обусловлена главным образом их химическим составом, структурой и свойствами макромолекул.

Наиболее быстро разрушаются материалы, в состав которых входят питательные для микроорганизмов вещества: древесина, растительные масла; ткани из растительных волокон и т. д. Микробы способны полностью деформировать и разрушить такие материалы. Синтетические карбоцепные полимеры (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, фторопласты и др.) являются достаточно стойкими в биodeградации. Это объясняется тем, что не существует микроорганизмов, выделяющих вещества для их ферментативного разложения. А вот плесневые грибы могут поражать даже изделия, которые не содержат в своем составе никаких «съедобных» соединений. В этих случаях материалы разрушаются под воздействием продуктов метаболизма грибов. Даже очень тонкий слой пыли на поверхности материала может служить хорошей питательной средой для плесени, особенно после увлажнения.

Среди факторов, влияющих на биостойкость полимеров, следует выделить следующие:

- Величина молекул: чем выше *молекулярная масса* полимера, тем дольше идет его разложение на низкомолекулярные вещества (углекислый газ, метан, воду) и биомассу, образующуюся в ходе разложения.

- *Надмолекулярная структура* синтетических полимеров. Компактное расположение структурных фрагментов полукристаллических и кристаллических полимеров ограничивает их набухание в воде и препятствует проникновению ферментов в полимерную матрицу. Это затрудняет воздействие ферментов не только на главную углеродную цепь полимера, но и на биоразрушаемые части цепи. Аморфная часть полимера всегда менее стойка к биодеструкции, чем кристаллическая.

- *Подвижность цепи*. Высокая подвижность цепи ведет к увеличению свободного объема, тем самым повышая доступность полимера к проникновению в него ферментов. Поэтому цепи, содержащие жесткие ароматические циклы, разлагаются с трудом в отличие от по-

лимеров того же класса, содержащих углеводородные группы, в особенности разделенные гетероатомами (например, полиэтиленоксид хорошо биоразлагается в отличие от фениленоксида).

– *Макроструктурные характеристики* (величина пористости, равномерность распределения добавок в полимерной массе, особенности обработки поверхности изделий и т.п.).

– *Степень замещения цепи и длина ее участков* между функциональными группами. Например поликапроамид  $[-C(O)-(CH_2)_5-NH-]_n$ , или полиамид-6, склонен, хотя и достаточно медленно, к биоразложению, а полиамид-12, имеющий звено цепи  $[-C(O)-(CH_2)_{11}-NH-]_n$ , биоразложению практически не подвергается. Аналогичная картина соотношения полярных и неполярных участков на стойкость к биоразложению наблюдается для простых полиэфиров. Полиэфиры на основе этиленоксида и пропиленоксида являются биоразлагаемыми, водорастворимыми синтетическими полимерами. Увеличение числа углеродных атомов на одну группу  $-CH_2-$  сразу переводит простые полиэфиры в разряд полимеров, неразлагаемых биологическими агентами.

– *Гидрофильность*. К числу биоразлагаемых полимеров относятся гидрофильные полимеры, то есть полимеры, набухающие в воде или растворяющиеся в ней, а также полимеры, поверхность которых хорошо смачивается водой. Это объясняется тем, что разложение полимеров, происходящее под каталитическим влиянием бактерий и других биологических объектов, лучше всего происходит в присутствии влаги. В случае гидрофильных полимеров ферменты, выделяемые микроорганизмами, диффундируют через водную среду в полимер. Такими полимерами являются, прежде всего, природные гетероцепные полимеры целлюлоза, крахмал, а также синтетические полиамиды, сложные полиэфиры. Наиболее высокую склонность к биодеструкции имеют природные и синтетические полимеры, содержащие химические связи, подверженные гидролизу.

В случае нерастворимых в воде материалов ферменты могут проникнуть лишь к поверхности полимера, поэтому для биodeградации имеет большое значение площадь поверхности, определяемая *дисперсностью*<sup>36</sup> разлагаемого материала.

---

<sup>36</sup> Дисперсность имеет смысл отношения площади поверхности частиц к занимаемому ими объёму или к их суммарной массе.

– Повышению биодеструктируемости часто способствует присутствие заместителей в полимерной цепи.

– Скорость разложения полимеров зависит не только от состава полимера, но также влажности и температуры среды, светового воздействия, микробиологической популяции и др. Биоразложение полимеров происходит под влиянием специфических для данного класса полимеров ферментов. Так, целлюлоза деградирует под влиянием целлюлаз – группы ферментов, расщепляющих  $\beta$ -(1-4) цепочку глюкопираноз, в то время как крахмал разрушают амилазы – ферменты, действующие на  $\alpha$ -(1-4)-глюкопиранозную цепь.

Биостойкость синтетических полимерных материалов зависит также от входящих в их *состав наполнителей*. Синтетические пластмассы, которые производят с органическими наполнителями: гетинакс, пресс-порошки с древесной мукой или текстильными обрезками и т.д., как правило, плесневеют в значительно большей степени, чем пластмассы с наполнителями неорганической природы (стеклопластики, пресс-порошки с асбестом, кварцем и пр.). Поэтому в свое время было предложено использовать только неорганические наполнители при производстве пластмасс, изделиям из которых предстоит работать в тропиках, т. е. там, где процессы биоповреждений протекают особенно интенсивно.

Отрицательному воздействию микроорганизмов подвержены многие лакокрасочные покрытия (ЛКП). Решающее значение для микробиологической стойкости ЛКП имеет химический состав пленкообразующего полимера и физические свойства полученной из него пленки покрытия (набухаемость, твердость, пористость, гидрофобность и др.)

На стойкость ЛКП к микроорганизмам могут существенно влиять вещества, используемые в качестве пигментов. Так оксид железа в составе ЛКП стимулирует рост микроорганизмов, двуокись титана – инертна, а окись цинка замедляет его. Из наполнителей асбест и тальк увеличивают, а карбонат кальция уменьшает интенсивность роста. Низкая грибостойкость ряда ЛКП связана с наличием в их составе в качестве наполнителя оксида магния, который, обладая гигроскопичностью, поглощает влагу, набухает и тем способствует интенсивному развитию микроорганизмов.

Многие исследователи связывают интенсивность роста микроорганизмов на резино-технических изделиях (РТИ) с процессами их старения под воздействием внешних факторов (свет, температура,

давление, озон, влага и др.). Под их воздействием происходит разрыв макромолекулярных цепей, изменение состава отдельных звеньев, разрушение поверхностного слоя резины. Все это создает благоприятные условия для развития микроорганизмов. Микробиологическая стойкость РТИ во многом зависит от их компонентного состава. Росту микроорганизмов способствуют, например, стеарин, дибутилфталат.

Работы, посвященные микробиологическим повреждениям электрорадиоизделий (ЭРИ), свидетельствуют о весьма высокой чувствительности ЭРИ к процессам жизнедеятельности микроорганизмов. По заключению специалистов, работающих в области надежности радиоэлектронного оборудования, 0,5% отказов аппаратуры обусловлено действием микробиологической среды.

Многие авторы отмечают, что рост плесени на поверхности электроизоляции приводит к резкому падению ее электросопротивления. Выявлены случаи разрушения изоляционных материалов (лакотканей, ЛКП, трубок ПВХ), пробоя изоляции электропроводов и плат, выхода из строя трансформаторов и др.

### **5.3 Области рационального использования биоразлагаемых полимеров**

Существует две основных сферы жизнедеятельности человека, которые остро нуждаются в применении биodeградируемых полимеров, - это охрана окружающей среды и медицина.

Первое связано с возрастающим потреблением полимеров для тары и упаковки, а также других бытовых изделий разового пользования, что создаёт проблему «полимерного мусора». Решить проблему «полимерного мусора» можно следующими путями:

- использованием природных полимеров;
- созданием синтетических полимеров, способных при соответствующих условиях биodeградировать на безвредные для живой и не живой природы компоненты.



### **5.3.1 Использование природных биodeградируемых полимеров**

В упаковочной отрасли широко распространены пленки на основе целлюлозы, хитина и хитозана, желатина, полипептидов и др. Применение для изготовления упаковки биоразлагаемых природных полимеров интересно тем, что ресурсы исходного сырья постоянно возобновляемы и практически не ограничены.

Первым биodeградируемым пластиком был целлофан, полученный из растительной целлюлозы в 1908 году Жаком Брандербергером. По иронии судьбы, на тот момент, присущая целлофану, биodeградируемость затруднила его применение для многих целей, и он был быстро вытеснен другими полимерами. Однако в 70-е годы прошлого века ученые вновь вернулись к идее создания пластмассы из целлюлозы. Сложность здесь заключается в том, что, вследствие большого количества водородных связей между гидроксильными группами целлюлозы, она не обладает термопластичностью, и это затрудняет ее обработку. Гидроксильные группы можно превратить в эфирные, предотвратив, таким образом, образование водородных связей, однако при этом существенно снижается свойство биodeградируемости.

Плѐнки с повышенной прочностью, способные разлагаться микроорганизмами при захоронении в землю, получают из тройной композиции, включающей хитозан, микроцеллюлозное волокно и желатин.

На основе полимеров, полученных взаимодействием целлюлозы с эпоксидным соединением и ангидридами дикарбоновых кислот, формованием получают бутылки, одноразовую посуду, пленки для мульчирования. Такие полимеры полностью разлагаются в компосте за 4 недели.

В последние годы возрос интерес к крахмалу, как к одному из наиболее дешевых видов сырья, для организации промышленного производства биопластиков. Крахмал – полисахарид, накапливаемый в процессе жизнедеятельности растений в их клубнях, семенах, стеблях и листьях. Основными источниками для его промышленного производства являются картофель, пшеница, кукуруза, рис.

В чистом виде крахмал не является пленкообразующим веществом, поэтому его переработка на стандартном технологическом оборудовании (экструдерах, литьевых машинах и др.) возможна только совместно с пластификаторами. Пластифицирующее действие на

крахмал оказывают вода, глицерин и олигомерные полигликоли. Из крахмала, пластифицированного водой или другими гидроксилсодержащими веществами, методами компрессионного прессования и экструзии формуют термопластичные материалы одноразового или недолговременного применения. Существенным недостатком таких материалов является их нестойкость к действию воды. Избежать этого можно, заменив часть гидроксильных групп молекулы крахмала на эфирные или сложноэфирные группы. Химическая обработка позволяет создать дополнительные связи между различными частями полимера крахмала для того, чтобы увеличить его теплостойкость, устойчивость к воздействию кислот и срезающему усилию. Большое число исследований в этом направлении связано с использованием смесей крахмала с другими природными полимерами, такими, как пектины, целлюлоза и др., или с продуктами их химической модификации.

Экструзией смесей кукурузного крахмала, микрокристаллической целлюлозы и метилцеллюлозы с добавками пластификаторов (полиолов) или без них получены съедобные плёнки, предназначенные для защиты пищевых продуктов от потери массы (за счёт снижения скорости испарения влаги) и порчи. Способность съедобных плёнок удерживать (иммобилизовать) различные соединения позволяет обогащать продукты питания полезными веществами (минеральными солями, витаминами, комплексами микроэлементов и т.п.).

Методом инъекционного формования получены пластифицированные триацетилглицерином термопластичные плёнки из смеси картофельного или кукурузного крахмалов с диацетатом целлюлозы (ДАЦ). По своим механическим свойствам они близки к пленкам из полистирола, но способны к биodeградации. Процесс биоразложения композиционных плёнок начинается с крахмала и пластификатора, после чего начинается деструкция ДАЦ.

В качестве перспективных композиций предлагаются смеси ацильных производных крахмала с другим биоразлагаемым полимером — поли-3-гидроксibuтиратом.

На мировом рынке упаковки группа биоразлагаемых пластиков на основе природных полимеров представлена материалами Novon<sup>TM</sup>, Biopac<sup>TM</sup>, Bioceta<sup>TM</sup>, Bioflex<sup>TM</sup> (табл. 5.3).

Таблица 5.3

**Мировой рынок упаковки биоразлагаемых пластиков на основе природных полимеров**

Торговая марка	Фирма-изготовитель (страна)	Состава	Общая характеристика свойств и область применения
1	2	3	4
NovonTM NovonTM2020 NovonTM3001	Warmer Lambert C (США)	На основе крахмала, пластифицированного водой; часто содержит модифицированные производные полисахаридов.	По механическим свойствам занимает промежуточное положение между ПС и ПЭ. Плотность – 1,45 г/см <sup>3</sup> ; температура размягчения – 60 °С; температура переработки – 130÷210 °С. перерабатывается экструзией с раздувом, литьём под давлением, штамповкой и поливом. Полностью деградирует в присутствии влаги, как по аэробному, так и по анаэробному механизмам. Продукция: одноразовая посуда, коробки для яиц, косметические принадлежности, обёрточные плёнки для текстильных изделий и одежды, фармацевтические капсулы, подгузники для детей и др.
БиорасTM	Biologisch e Verpackun gs-systeme (ФРГ)	На основе пластифицированного промышленного крахмала (87-94%).	Формируется при 180 °С. Используется для упаковки хлебобулочных изделий, выпечки, круп, яиц, сухих продовольственных продуктов

Окончание таблицы 5.3

1	2	3	4
Bioceta <sup>TM</sup>	Tubize Plastics (Франция)	На основе ацетата целлюлозы с пластификаторами и др. добавками.	Плотность – 1,27 г/см <sup>3</sup> ; твёрдость по Роквеллу – 66; твёрдость по Шору – 30; индекс расплава – 4÷12 г/10 мин; теплостойкость под нагрузкой 0,46 МПа – 70 °С; предел прочности при растяжении – 40 МПа; удлинение при разрыве – 17÷20 %; модуль упругости при растяжении – 1400 МПа; предел прочности при изгибе – 40 МПа; модуль упругости при изгибе – 1000 МПа; ударная вязкость на образцах с надрезом 10 кДж/м. Разлагается на 50 % в течение 6-12 мес. В виде плёнки используется для упаковки батареек к бытовым электроприборам, радиоприёмникам и фонарям.
Bioflex <sup>TM</sup>	Biotec GmbH (Германия)	На основе крахмала и пластификаторов (спиртов, сахара, жиров, воска, алифатических полиэфиров.	Плёночный материал разлагается в компосте при температуре 30 °С за 56 дней с образованием продуктов, благоприятных для растений.

В 80–90-х годах были начаты работы по созданию привитых полимеров. Исследователи рассчитывали на то, что отличные механические свойства синтетического полимера могут быть привиты биоразлагаемому «партнеру».

### 5.3.2 Использование синтетических биоразлагаемых полимеров

При создании подобных синтетических полимеров наука идёт по пути анализа строения природных полимеров, способных принимать участие в процессах метаболизма. Было выяснено, что биоразлагаемые полимеры должны:

- иметь химические связи в цепи, аналогичные связям в природных полимерах;
- полимер должен быть гидрофильным;
- соотношение атомов C:O и C:N в цепи должно соответствовать значению 10:1;
- продукты разложения полимера должны быть подобными веществам, выделяемым из природных полимеров, не токсичными.

При выполнении всех этих условий синтезируемые полимеры должны обладать требуемым комплексом физико-механических свойств и быть пригодными для переработки методами современной технологии (экструзия, раздув, литье и др.).

Наиболее распространены синтетические полипептиды, сложные и простые полиэфиры, полиуретаны, строение которых соответствует требованию отношения атомных групп, имеющих в природных полимерах.

Синтетические полипептиды со звеном цепи  $\text{-HN-[CH(R)]}_n\text{CO-}$  имеют главным образом значение для научных исследований, позволяющих изучать свойства молекул, подобных белкам. Их значение для технологии пока ограничено, тем более что стоимость таких соединений очень высока.

Более распространены полиэфиры, как простые, так и сложные, общего состава:

$\text{-O-[CH(R)]}_n\text{O-}$  или  $\text{-O-[CH(R)-CH}_2\text{]}_n\text{C(O)-}$ ,  
где R = H или Alk.

Сложные полиэфиры  $\text{-O-CH(R)-(CH}_2\text{)}_n\text{-C(O)-}$  различного состава формально являются продуктами поликонденсации оксикислот. Широко применяемыми при этом являются производные  $\alpha$ -кислот ( $\text{HO-CH}_2\text{-C(O)OH}$  гликолевой кислоты (PGA);  $\text{HO-CH(CH}_3\text{)-C(O)OH}$  молочной кислоты (PLA));  $\beta$ -кислот ( $\text{HO-CH(R)-CH}_2\text{-C(O)OH}$  производные 3-гидроксимасляной кислоты, где R=H, или

3-гидроксивалериановой, где  $R=CH_3$ ;  $\gamma$ -кислот ( $HO-CH(R)-(CH_2)_2-C(O)OH$  производные 4-гидоксибутановой кислоты);  $\varepsilon$ -кислот ( $HO-(CH_2)_5-C(O)OH$   $\varepsilon$ -капроновой кислоты).

В таблице 5.4 приведены сравнительные свойства поли-3-гидроксibuтирата (ПГБ) в сравнении со свойствами полипропилена. Видно, что полиэфир во многом подобен по свойствам полипропилену, но при этом, в отличие от него, ПГБ является полностью биоразлагаемым полимером.

Таблица 5.4

**Сравнительные свойства поли-3-гидроксibuтирата  
и полипропилена**

Свойство	Поли-3-гидроксibuтират	Полипропилен
Мол. Масса	$3 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^6$
% кристалличности	80	70
$T_{пл}, ^\circ C$	175	165-170
$T_c, ^\circ C$	4	-10
Плотность, $кг/м^3$	1260	910
$\sigma_{разрыв}, МПа$	40	38
Сопротивление УФ-излучению	Хорошее	Плохое

Отметим, что все стереорегулярные полиэфиры – кристаллические вещества. Высокая кристалличность этих полимеров, часто называемых полиалканоатами, затрудняет их переработку. Чем выше  $T_{пл}$  полимера, тем ближе она к температуре термического разложения. Поэтому для снижения регулярности цепи применяют синтез совместных полимеров.

В последнее десятилетие широко стали использовать сополимеры  $\beta$ -оксикислот. Например, при смешении лактонов соответствующих оксикислот получают сополимеры поли-3-гидроксibuтирата (РНВ или РЗНВ) и поли-3-гидроксивалериата (РНВ или РЗНВ). Их состав обозначают по количеству использованных в синтезе мономеров (например, Р(НВ-НВ 88/12)). Соплимеры, полученные из смесей лактонов различного состава, аморфны или имеют низкую степень кристалличности, что соответствует общим закономерностям изменения структуры кристаллизующихся полимеров.

Рассмотрим примеры поведения таких полимеров при разложении после использования. В таблице 5.5 приведены данные оценки времени потери 10% массы полимера при биodeградации в водной среде. Образец помещали в фосфатный буфер при pH 7,4, температура опыта составляла 37 °C. Данные таблицы 5.5 наглядно демонстрируют влияние однородности состава, молекулярного веса полимеров на их склонность к биоразложению.

*Таблица 5.5*

**Потери массы полимеров при биоразложении**

<b>Полимер</b>	<b>Время, дни</b>
PGA - шовный материал Dexon	22,9 (10%)
PLLA(8%)-co-PGA(92%) - шовный материал Vicryl	18,8 (10%)
PHB (Mw 8 10 <sup>5</sup> )	104,2 (18%)*
PHBV (20% HV, Mw 3 10 <sup>5</sup> )	229,1 (4,7%)*
PHBV (12% HV, Mw 3,5 10 <sup>5</sup> )	229 (5,6%)*
*Реально достигнутая за указанное время степень разложения	

Материалы из полимеров молочной, гликолевой кислоты, β-алканоатов и их сополимеров используют в медицине для создания микрокапсул для регулируемого выведения лекарств, шовного материала. Очень ценное применение имеют имплантанты из полимеров α- и β-алканоатов, а также специальные устройства, изготовленные из них, которые применяют в ортопедии для соединения костей вместо использования металлических нитей, скоб, конструкционных устройств.

Полимолекулярные кислоты применяют часто в смесях с другими природными полимерами (крахмал, хитозан), а также с эфирами целлюлозы - ацетатом или смешанными эфирами.

Полиалканоаты, полученные смешением с другими мономерами нашли применение в упаковке как медицинского (блистеры для таблеток, капсулы для разовых доз лекарств), назначения, так и для получения упаковки для косметических товаров (бутылки, фасонная упаковка) и, наконец, для упаковки пищи (табл. 5.6).

Таблица 5.6

**Результаты исследования биоразложения пленок  
смесей полимеров**

<b>Смесь</b>	<b>Соотноше- ние компо- нентов (масс.ч)</b>	<b>Время потери 10% массы (дни)</b>	<b>Время потери 50% мас- сы (дни)</b>
PHB/EpSb*	9/1	9,1	41,1
PHB/EpSb	8/2	6,9	36,0
PHB/EpSb	5/5	1,7	6,0
P(HB-HV)*/EpSb	9/1	3,0	12,4
P(HB-HV)*/EpSb	8/2	1,6	4,4
P(HB-HV)*/EpSb	5/5	0,3	1,3
P(HB-HV)*/CAB**/EpSb	7/1/2	2,0	6,2
P(HB-HV)*/CAB/EpSb	5/3/2	3,2	11,8
P(HB-HV)*/CAB/EpSb	4/2/4	1,5	4,6
*Сополимер, содержащий 12% HV, EpSb- эпоксирированное масло соевых бобов, **CAB -ацетобутират целлюлозы			

### 5.3.3 Придание биоразлагаемости промышленным синтетическим полимерам

Проблема придания свойств биоразлагаемости хорошо освоенным многотоннажным промышленным полимерам (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, полиэтилентерефталат) занимает важное место в исследованиях.

Согласно прогнозам Pira International Ltd., традиционные биопластичные упаковки на основе крахмала, целлюлозы и полиэфира к 2020 г. будут постепенно вытесняться биополиэтиленом. Сегодня доля биодegradируемого ПЭ составляет менее 1%, к 2020 г. этот материал может занять четверть всего рынка биоупаковки.

Популярный способ сделать традиционные пластики биоразлагаемыми – создание композиций, содержащих, кроме высокомолекулярной основы, органические наполнители природного происхождения (крахмал, целлюлозу, амилозу, амилопектин, декстрин и др.), являющиеся питательной средой для микроорганизмов. Наиболее дешевым методом получения композиций «полимер – наполнитель» является прямое смешивание компонентов. В этом случае наполнитель



присутствует в пластике в виде конгломератов размером 10–100 мкм. Величина макрочастиц определяется энергией межфазного взаимодействия и сдвиговым напряжением в процессе экструзии.

Биоразлагаемые материалы с активным растительным наполнителем впервые появились в 70–80-е годы XX века на рынке упаковки в США, Италии, Германии. Это были композиции различных синтетических полимеров с крахмалом. По сравнению с термопластами на основе пластифицированного крахмала, они удачно сочетали технологичность и высокие эксплуатационные характеристики, присущие синтетическому компоненту, со способностью к биодеструкции, обусловленной наличием в их составе природного полимера (крахмала). Чаще всего крахмалом модифицировали полиэтилен.

Для получения термопластичных смесей «полимер – крахмал» полисахарид обычно пластифицировали глицерином и водой. Смешивание компонентов осуществлялось в экструдере при температуре 150 °С. Биоразложение композиционного материала, полученного по такой технологии, начиналось с поверхности пленки, обогащенной крахмалом. Для интенсификации биодеструкции в состав композиций вводили фотосенсибилизаторы или самоокисляющиеся добавки, вызывающие деструкцию полимерной цепи с образованием участков, достаточно малых для того, чтобы быть усвоенными микроорганизмами.

Однако обнаружилось, что биоразложению подвергается только крахмал, оставляя рыхлую полиэтиленовую матрицу. К тому же окружение из синтетического полимера делает молекулы крахмала менее доступными для разлагающих его факторов окружающей среды.

Напомним, что наполнитель скапливается в менее упорядоченных областях полимера. Кроме того, плотность упаковки макромолекул в граничных слоях системы «полимер-наполнитель» приблизительно вдвое меньше, чем в остальном объеме неупорядоченной фазы полимера. Поэтому при уничтожении наполнителя бактериями облегчается доступ микроорганизмов к менее стойкой по отношению к биодеструкции части полимера. Конечно, оставшийся рыхлый материал подвергается разложению в несколько раз быстрее «чистого» полиолефина, но серьезно уступает по биодеградируемости, например, полигидроксикарбонатам.

Среди коммерческих продуктов, изготовленных на основе композиций «полиэтилен – крахмал» следует назвать концентрат Polyclean<sup>TM</sup> (фирма «Archer Daniels Midland», США) для производства

биоразлагаемых пленок. Кроме крахмала (40 %), в его состав входит окисляющая добавка, действующая как катализатор биодеструкции крахмала не только на свету, но и в темноте. Фирма «St. Sawrence Starch» (США) предлагает концентрат Ecostarplus<sup>TM</sup>. Он содержит са-моокислитель и фотодеграндент (органометаллические соли), который синергически взаимодействует с биоразрушающим компонентом – крахмалом. Материал используется как добавка при изготовлении мешков под компост.

Крахмал плохо совместим с неполярным полиэтиленом, поэтому современные исследования по улучшению сродства природного и синтетического полимеров проводятся в направлении получения смесей крахмала с сополимерами этилена или другими, более полярными полимерами.

Наиболее часто в смесях с крахмалом используют сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВА) или продукты омыления ацетатных групп в этих сополимерах. Изучены также композиции крахмала с сополимером этилена и пропилена, полистиролом. Хорошо формуруются композиции крахмала с сополимером этилена, пропилена и малеинового ангидрида, а также с сополимером полистирола и малеинового ангидрида. Они обладают удовлетворительными механическими характеристиками и способны к биоразложению под действием спор грибов *Penicillium funiculogum*.

В отношении улучшения сродства с неполярными полимерами типа полиэтилена и полипропилена перспективными являются эфиры крахмала и высших жирных кислот. Причем эфирные группы с длинными алкильными радикалами не только увеличивают совместимость крахмала с неполярным синтетическим компонентом, но и действуют как внутренние пластификаторы. Однако скорость биодеградаций таких композитов по сравнению со смесями «полиэтилен – немодифицированный крахмал» меньше.

Известным крупнотоннажно выпускаемым синтетическим продуктом, содержащим в качестве активного биоразлагаемого наполнителя крахмал, является материал Mater-Bi<sup>TM</sup> (марки AT 05H, AF 05H, A 105H, AB 05H, AB 06H, AF 10H фирмы Novamont S.p.A (Италия). Композит получают на основе смеси крахмала с поликапролактоном или ЭВС. Разлагается в почве, как в аэробных, так и в анаэробных условиях без выделения вредных продуктов и твердых остатков за 60 суток. Этот материал способен также разлагаться в воде и компосте.

Для производства биоразлагаемых полимеров используют ещё один метод – получение сополимеров, на основе синтетических полимеров и природных, в молекулярные цепи которых входят легко разрушающиеся под действием микроорганизмов химические связи.

В частности, синтезирован полиуретан, содержащий низкомолекулярную целлюлозу или амилозу. Методами привитой сополимеризации изготовлены сополимеры полиуретана с крахмалом и целлюлозой, осуществлен синтез сополимера, состоящего из полиэтилакрилата и желатина. Однако до настоящего времени не решена проблема деструкции синтетического остатка, образующегося после полного разрушения природного полимера.

В США широкое распространение получили биоразлагаемые на открытом воздухе упаковки под общим названием TONE. Основой для их производства служит поликапролактан, который хорошо совмещается механическим способом со многими широко производимыми пластиками (ПЭ, ПП, ПВХ, ПС, ПК, ПЭТФ). Существенным достоинством этой группы материалов является их принадлежность к термопластам, достаточная доступность и низкая стоимость, легкость переработки различными методами, высокий уровень свойств и скорость разложения на открытом воздухе.

Тема разработки биodeградируемых полимеров широко разрабатывается в настоящее время.

### **Контрольные вопросы**

1. Что понимают под термином «биологический фактор», воздействие которого на объекты техники нарушает их работоспособное состояние?
2. Что следует понимать под термином «биodeградация» полимеров?
3. Назовите наиболее агрессивные по отношению к полимерным материалам микроорганизмы.
4. Назовите характерные черты биodeструкторов.
5. В чем различие между первичной и полной биodeградацией полимеров?
6. Перечислите этапы процесса развития микробиологического повреждения.
7. Опишите механизм действия ферментов.
8. Назовите характерные признаки биodeструкции полимеров.

9. Чем обусловлена устойчивость полимерных материалов к биодеструкции?
10. Назовите факторы, влияющие на биостойкость полимеров.
11. Укажите пути решения проблемы «полимерного мусора».
12. Назовите способы придания биоразлагаемости традиционным синтетическим пластикам.
13. Приведите примеры рационального использования процесса биодеградаций.

### **Литература**

1. Биологический энциклопедический словарь / гл. ред. М.С. Гиляров – 2-е изд., исправл. — М.: Сов. Энциклопедия, 1986.
2. Суворова, А.И. Учебно-методический комплекс дисциплины «Вторичная переработка полимеров и создание экологически чистых полимерных материалов» [Электронный ресурс] / А.И. Суворова, И.С. Тюкова; Федер. агентство по образованию, Урал. гос. ун-т им. А.М. Горького, ИОНЦ "Экология и природопользование" [и др.]. — Электрон. дан. (7,28 Мб). — Екатеринбург : [б. и.], 2008. 126с. Открытый доступ. <http://elar.urfu.ru/handle/10995/1575>
3. Семенов, С.А. Горение, деструкция и стабилизация полимеров. Биоповреждения материалов и изделий техники / С.А. Семенов, К.З. Гумаргалиева, Г.Е. Заиков.- 2008. 422 с.
4. Черп, О.М. Проблемы твердых бытовых отходов: комплексный подход/ О.М. Черп, В.Н.Винченко. М.: Эколайн, 1996.- 17 с.
5. Интернет-ресурс: <http://www.plastinfo.net/information/articles/print/276>
7. Журнал «Сырье и Упаковка». Интернет-ресурс: <http://cosmetic-industry.com/biorazlagaemye-polimery.html>
8. Журнал «Полимерные материалы». Биополимеры – настоящее и будущее [Интернет-ресурс: <http://www.polymerbranch.com/3988c7f88ebcb58c6ce932b957b6f332/9632de50197947c6b2680f0a21bf8f10/magazineclause.pdf>]
9. МСХА им. К.А. Тимирязева. [Интернет-ресурс: <http://www.activestudy.info/mexanizmy-povrezhdenij-polimerov>]

## Список использованных источников

### Введение

1. Волков, В.А. Выдающиеся химики мира / В.А. Волков, Е.В. Вонский, Г.И. Кузнецова. – М.: Высшая школа, 1991. – 656 с.
2. Заиков, Г.Е. Старение и стабилизация полимеров. Кому и зачем это надо? / Г.Е. Заиков // Исторический аспект химическая физика и мезоскопия – 2008. – Т. 10. – № 1. – С. 118-122.
3. Заиков, Г.Е. Старение, стабилизация и горение полимеров и композитов. О приоритетах в исследованиях / Г.Е. Заиков // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2010. – Т.53. – Вып. 12. – С. 143-145.
4. Заиков, Г.Е. Николай Маркович Эмануэль. К 95-летию со дня рождения / Г.Е. Заиков // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2010. – Т.53. – Вып.11. – С. 126-130.
5. Заиков, Г.Е. Горение, старение и стабилизация полимеров, полимерных смесей и композитов / Г.Е. Заиков // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2011. – Т.54. – Вып.1. – С. 110-112.
6. Заиков, Г.Е. Горение, старение и стабилизация полимеров, полимерных смесей и композитов. Общие соображения / Г.Е. Заиков // Пластические массы. – 2010. – № 8. – С. 62-64.
7. Заиков, Г.Е. Горение, старение и стабилизация полимеров, полимерных смесей и композитов. Часть 1. Общие соображения / Г.Е. Заиков // Каучук и резина. – 2011. – № 2. – С. 36-38.
8. Заиков, Г.Е. Горение, старение и стабилизация полимеров, полимерных смесей и композитов. Часть 2. О приоритетах в исследованиях / Г.Е. Заиков // Каучук и резина. – 2011. – № 2. – С. 38-40.
9. Заиков, Г.Е. Старение и стабилизация полимеров (кому и зачем это надо? Исторический аспект) / Г.Е. Заиков // Каучук и резина. – 2008. – № 4. – С. 10-13.
10. Стоянов, О.В. Профессор Геннадий Ефремович Заиков. Шестьдесят лет в науке / О.В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 24. – С. 9-12.
11. Федтке, М. Химические реакции полимеров: пер. с нем. / М. Федтке. – М.: Химия, 1990. – 152 с.

## Глава 1

1. Архиреев, В.П. Старение и стабилизация полимеров: учебное пособие / В.П. Архиреев. – Казань: КГТУ, 2002. – 86 с.
2. Денисов, Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров / Е.Т. Денисов. – Л.: Химия, 1990. – 326 с.
3. Киреев, В.В. Высокомолекулярные соединения / В.В. Киреев. – М.: Высшая школа, 1992. – 512 с.
4. Кулезнёв, В.Н. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнёв, В.А. Шершнёв. – М.: Высшая школа, 1988. – 312 с.
5. Куренков, В.Ф. Химия высокомолекулярных соединений: конспект лекций / В.Ф. Куренков. – Казань: Бутлеровские сообщения, 2004. – 146 с.
6. Минскер, К.С. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида / К.С. Минскер, С.В. Колесов, Г.Е. Заиков. – М.: Химия, 1982. – 272с.
7. Платэ, Н.А. Макромолекулярные реакции / Н.А. Платэ, А.Д. Литманович, С.А. Ноа. – М.: Химия, 1977. – 255 с.
8. Практикум по химии и физике полимеров / под ред. В.Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1995. – 256 с.
9. Хитрин, А.К. Простая теория деструкции полимерных сеток / А.К. Хитрин // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1991. – Т.33. – №12. – С. 2562-2567.
10. <http://www.polymer.ru/>

## Глава 2

1. Егорова, Е.И. Основы технологии полистирольных пластиков // Е.И. Егорова, В.Б. Коптенармузов. – Санкт-Петербург: Химиздат, 2005. – 273 с.
2. Денисов, Е.Т. Ингибирование цепных реакций // Е.Т. Денисов, В.В. Азатян. – Черноголовка, 1997. – 268 с.
3. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / под ред. Г.Е. Заикова. – Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2008. – 21 с.
4. Казакова, А.С. Старение полидиенов в присутствии стабилизирующих добавок и их смесей: дис. ... канд. техн. наук / А.С. Казакова. – Воронеж, 2011. – 145 с.
5. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров: учебник / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершенев. – М.: КолосС, 2007. – 367 с.

6. Технические свойства полимерных материалов: учебно-справочное пособие / Под ред. В.К. Крыжановского. – СПб: Профессия, 2007. – 235 с.

7. Швейцер, Ф.А. Коррозия пластмасс и резин / Ф.А. Швейцер; пер. с англ. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. - СПб: Научные основы и технологии, 2010. – 630 с.

8. Эмануэль, Н.М. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров / Н.М. Эмануэль, А.Л. Бучаченко. – М.: Наука, 1988. – 368с.

### **Глава 3**

1. Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович. – Казань: КГТУ, 2002. – 605 с.

2. Архиреев, В.П. Старение и стабилизация полимеров: учебное пособие / В.П. Архиреев. – Казань: КГТУ, 2002. – 86с.

3. Барамбойм, Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений / Н.К. Барамбойм. – М.: Химия, 1978. – 384 с.

4. Бартенёв, Г.М. Физика полимеров / Г.М. Бартенёв, С.Я. Френкель.- СПб.: Химия, 2002.- 432с.

5. Вайнштен, Ю.И. Коррозия пластических материалов и резин.– М.: Химия. 1964.- 248с.

6. Воробьева, Г.Я. Химическая стойкость полимерных материалов / Г.Я. Воробьева. – М.: Химия. – 1981. – 295с.

7. Догадкин, Б.А. Химия эластомеров / Б.А. Догадкин.– М.: Химия. 1972.- 390 с.

8. Заиков, Г.Е. Старение и стабилизация полимеров / Г.Е. Заиков // Успехи химии. – 1991. – Т. 60. – Вып. 10. – С. 2220-2249.

9. Заиков, Г.Е. Почему стареют полимеры / Г.Е. Заиков // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – № 12. – С. 48-55.

10. Зархин, Л.С. Механодеструкция полимеров. Метод молекулярной динамики / Л.С. Зархин [и др.] // Успехи химии. – 1989. – Т. LVIII.- Вып. 4. – С. 644-663.

11. Зуев, Ю.С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред / Ю.С. Зуев. – М.: Химия, 1972. – 229 с.

12. Кардашев, Г.А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии – М.: Химия. 1990. – 208 с.

13. Кауш, Г.Н. Разрушение полимеров / Кауш, Г.Н. – М.: Мир, 1981. – 440 с.

14. Кириллова, Э.И. Старение и стабилизация термопластов / Э.И. Кириллова, Э.С. Шульгина. – Л.: Химия, 1988. – 237 с.
15. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнев. – М.: Высшая школа, 1988. – 312 с.
16. Ла Мантиа, Ф. Вторичная переработка полимеров / Ф. Ла Мантиа. – СПб: Профессия, 2006. – 400 с.
17. Мадорский, С. Термическое разложение органических полимеров. Пер. с англ. под ред. С.Р. Рафикова. – М.: Мир, 1967. – 328 с.
18. Рэнби, Б. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров / Б. Рэнби, Я. Рабек. – М.: Мир, 1978. – 675 с.
19. Суковатая, И.Е. Фотобиофизика. Версия 1.0 [Электронный ресурс]: электрон. учеб. пособие / И.Е. Суковатая, В.А. Кратасюк, В.В. Межевикин, И.В. Сви́дерская, Е.Н. Есимбекова, Е.В. Немцева – Красноярск: ИПК СФУ, 2008. 438 с. [http://files.lib.sfu-kras.ru/ebibl/umkd/141/u\\_course.pdf](http://files.lib.sfu-kras.ru/ebibl/umkd/141/u_course.pdf)
20. Смирнова А.И., Осовская И.И. Функциональные материалы в производстве пластмасс: Антиоксиданты: учебное пособие/СПбГТУРП -СПб, 2015. -31 с. [Электронный ресурс: <http://nizrp.narod.ru/metod/kaffizikollchem/4.pdf>]
21. Лаборатория ПИЛОТ. Книги для умных и любознательных [электронный ресурс. Издательство «Лаборатория знаний»] [http://files.pilotlz.ru/dvd/nano/disk/!n\\_world/dop\\_mat/kons\\_01/02.pdf](http://files.pilotlz.ru/dvd/nano/disk/!n_world/dop_mat/kons_01/02.pdf)
22. Сайт <http://micro.magnet.fsu.edu>: Molecular Expression. Оптическая микроскопия [электронный ресурс: <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/techniques/fluorescence/fluorescenceintro.html>]
23. Цвайфель, Х. Добавки к полимерам: справочник / Х. Цвайфель, Р.Д. Маер, М. Шиллер. – СПб.: Профессия, 2010. – 1144 с.
24. Шляпинтох, В.Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров / В.Я. Шляпинтох. – М.: Химия, 1979. – 344 с.
25. Эммануэль, Н.М. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров / Н.М. Эмануэль, А.Л. Бучаченко. – М.: Наука, 1988. – 368 с.

## Глава 4

1. Берлин, А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести / А.А. Берлин // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – №9. – С. 58-63.



2. Ворбьева, Г.Я. Химическая стойкость полимерных материалов / Г.Я. Воробьева. – М.: Химия, 1981. – 295с.
3. Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Дж. Скотт. – М.: Мир, 1988. – 446с.
4. Григорьев, Е.И. Озон и его применение в химии и технологии синтетического каучука: методическое указание к лабораторным работам / Е.И. Григорьев, В.В. Береснев. – Казань: КГТУ, 1996. – 34с.
5. Горение, деструкция и стабилизация полимеров. / Под ред. Г.Е. Заикова. – Санкт-Петербург: НОТ, 2008. – С. 1-71.
6. Денисов, Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций: Учеб. пособие для химических специальностей ун-тов. – М.: Высш. школа, 1978.— 367 с.
7. Догадкин, Б.А. Химия эластомеров / Б.А. Догадкин, Л.А. Донцов, В.А. Шершнев. – М.: Химия, 1981. – 376 с.
8. Заиков, Г.Е. Старение и стабилизация полимеров / Г.Е. Заиков // Успехи химии. – 1991. – Т. 60. – Вып. 10. – С. 2220-2249.
9. Зуев, Ю.С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред / Ю.С.Зуев. – М.: Химия, 1972. – 229 с.
10. Карасёва, С.Я. Химические реакции полимеров: учебное пособие / С.Я. Карасёва, В.С. Саркисова, Ю.А. Дружинина. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – 125 с. Интернет-ресурс: [http://tonhs.samgtu.ru/sites/tonhs.samgtu.ru/files/himicheskie\\_reakcii\\_polimerov.pdf](http://tonhs.samgtu.ru/sites/tonhs.samgtu.ru/files/himicheskie_reakcii_polimerov.pdf)
11. Кириллова, Э.И. Старение и стабилизация термопластов / Э.И. Кириллова, Э.С. Шульгина. – Л.: Химия, 1988. – 240с.
12. Кодолов, В.И. Замедлители горения полимерных материалов / В.И.Кодолов. – М.: Химия, 1980. – 269 с.
13. Копылов, В.В. Полимерные материалы с пониженной горючестью / В.В. Копылов, С.Н. Новиков, Л.А. Оксентьевич, Е.Л. Гефтер, С.Х. Короткевич, Р.П. Рило. – М.: Химия, 1986. – 222 с.
14. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнев. – М.: КолосС, 2007. – 367 с.
15. Кулезнёв, В.Н. Химия и физика полимеров: учеб. для хим.технол. вузов.- М.: Высш. шк., 1988.- 321с.
16. Ла Мантиа, Ф. Вторичная переработка полимеров /Ф. Ла Мантиа. – СПб: Профессия, 2006. – 400 с.
17. Лунин, В.В. Физическая химия озона / В.В. Лунин, М.П. Попович, С.Н. Ткаченко. – М.: МГУ, 1998. – 480 с.

18. Пактер, М.К. Фотоокислительное старение полиамида / М.К. Пактер, А.И. Середа, В.И. Братчун, В.Л. Беспалов, Л.А. Горбанова. // Современное промышленное и гражданское строительство. – 2009. – Т. 5. – №1. – С. 43-52.

19. Пиотровский, К.Б. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизаторов / К.Б. Пиотровский, З.Н. Тарасов. – М.: Химия, 1980. – 264 с.

20. Разумовский, С.Д. Кинетика и механизм реакции озона с двойными связями / С.Д. Разумовский, Г.Е. Заиков // Успехи химии. – 1980. – Т. XLIX. – Вып. 12. – С. 2344-2375.

21. Разумовский, С.Д. Озон и его реакции с органическими соединениями / С.Д. Разумовский, Г.Е. Заиков. – М.: Наука, 1974. – 322 с.

22. Смирнова, А.И. Функциональные материалы в производстве пластмасс: антиоксиданты: учебное пособие / А.И. Смирнова, И.И. Оссовская. – СПб.: СПбГТУРП, 2015. – 31 с. [Интернет ресурсы: <http://nizrp.narod.ru/metod/kaffizikollchem/4.pdf>]

23. Технология полимерных материалов: учебное пособие / А.Ф. Николаев, В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов. – СПб.: Профессия, 2008. – 544 с.

24. Тугов, А.А. Химия и физика полимеров / А.А. Тугов, Г.И. Кострыкина. – М.: Химия, 1989. – 432 с.

25. Филиппов, Ю.В. Озонный щит земли / Ю.В. Филиппов, В.А. Вобликова. – М.: Знание, 1980. – 64с.

26. Франческо, Л.М. Вторичная переработка пластмасс. – СПб.: Профессия, 2007. – 400 с.

27. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца // М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т.1. – С. 1164-1171.

28. Цвайфель, Х. Добавки к полимерам: справочник / Х. Цвайфель, Р.Д. Маер, М. Шиллер. – СПб.: Профессия, 2010. – 1144 с.

29. Шляпников, Ю.А. Антиокислительная стабилизация полимеров / Ю.А. Шляпников, С.Г. Кирюгакин, А.П. Марьин. – М.: Химия, 1986. – 256 с.

30. Эммануэль, Н.М. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров / Н.М. Эмануэль, А.Л. Бучаченко. – М.: Наука, 1988. – 368 с.

## Глава 5

1. Биологический энциклопедический словарь. Гл. ред. М.С. Гиляров — 2-е изд., исправл. — М.: Сов. Энциклопедия, 1986.

2. Семенов, С.А. Горение, деструкция и стабилизация полимеров. Биоповреждения материалов и изделий техники / С.А. Семенов, К.З. Гумаргалиева, Г.Е. Заиков.- 2008. 422 с.

3. Суворова, А.И. Учебно-методический комплекс дисциплины "Вторичная переработка полимеров и создание экологически чистых полимерных материалов" / А. И. Суворова, И. С. Тюкова ; Федер. агентство по образованию, Урал. гос. ун-т им. А. М. Горького, ИОНЦ "Экология и природопользование" [и др.]. — Электрон. дан. (7,28 Мб). — Екатеринбург: [б. и.], 2008. 126с. [Электронный ресурс: <http://elar.urfu.ru/handle/10995/1575>]

4. Интернет-ресурс: <http://www.plastinfo.net/information/articles/print/276>

5. Журнал «Сырье и Упаковка». [Интернет-ресурс: <http://cosmetic-industry.com/biorazlagaemye-polimery.html>]

6. Журнал «Полимерные материалы». Биополимеры – настоящее и будущее [Интернет-ресурс: <http://www.polymerbranch.com/3988c7f88ebcb58c6ce932b957b6f332/9632de50197947c6b2680f0a21bf8f10/magazineclause.pdf>]

7. МСХА им. К.А. Тимирязева. [Интернет-ресурс: <http://www.activestudy.info/mexanizmu-povrezhdenij-polimerov>]

8. Черп, О.М. Проблемы твердых бытовых отходов: комплексный подход/ О.М. Черп, В.Н.Винченко. М.: Эколайн – Ecologia, 1996.- 17с.

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

*Елена Николаевна Черезова  
Наталья Александровна Мукменева  
Гульнара Наиловна Нугуманова*

СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОКРУЖАЮЩЕЙ  
СРЕДЫ И СПОСОБЫ СТАБИЛИЗАЦИИ  
ИХ СВОЙСТВ

Часть 1

СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОКРУЖАЮЩЕЙ  
СРЕДЫ

*Ответственный за выпуск Ф. Б. Балабанова*

Подписано в печать 30.12.2016

Формат 60×84 1/16

Бумага офсетная

Печать ризографическая

10,46 усл. печ. л.

11,25 уч.-изд. л.

Тираж 100 экз.

Заказ

«С» 347

Издательство Казанского национального исследовательского  
технологического университета

Отпечатано в офсетной лаборатории Казанского национального  
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68