

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

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

Часть 2

**ПРИНЦИПЫ ЗАЩИТЫ ПОЛИМЕРОВ
ОТ СТАРЕНИЯ**

Учебное пособие



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

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

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

Часть 2
***ПРИНЦИПЫ ЗАЩИТЫ ПОЛИМЕРОВ
ОТ СТАРЕНИЯ***

Учебное пособие

Казань
Издательство КНИТУ
2017

УДК 541.64:66 (076.5)
ББК Г 712.724я7
Ч-46

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

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

Черезова Е. Н.

Ч-46 Старение полимеров и полимерных материалов под действием окружающей среды и способы стабилизации их свойств : учебное пособие : в 2 ч. Ч. 2. Принципы защиты полимеров от старения / Е. Н. Черезова, Н. А. Мукменева, Г. Н. Нугуманова; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2017. – 228 с.

ISBN 978-5-7882-2102-1
ISBN 978-5-7882-2104-5 (ч. 2)

Во второй части учебного пособия обобщены основные данные о возможностях и принципах стабилизации свойств. Рассмотрены особенности реакций ингибирования процессов старения, происходящих под влиянием различных видов излучения, нагревания, окисления, горения 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.

**УДК 541.64:66 (076.5)
ББК Г 712.724я7**

ISBN 978-5-7882-2104-5 (ч. 2)
ISBN 978-5-7882-2102-1

© Е. Н. Черезова, Н. А. Мукменева,
Г. Н. Нугуманова, 2017
© Казанский национальный
исследовательский технологический
университет, 2017

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1 НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ СТАРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ.....	8
1.1 Механизм термического старения в отсутствие кисло- рода.....	10
1.2 Механизм окислительного старения полимеров.....	11
1.3 Механизм старения полимеров при действии УФ- света.....	12
1.4 Механизм старения полимеров при действии ионизи- рующих излучений.....	15
1.5 Механизм старения полимеров при механических воз- действиях.....	16
1.6 Механизм старения полимеров под действием фермен- тов.....	17
1.7 Механизм озонного старения полимеров.....	18
1.8 Механизм горения полимеров.....	20
Литература.....	21
2 ПРИНЦИПЫ ЗАЩИТЫ ПОЛИМЕРОВ ОТ ТЕРМИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ.....	22
2.1 Термостабилизаторы: классификация и примеры ис- пользования.....	23
2.1.1 Акцепторы алкильных радикалов.....	24
2.1.2 Акцепторы низкомолекулярных продуктов деструкции.....	27
2.1.3 Термостабилизаторы для поливинилхлорида.....	28
2.2 Структурная модификация полимера.....	34
2.2.1 Фторкаучуки.....	34
2.2.2 Структурная модификация термореактивных полимеров.....	36
Контрольные вопросы.....	38
Литература.....	39
3 ПРИНЦИПЫ ЗАЩИТЫ ПОЛИМЕРОВ ОТ ОКИСЛЕНИЯ.....	40
3.1 Общий механизм ингибирования (термо)окислительной деструкции основной цепи карбоцепных полимеров. Типы антиоксидантов.....	41
3.1.1 Доноры водорода.....	44

3.1.2 Разрушители гидропероксидов.....	49
3.1.3 Дезактиваторы металлов.....	55
3.1.4 Многофункциональные антиоксиданты.....	56
3.1.5 Смеси антиоксидантов.....	56
3.2 Синергизм антиокислительного действия стабилизаторов.....	56
3.3 Дополнительные критерии классификации антиоксидантов.....	62
3.4 Факторы, определяющие антиокислительную активность стабилизаторов.....	64
Контрольные вопросы.....	65
Литература.....	66
4 ПРИНЦИПЫ ЗАЩИТЫ ПОЛИМЕРОВ ОТ ОЗОННОГО СТАРЕНИЯ.....	67
4.1 Классификация антиозонантов.....	67
4.2 Химически активные антиозонанты.....	68
4.3 Инертные антиозонанты.....	71
Контрольные вопросы	73
Литература	73
5 ПРИНЦИПЫ ЗАЩИТЫ ПОЛИМЕРОВ ОТ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ	74
5.1 Пути снижения горючести	74
5.2 Антипирены: классификация и механизм их действия ..	77
5.2.1 Галогенсодержащие антипирены	82
5.2.2 Фосфорсодержащие антипирены	92
5.2.3 Фосфорсодержащие антипирены, содержащие атомы галогена	100
5.2.4 Фосфорсодержащие антипирены, содержащие атомы азота	102
5.2.5 Гидроксиды металлов	105
5.2.6 Снижение горючести с помощью азотсодержащих соединений	108
5.2.7 Антипирены других классов	110
5.3 Химическое модифицирование полимеров	112
5.3.1 Хлорирование	113
5.3.2 Сульфохлорирование	113
5.3.3 Фосфорилирование	114
Контрольные вопросы	115
Литература	115

6 ПРИНЦИПЫ ЗАЩИТЫ ПОЛИМЕРОВ ОТ ФОТОДЕСТРУКЦИИ.....	117
6.1 Добавки, отражающие свет (экранирующие добавки)...	118
6.2 УФ-абсорберы.....	121
6.3 Квенчинг (тушение возбуждённых состояний).....	130
6.4 Акцепторы свободных радикалов.....	132
6.4.1 Акцепторы алкильных радикалов.....	133
6.4.2 Акцепторы пероксидных радикалов.....	140
6.5 Требования к светостабилизаторам.....	142
6.6 Синергические смеси светостабилизаторов для полимеров.....	144
Контрольные вопросы.....	157
Литература.....	162
7 ПРИНЦИПЫ ЗАЩИТЫ ПОЛИМЕРОВ ОТ БИОДЕГРАДАЦИИ.....	163
7.1 Виды воздействия микроорганизмов на полимерные материалы.....	163
7.2 Методы защиты материалов от биоповреждений.....	165
Контрольные вопросы.....	172
Литература.....	173
8 МЕТОДЫ ВВЕДЕНИЯ СТАБИЛИЗАТОРОВ.....	174
Контрольные вопросы.....	176
Литература.....	176
Приложение 1. ГОСТ 9.710-84 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Старение полимерных материалов. Термины и определения	177
Приложение 2. Методы испытаний, определение свойств полимеров	188
Российские ученые, внесшие вклад в развитие вопросов стабилизации полимеров и полимерных материалов.....	191

ВВЕДЕНИЕ

*«Каждый желает жить
дольше, но никто не желает
быть стариком».*

Джонатан Свифт

На сегодняшний день по объему производства и потребления промышленность полимерных материалов достигла огромных масштабов, при которых продление срока жизни полимерных материалов эквивалентно увеличению их производства (экономический фактор). Следует отметить, что из-за неизбежного сокращения сырьевых ресурсов значение стабилизации полимерных материалов возрастает с каждым годом.

Важной задачей стабилизации является прогнозирование срока службы полимеров. Неправильное определение времени эксплуатации полимерных материалов может привести к неожиданному преждевременному выходу из строя деталей из полимеров и, как следствие, к аварии сложных технических устройств, что недопустимо (технологический фактор). Заниженные сроки службы полимеров и изделий из них приводят к недоиспользованию полимеров при эксплуатации, что экономически невыгодно.

Особой областью стабилизации полимеров является разработка путей повышения огнестойкости полимеров, в частности, с использованием соответствующих добавок – антипиренов (фактор безопасной среды).

В настоящее время прорисовывается еще один важный аспект проблемы деструкции и стабилизации полимеров, в соответствии с которым встают вопросы экологии и защиты окружающей среды (экологический фактор). С позиций защиты окружающей среды становятся актуальными и проблемы вторичного использования отслуживших свой срок полимеров, уменьшение количества сжигаемых полимерных отходов.

Перспективным является направление по созданию полимеров со строго определенным «временем жизни». Эти полимеры должны эксплуатироваться, пока они нужны, но исчезать (разлагаться), после того, как становятся ненужными.

Таким образом, многообразие задач стабилизации свойств полимерных изделий делает эту проблему разноплановой. Решение про-

блемы должно основываться на знании научных основ стабилизации, базирующихся на знании механизмов деструкции полимеров и кинетических закономерностей.

В технологических процессах переработки полимеров и при эксплуатации изделий из них высокомолекулярные соединения подвергаются, как правило, одновременно механическому, тепловому, световому и другим видам воздействия.

Принципиально стабилизацию свойств полимеров можно осуществить несколькими способами: введением специальных добавок – стабилизаторов и путём модификации физическими и химическими методами. Классическим (общепринятым) является первый подход.

В настоящее время накоплен большой материал по механизму старения полимеров, разработаны эффективные меры комплексной защиты от всех видов разрушения. При оценке эффективности противостарителей учитывают не только их активность в химических реакциях, но и способность совмещаться с полимерами, доступность, дешевизну и токсические свойства. Понятно, что надёжность защиты от старения и продолжительность срока эксплуатации будут обеспечены равномерным распределением и совместимостью всех стабилизаторов в массе этого полимера.

В данном издании будут рассмотрены возможности стабилизации под действием тепла, кислорода, света, различных видов излучения, механических воздействий, биодеструктантов.

1 НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ СТАРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Старение полимеров представляет собой совокупность необратимых изменений, происходящих в цепи полимера, приводящих к потере эксплуатационных свойств полимерного изделия.

Процессы, протекающие при старении полимеров, определяются в основном их структурой и устойчивостью связей, образующих основную цепь, а также видом боковых групп макромолекул.

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.

Основной *причиной, вызывающей старение полимеров*, является *реакционноспособность молекулярной цепи*. Скорость, с которой развиваются реакции старения, и их направление определяются молекулярным строением и надмолекулярной структурой полимера¹. Значительное влияние на химические свойства полимеров оказывают длина, стереоизомерия цепей, типы укладки макромолекул, их кристаллизация.

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.). Непредельные связи, присутствующие в составе цепи в макромолекулах многих полимеров, являются причиной их высокой реакционной способности.

Полимер 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 распре-

¹ Надмолекулярная структура (морфология) определяется способом укладки (упаковки) цепей в пространственно выделяемых элементах в твердом (блочном) полимере, размерами, формой и взаимным расположением этих элементов.

деление реагентов и добавок в полимерной системе. Низкомолекулярные вещества (кислород, продукты окисления, стабилизаторы, пластификаторы и др.) сосредотачиваются преимущественно в аморфных и дефектных областях. Там же локализуются наиболее реакционно-способные элементы макромолекул (окисленные группы, ненасыщенные связи и т.д.). Во-вторых, структурная микронеоднородность приводит к широкому распределению в полимере областей с различными частотами молекулярных движений. Следствием этого является широкий набор кинетических констант и энергий активации для элементарных реакций. Все это обуславливает большую подверженность аморфных полимеров старению.

Старение полимерных материалов при их эксплуатации и хранении в атмосферных условиях чаще связано с радикальными реакциями. Ионные процессы обычно имеют место при деструкции в агрессивных средах, и, по-видимому, в случае высокополярных групп в макромолекулах. В кислотных и щелочных средах при этом активными центрами являются ионы гидроксония H_3O^+ и гидроксила 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.

Химические превращения полимеров условно подразделяют на следующие основные типы:

- 1) Реакции в боковых или основных макроцепях, не затрагивающие их длину и называемые полимераналогичными реакциями.
- 2) Реакции деструкции, приводящие к разрыву макромолекул под действием нагрева, облучения, химических агентов, механических нагрузок и т.д.
- 3) Реакции сшивания макромолекул друг с другом с образованием разветвленной или пространственной структуры трехмерного полимера.
- 4) Реакции внутримолекулярной рекомбинации, характеризующиеся сохранением длины цепей, но с изменением состава и/или структуры самого полимера.

В целом реакции в полимерах идут заметно медленнее аналогичных процессов в низкомолекулярных соединениях, даже если полимер находится с реагирующим компонентом в гомогенном состоянии. В гетерогенных системах скорость химической реакции зачастую определяется скоростью подвода к полимеру исходных веществ и от-

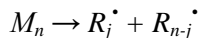
вода продуктов реакции. Общепринято считать, что химические реакции в полимерах протекают не до конца. Связывают это со стерическими препятствиями, малой подвижностью сегментов и лимитирующей стадией диффузии реагирующих компонентов.

Еще раз обратим внимание на механизмы старения полимеров, индуцированные физическими и химическими агентами.

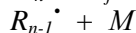
1.1 Механизм термического старения в отсутствие кислорода

Под действием тепла в вакууме или инертной среде в макромолекулах полимеров происходит разрыв основной цепи или отщепление боковых групп. Установлено, что термодеструкция происходит как цепной радикальный неразветвленный процесс, в котором стадией инициирования является распад макромолекул с образованием радикалов. Следующая схема иллюстрирует реакции, проходящие при термодеструкции:

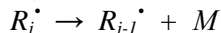
Инициирование по закону случая



Инициирование на концевых группах



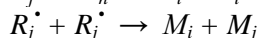
Развитие цепи



Передача цепи



Обрыв цепи



Термодеструкция определяется прочностью химических связей в макромолекулах и облегчается действием на полимеры света, кислорода, присутствием в них различных примесей. Разрыв химической связи наступает тогда, когда на ней локализуется тепловая энергия в количестве, превосходящем ее прочность, и в условиях, способствующих протеканию свободнорадикальных процессов: невысоком клеточном эффекте² и малом межмолекулярном взаимодействии, не затрудняющем перемещение сегментов макромолекул, а значит, свободной валентности.

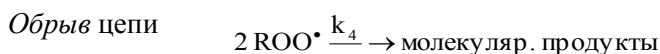
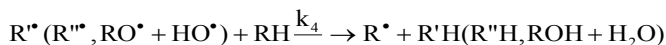
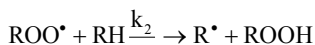
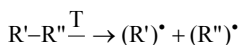
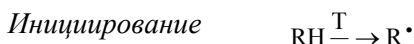
О термостойкости полимеров можно судить по величинам энергии диссоциации связей в макромолекуле.

² Эффект клетки состоит в первичной рекомбинации образующихся макрорадикалов из-за их пространственной неразделённости, что уменьшает выход свободнорадикальных продуктов в объем полимера.

1.2 Механизм окислительного старения полимеров

Реакции окислительного старения полимеров начинаются при значительно более низких температурах, чем реакции чисто термического гомолитического распада. В присутствии кислорода имеют место три типа реакций окисления полимеров: отдельно протекающие молекулярные реакции; по цепному механизму; реакции продуктов термического распада полимера.

Все три типа реакций наблюдаются у различных полимеров, однако наиболее часто реализуется процесс окисления по цепному механизму. Этот механизм в настоящее время рассматривается как автоокисление или радикальный цепной процесс с вырожденным разветвлением. Автоокислительные процессы полимеров обычно представляются в виде следующих элементарных реакций:



В полукристаллических (кристаллизующихся) полимерах, в частности полиолефинах, разложение в условиях термоокислительного старения является гетерогенным процессом. Морфология полимера

влияет на растворимость и диффузию кислорода, которая протекает главным образом в аморфных областях полиолефинов. Поскольку механические свойства таких полимеров в большой степени определяются переплетением связывающих молекул, то окислительная деструкция на данных участках быстро приводит к потере прочности.

Выяснены некоторые общие для полимеров закономерности их термоокислительного старения:

1) По мере возрастания скорости старения, степени окисления и ухудшения свойств, наиболее часто используемые на практике полимеры по составу главной цепи молекулы можно расположить в следующий ряд полисилоксаны < фтор-хлорсодержащие < гетероцепные углеродсодержащие < тиоколы < карбоцепные предельные < карбоцепные непредельные.

2) Электроннодонорные заместители - боковые группы (CH_3 , CH_3O) способствуют окислению, а электроноакцепторные (Cl , CN и др. группы) замедляют его.

3) Связь $\text{C}-\text{C}$ между отдельными мономерными звеньями (содержащими непредельную связь) является диаллильной и вследствие сопряжения ослаблена, что делает более вероятным распад макромолекул по межмономерным связям.

4) Повышенную активность к кислороду и другим реагентам имеют метиленовые группы ($-\text{CH}_2-$) 1,2-бутадиеновых и 3,4-изопреновых каучуков, находящиеся в α -положении к двойной связи. Отщепление водорода в метиленовых или метильных группах может быть объяснено тем, что эффект сопряжения с двойной связью уменьшает энергию связи $\text{C}-\text{H}$.

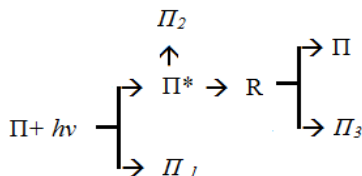
5) При окислении могут преобладать как акты распада, так и сшивания макромолекул.

1.3 Механизм старения полимеров при действии УФ-света

Старение полимеров под действием света получило название фотодеструкции. Наиболее активное воздействие на полимеры оказывают УФ-лучи.

Условно фотохимический процесс может быть представлен в виде ряда элементарных актов, во время которых происходит рассея-

ние энергии кванта света, поглощенного веществом (Π) и последующее образование продуктов фотохимической реакции:



Сначала образуется электронно-возбужденная молекула Π^* , из неё может формироваться лабильная частица R (комплекс, ион, радикал, изомер и т.п.), которая либо приводит к образованию продуктов реакции (Π_3), либо регенерирует исходную молекулу Π . 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 Π_1). Так распадаются пероксиды и некоторые азосоединения, так происходит ионизация молекул под действием коротковолнового света.

Фотохимическую реакцию могут вести электронно-возбужденные молекулы Π^* , обладающие высокой реакционной способностью (образование Π_2).

Наиболее важные процессы, которые происходят в электронно-возбужденных состояниях молекулы представлены на схеме:

<i>Возбуждение</i>	$S_0 + h\nu \rightarrow S_1$
<i>Флюоресценция (или флуоресценция)</i>	$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu' \ (v' < v)$
<i>Внутренняя конверсия</i>	$S_1 \rightarrow S_0 + \text{тепло}$ $S_2 \rightarrow S_1 + \text{тепло}$ $T_2 \rightarrow T_1 + \text{тепло}$
<i>Интеркомбинационная конверсия</i>	$S_1 \rightarrow T_1 + \text{тепло}$
<i>Фосфоресценция³</i>	$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu'' \ (v'' < v)$

³ Фосфоресценция – переход формально запрещен, поэтому константа скорости очень мала, а время жизни возбужденного состояния может достигать нескольких секунд. Вероятность фосфоресценции повышается при повышении температуры.

Обозначения энергетических уровней молекул показаны на диаграмме Яблонского (рис. 1.1).

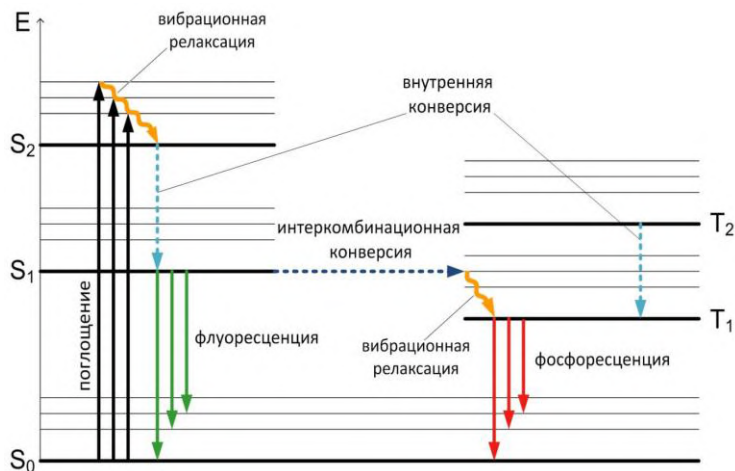


Рисунок 1.1. Упрощенная диаграмма Яблонского.

Схема энергетических уровней молекул и наиболее важных процессов, протекающих в их электронно-возбужденных состояниях (Прямыми стрелками показаны излучательные переходы и поглощение света, волнистыми – безызлучательные)

Фотохимические реакции макрорадикалов могут приводить к следующим процессам при фоторадикальном старении полимеров:

1) К разрушению функциональных групп полимера, не затрагивающему его основную цепь. Образующиеся в ходе этих процессов новые функциональные группы могут оказаться хромофорными и приводить к деструкции полимера уже непосредственно при поглощении ими света либо обладать большей реакционной способностью в химических реакциях, например, окисления.

2) К деструкции основной цепи полимера, максимально влияющей на изменение свойств полимера.

3) К образованию радикалов или интермедиантов, вызывающих при своих реакциях структурирование полимера.

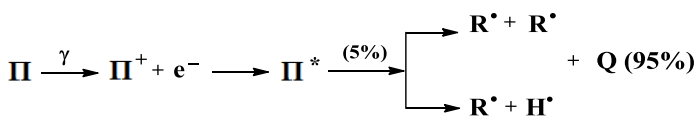
На направление и эффективность фоторадикальных реакций оказывает влияние: энергия фотонов; квантовый выход; структурная реорганизация матрицы.

Если в полимере есть продукты его окисления, напр. кетоны, то они являются фотоинициаторами процесса разложения полимера.

Светопоглощение зависит от структуры полимера. Пропускание света полукристаллическими полимерами ниже, чем у аморфных полимеров.

1.4 Механизм старения полимеров при действии ионизирующих излучений

К ионизирующим излучениям (излучения высокой энергии) относятся частицы, движущиеся с большими скоростями (α - и β -частицы, нейтроны), рентгеновские и γ -лучи. Энергия ионизирующих излучений существенно выше, чем УФ-излучения, и превышает энергию химических связей. Энергия γ -кванта составляет $9 \div 10$ эВ ($1 \text{ эВ} = 23 \text{ ккал/моль}$), тогда как энергия С–С связей в полимерах равна $2,5 \div 4$ эВ. Однако только 5 % энергии γ -излучения затрачивается на химические реакции, остальные 95% рассеиваются в виде тепла (Q). Как и в случае УФ-излучения, действие ионизирующих излучений на полимеры приводит к образованию макрорадикалов:

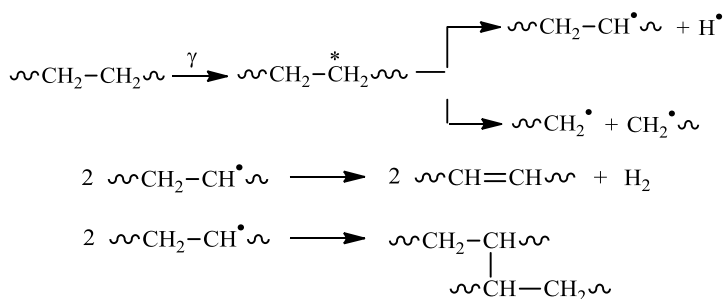


здесь Π – макромолекула; Π^+ – ионизированная макромолекула; Π^* – возбужденная макромолекула, которая участвует в химических реакциях; e^- – электрон

При поглощении энергии излучения полимерами (Π) 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. Возбужденная макромолекула (Π^*) может распасться на два макрорадикала (R^{\bullet} и R^{\bullet}), что и будет актом деструкции. Выделяющийся при радиоллизе вторичный электрон с относительно низкой скоростью может рекомбинировать с образовав-

шимся ионом полимера (реакция «в клетке»), а также реагировать с другими макромолекулами (выход из «клетки»), образуя новые ионы.

При облучении ПЭ схема реализуется следующим образом:



Сшивание и деструкция идут одновременно, но в зависимости от природы полимера преобладает тот или иной процесс. Так, при наличии в макромолекуле третичного или четвертичного атома углерода преобладают процессы деструкции (ПП, ПВХ, ПИБ, целлюлоза и ее эфиры, ПТФЭ). При наличии двойной связи (каучуки) – структурирование. Склонность к структурированию при действии ионизирующих излучений проявляют ПА и ПЭТФ.

1.5 Механизм старения полимеров при механических воздействиях

Механо-механическая деструкция протекает при действии на твердые полимеры постоянных (статических) и переменных механических нагрузок или при перемешивании расплавов полимеров. Протекание химических реакций при воздействии механических напряжений характерно только для макромолекул и связано с превышением суммарной энергии слабых физических взаимодействий между их звеньями над энергией химической связи в главной цепи. Механо-химические реакции в действительности представляют собой термические реакции, протекающие в результате превращения механической энергии в тепловую.

Разрыв макромолекулы в поле механических сил – механодеструкция сопровождается возникновением свободных радикалов, способных активизировать и инициировать в определённых условиях хи-

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

Классификация механохимических процессов по направленности превращений полимеров и результатам этих превращений предложена Барамбоймом и включает реакции механодеструкции⁴; механосшивание⁵; механосинтез⁶; механоактивацию⁷; механохимическое течение⁸.

1.6 Механизм старения полимеров под действием ферментов

Биологическая деструкция вызывается ферментами, выделяемыми микроорганизмами, организмами высших растений и животных. При этом идет, как правило, гидролитическое ферментативное разложение полимеров.

Поскольку ферменты имеют большие размеры, то биораспад полимеров идет с поверхности полимерного изделия. Биологическая деградация композитов под действием микроорганизмов включает в себя несколько стадий:

- 1) Прикрепление микроорганизмов к поверхности материала.
- 2) Биообрастание поверхности материала.
- 3) Использование материала в качестве источника питания.

Скорость физической и химической деградации полиолефинов, как правило, выше скорости биodeградации под действием микроорганизмов. Было обнаружено, что самый высокий показатель биоразла-

⁴ Механодеструкция – разрыв линейных макромолекул со снижением молекулярной массы и полидисперсности и развитие реакций разветвления.

⁵ Механосшивание – соединение вторичных макрорадикалов и формирование сетчатой структуры полимера.

⁶ Механосинтез – присоединение к первичным и вторичным радикалам полимеризующихся молекул мономера, свободных радикалов другого полимера, химическое присоединение полимера к частицам наполнителя.

⁷ Механоактивация химических реакций в полимерах (разложение, замещение, присоединение и др.), когда механические напряжения лишь снижают энергию активации таких реакций.

⁸ Механохимическое течение – разрушение сетчатых полимеров в поле механических сил, приводящее к образованию новых структур в таких полимерах и позволяющее вовлекать их в процессы переработки наряду с линейными полимерами.

гаемости у природного полимера – целлюлозы, ниже у синтетических полимеров, мономерное звено которых содержит кислород (полиметилметакрилат и полиэтилентерефталат), а самой низкой биоразлагаемостью обладают карбоцепные синтетические полимеры (полиэтилен и политетрафторэтилен).

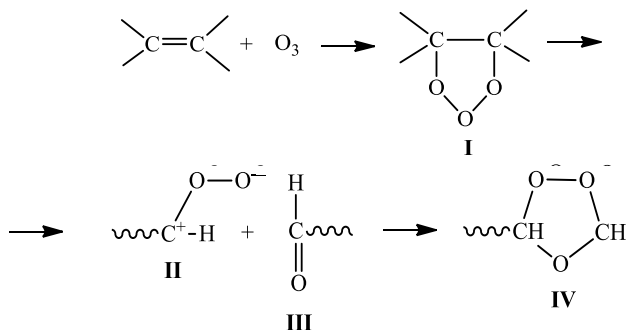
1.7 Механизм озонного старения полимеров

Озон – это аллотропная модификация кислорода с молекулой, содержащей три атома O_3 . Молекула озона обладает высокой реакционной способностью. Причём, скорость реакции озона с двойной связью $C=C$ полимеров в 100 000 раз выше, чем скорость реакции озона с одинарной связью $C-C$ и другими функциональными группами. Поэтому от озона в первую очередь страдают непредельные каучуки и резины на их основе.

По сути дела, в ходе озонного старения протекает одна основная химическая реакция: озон реагирует со связями $C=C$ макромолекул. Присоединение озона к двойной связи полимера сопровождается её разрывом на одной из промежуточных стадий.

Растянутые и нерастянутые образцы по-разному и поглощают озон. Нерастянутый образец способен быстро присоединить один-два эквивалента озона (из расчета на содержание связей $C=C$ в поверхностном монослое), затем скорость поглощения озона уменьшается в десятки раз. Из-за большой скорости в реакции участвуют только связи $C=C$, расположенные на поверхности, т.к. озон попросту не успевает проникнуть вглубь.

Предложен следующий механизм реакции:

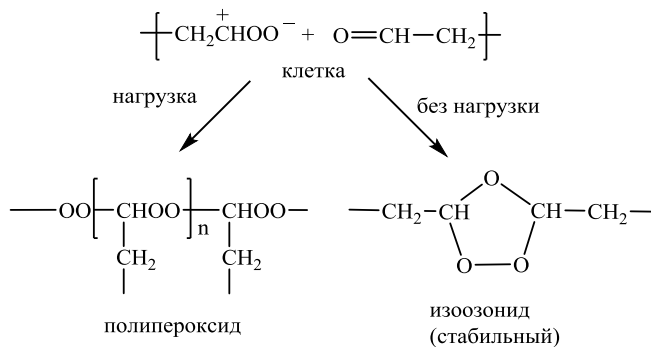


В этой схеме первичным продуктом реакции является молозонид (I), который нестойк при обычных температурах и быстро распадается на «амфион» (II) и карбонильное соединение (III) (альдегид или кетон). В отсутствие нагрузок эти промежуточные соединения способны вновь соединиться (реакция в клетке, после предварительного поворота на 180°) и образовать озонид (IV) («изоозонид»).

При озонировании резин в отсутствие деформации на их поверхности наблюдается множество локальных разрушений, которые не перерождаются в трещины. На поверхности резины при этом фиксировали продукты взаимодействия каучука с озоном.

Если же образец был предварительно растянут, то он при той же скорости реакции поглощает озона в несколько раз больше. При озонировании растянутых образцов небольшие местные разрушения поверхности превращаются в трещины.

Это объясняется тем, что при действии растяжения вероятность расхождения концов распавшейся молекулы намного повышается, происходит разделение концевых групп образовавшихся промежуточных продуктов (II) и (III).



В этом случае цвиттер-ион (II) реагирует с другой такой же частицей или с карбонильным соединением (III), находящимся на каком-то другом участке материала. Этот процесс приводит к зарождению трещин.

На скорость образования трещин существенное влияние оказывает температура. При понижении температуры колебания молекул угасают быстрее, чем скорость соединения фрагментов. Поэтому скорость роста трещин при охлаждении быстро уменьшается.

Наиболее подвержены озонному старению нестабилизированные полимеры с двойными связями – изопреновый, бутадиен-стирольный, бутадиен-нитрильный каучуки и резины на их основе.

Резины на основе этиленпропиленовых и фторкаучуков, полиизобутилена, хлорсульфополиэтилена являются озоностойкими. В случае предельных соединений озон является инициатором обычной реакции окисления.

1.8 Механизм горения полимеров

Горение - быстрый экзотермический процесс окислительно-восстановительного превращения углеводородов, протекающий в большинстве случаев с образованием пламени. Для поддержания горения необходимо наличие трёх элементов – горючей среды, тепла, кислорода.

Для иницирования горения необходимо тепло (ΔH_1). Когда горение начнётся, тепло будет высвобождаться (ΔH_2). Выделяющееся в результате окислительно-восстановительных реакций тепло, не успевая отводиться в окружающую среду, разогревает реагирующую систему и увеличивает скорость реакций (рис. 1.2).

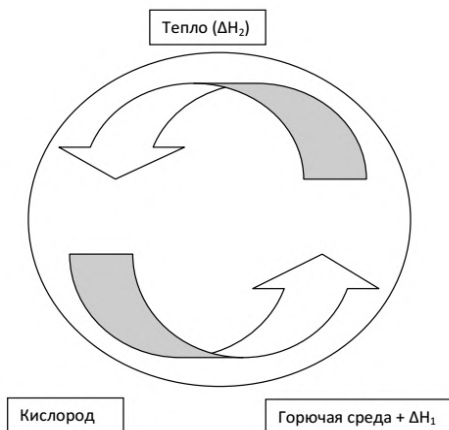
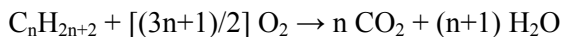


Рисунок 1.2. Цикл горения

Единственными ожидаемыми продуктами в идеальных условиях горения будут диоксид углерода и вода:



В случае неполного сгорания часто образуется монооксид углерода и низкомолекулярные или олигомерные вещества.

По характеру деструктивных превращений полимеры условно делят на две группы.

К первой группе относят полимеры, молекулярные цепи которых при высоких температурах полностью разлагаются до летучих низкомолекулярных продуктов или образуют очень небольшое количество нелетучего остатка.

Ко второй группе относят полимеры, при термическом разложении которых низкомолекулярные продукты образуются в результате отщепления атомов и групп, обрамляющих основную цепь макромолекулы, и внутримолекулярной перестройки, что сопровождается появлением двойных связей или циклов в цепи и поперечных связей между цепями вплоть до образования нелетучего, пространственно сшитого карбонизованного остатка.

Литература

1. Цвайфель, Х. Добавки к полимерам: справочник / Х. Цвайфель, Р.Д. Маер, М. Шиллер. – СПб.: Профессия, 2010. – 1144 с.
2. Михайлин, Ю. А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов / Ю.А. Михайлин. – СПб.: НОТ, 2011. – 416 с.
3. Эммануэль, Н. М. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров / Н.М. Эммануэль, А.Л. Бучаченко. – М.: Наука, 1988. – 368 с.
4. Сорока, Л. С. Промышленная органическая химия. Основной органический синтез: учеб. пособие / Л.С. Сорока, Т.Н. Волгина – Томск: Том. политех. ун-т, 2006. – 180 с.
5. Технология полимерных материалов: учебное пособие / А. Ф. Николаев [и др.]; под общей ред. В.К. Крыжановского. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 536 с.
6. 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.
7. Кулезнёв, В. Н. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнёв, В.А. Шершнев – М.: КолосС, 2007. – 367 с.

2 ПРИНЦИПЫ ЗАЩИТЫ ПОЛИМЕРОВ ОТ ТЕРМИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ

Понятие «термостабильность полимера» определяется различными авторами по-разному. Для характеристики стабильности тех или иных свойств при тепловых воздействиях применяются понятия: теплостойкость, термостойкость, теплоустойчивость, термоустойчивость, термостабильность, температуростойкость, деструктивная теплостойкость и т.п. Разнообразие терминологии связано не только с различием методов определения тех или иных показателей, но также и с самой сутью эмпирических методов подхода к исследованию сложных по своей природе процессов.

Теплостойкость характеризует верхнюю границу области температур, в которой полимерный материал может нести механические нагрузки без изменения формы. Потеря теплостойкости обусловлена физическими процессами (переход стеклообразных полимеров в высокоэластическое состояние или плавление кристаллических полимеров). Теплостойкость полимеров характеризуется температурой фазового перехода $T_{пл}$ и релаксационного перехода T_c , которые зависят от гибкости макромолекул и межмолекулярного взаимодействия.

Термостойкость полимеров и полимерных материалов определяет их химическую устойчивость при нагревании, а для полимерных материалов – химическую устойчивость при нагревании полимера в составе материала. Химическая устойчивость полимеров при нагревании характеризуется температурой деструкции T_d .

Максимальная температура процесса, при которой может перерабатываться данный полимер, определяется химическими реакциями, вызывающими термическое разложение. Скорость и механизм деструкции зависит от химического строения полимера, т.е. определяется характером и энергией диссоциации связи. Как правило, термическая деструкция является радикальным цепным процессом. Термодеструкция – это самый сложный для стабилизации вид разрушения полимеров.

Температуру деструкции T_d полимеров повышают:

- использованием прочных связей в структуре макромолекул;
- поляризацией ковалентных связей, образующих макромолекулы;

- накоплением в цепях макромолекул сопряженных участков с кратными и поляризованными связями;
- введением устойчивых пяти- и (или) шестизвенных циклов, которые для повышения технологичности и трещиностойкости связаны прочными связями «шарнирами»;
- введением гетероциклов, в которых присутствуют атомы с различной электроотрицательностью, что упрочняет циклы за счёт эффектов поляризации и сопряжения;
- повышением числа связей, соединяющих звенья макромолекул (лестничные, блок-лестничные, паркетные структуры);
- созданием сетки химических связей для замедления цепных процессов деструкции;
- устранением аномалий в построении звеньев (разнозвенности);
- введением термостабилизаторов (блокирование активных радикалов, акцептирование низкомолекулярных продуктов деструкции).

2.1 Термостабилизаторы: классификация и примеры использования

Основным механизмом реакции термической деструкции большинства полимеров является радикальный процесс термоокисления, протекающий с образованием на первой стадии алкильных радикалов. В качестве термостабилизаторов при таком механизме используют акцепторы радикалов. Акцепторы радикалов прекращают или замедляют цепной процесс термического распада за счёт удаления образовавшихся радикалов. Акцептор радикалов должен обладать высокой молекулярной подвижностью, чтобы быстро диффундировать к месту образования макрорадикала.

Применение таких термостабилизаторов особенно эффективно для стабилизации полимеров, когда основным процессом является деполимеризация.

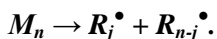
В качестве термостабилизаторов при радикальном механизме термодеструкции эффективно используются антиоксиданты⁹. Исследования

⁹ Более подробно об их структуре будет сказано в следующей главе.

показали, что независимо от химической природы, эффект стабилизации при их использовании в большинстве случаев наблюдается лишь в интервале температур 200–250 °С. Повышение температуры изотермических испытаний до 350–400 °С полностью нивелирует вклад антиоксидантов в процесс термоокислительной деструкции.

2.1.1 Акцепторы алкильных радикалов

Мы уже освещали вопрос о механизме образования радикалов при нагревании полимера (см. гл. 1):



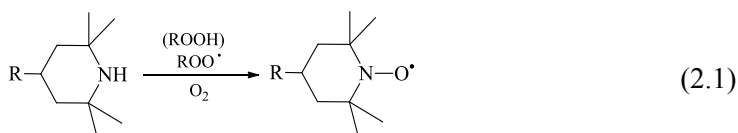
Если каким-либо образом провести захват алкильных радикалов R^\bullet , образующихся при термораспаде, то процесс деструкции немедленно прекращается. Однако из-за исключительно высокой скорости реакции кислорода с алкильными радикалами с этой реакцией трудно конкурировать. Открытие нитроксильных радикалов в качестве акцепторов алкильных радикалов открыло новые возможности в области стабилизации полимеров.

2.1.1.1 Затрудненные аминные стабилизаторы

В общем случае действующий механизм пространственно затрудненных аминных стабилизаторов (обозначаемые как HAS, Hindered Amine Stabilizers) объясняется реакцией алкильных радикалов R^\bullet с нитроксильными. Оказалось, что скорость взаимодействия нитроксильных радикалов с алкильными лишь незначительно ниже, чем для алкильных радикалов с кислородом.

Нитроксильные радикалы образуются при окислении пространственно затрудненных аминов. Поэтому исходное окисление полимера, т.е. присутствие пероксидных радикалов в системе, является необходимым для образования ключевых нитроксильных радикалов.

На схеме 2.1 показано как пространственно затрудненные амины на основе производных тетраметилпиперидина переходят в нитроксильные радикалы.



Данный процесс протекает как циклический (рис. 2.1), нитроксильный радикал восстанавливается до тех пор, пока не будет весь уничтожен в побочных реакциях.

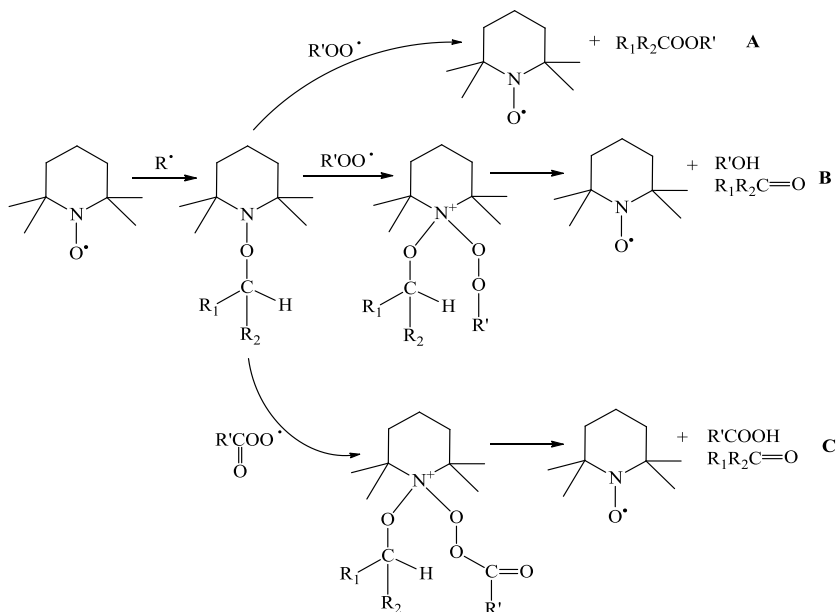


Рисунок 2.1. Захват радикалов нитроксильными радикалами

Механизм действия HAS в качестве стабилизаторов термоокислительного старения полимеров до конца не ясен. Известно, что наряду с захватом алкильных радикалов нитроксильными, свой вклад в эффективность стабилизации вносят также реакции нитроксильного радикала с пероксидными и ацилпероксидными радикалами (A, B и C), как показано на рис. 2.1.

Пространственно затрудненные аминные стабилизаторы также являются высокоэффективными светостабилизаторами и обозначаются одновременно как HALS или называются затрудненными аминными светостабилизаторами.

2.1.1.2 Гидроксиламины

Гидроксиламины (Hydroxyl Amines) вносят вклад в стабилизацию полимеров по механизму, показанному на рис. 2.2. Активным веществом является образуемый как промежуточное соединение нитрон, который способен захватывать С-радикалы.

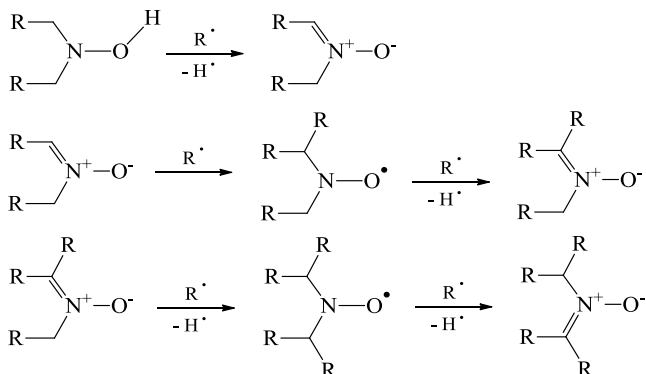


Рисунок 2.2. Захват С-радикалов гидроксиламинами

2.1.1.3 Производные бензофуранона

Мощными акцепторами радикалов являются производные бензофуранона (Benzofuranone Derivatives).

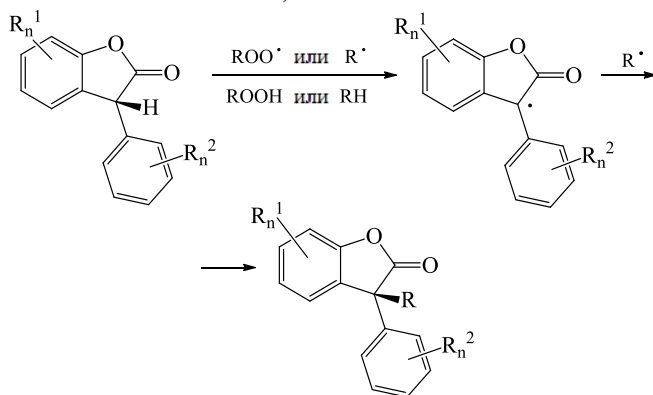


Рисунок 2.3. Захват С-радикалов производными бензофуранона

Даже добавленные в малых количествах, они помогают регулировать стабильность расплава при переработке полимера. Предполагаемый механизм действия бензофуранона приведен на рис. 2.3.

2.1.1.4 Фенолы, модифицированные акрилоилом

Фенолы, модифицированные акрилоилом (Acryloyl Modified Phenols), являются эффективными акцепторами С-радикалов (рис. 2.4).

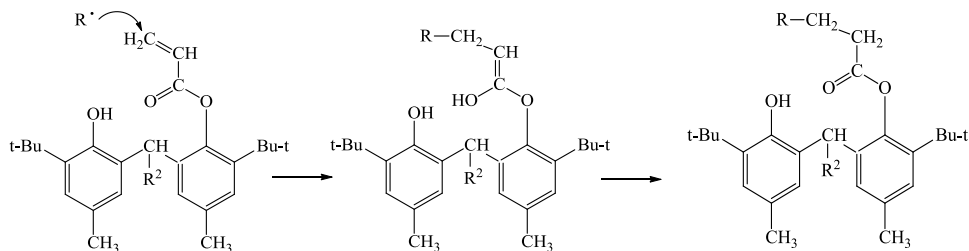


Рисунок 2.4. Захват С-радикалов акрилоилмодифицированными фенолами

Они очень эффективны для предотвращения сшивки или разложения сополимеров стирола (например, стирол-бутадиен-стирольных или стирол-изопрен-стирольных) в процессе переработки.

2.1.2 Акцепторы низкомолекулярных продуктов деструкции

При нагревании ряда полимеров задолго до разрыва основной цепи происходит отрыв боковых заместителей, содержащих гетероатомы, которые катализируют дальнейший процесс деструкции. При термическом старении таких полимеров применяют акцепторы низкомолекулярных продуктов деструкции (HCl , H_2O , CH_2O и др.). Связывание продуктов деструкции увеличивает стабильность полимера.

В частности, деструкция ПВХ в основном принимает форму дегидрохлорирования, в результате которого выделяется хлористый водород (HCl), а в основной цепочке полимера образуются двойные связи (рис. 2.5).

Катализатором здесь выступает HCl, при этом реакция быстрее протекает на соседних с двойными связями участках. В результате дегидрохлорирования происходит образование областей с чередованием одинарных и двойных связей, способных изменять цвет ПВХ: сначала в желтый, затем в янтарный, красновато-коричневый и, наконец, в черный.

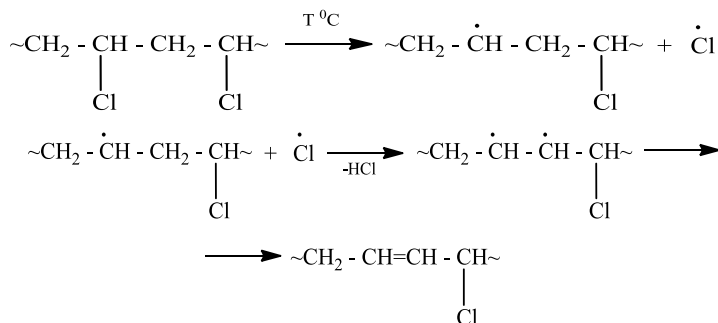


Рисунок 2.5. Дегидрохлорирование поливинилхлорида

Наиболее часто используемыми термостабилизаторами ПВХ являются металлоорганические соединения; соли свинца, кадмия, бария, цинка и олова; эпоксидные соединения; фосфитные соединения. Более чем 90% общего объема используемых термостабилизаторов ПВХ составляют бариево-кадмиевые, оловоорганические и свинецорганические соединения. Объем использования свинецсодержащих стабилизаторов постоянно уменьшается, что объясняется их высокой токсичностью.

Очень важным свойством термостабилизаторов является взаимное усиление действия (синергизм), поэтому часто для термостабилизации используется не один, а два и более вида термостабилизаторов.

2.1.3 Термостабилизаторы для поливинилхлорида

Считается, что основное действие термостабилизаторов ПВХ заключается в следующем:

- нейтрализации HCl;
- замещении лабильных хлоридов ПВХ более стабильными лигандами;

- присоединении по двойным связям;
- предотвращении окисления;
- комплексообразовании с промоторами деструкции;
- дезактивации свободных радикалов.

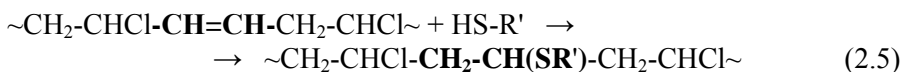
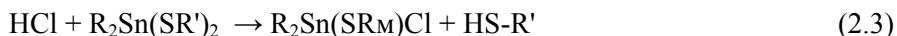
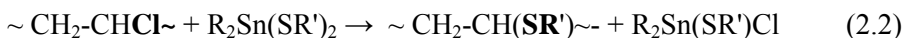
Первичным механизмом стабилизации считается замещение лабильных хлоридов, а остальные механизмы, являются вторичными процессами стабилизации.

2.1.3.1 Металлосодержащие стабилизаторы

Эффективными термостабилизаторами, используемыми в промышленном масштабе в ПВХ-композициях, являются соли различных металлов, которые нейтрализуют выделяющийся HCl.

При стабилизации изделий из прозрачного жесткого ПВХ широко используются оловоорганические соединения. Они являются самыми эффективными (и самыми дорогими в расчете на единицу) из всех промышленных классов первичных термостабилизаторов. Оловоорганические соединения могут стабилизировать жесткий ПВХ даже при таких низких уровнях ввода, как 0,5%. Считают, что высокая эффективность оловоорганических соединений является результатом присущей им совместимости с ПВХ. Оловоорганические стабилизаторы, могут стабилизировать ПВХ множеством механизмов. Например, меркаптиды органоолова могут выполнять следующие стабилизирующие функции:

- замещать лабильные хлориды (схема 2.2);
- нейтрализовать HCl, образуя при этом меркаптаны (схема 2.3);
- меркаптан может разлагать гидропероксиды (схема 2.4) или присоединяться к полиеновым последовательностям (схема 2.5).



Меркаптиды органоолова заметно превосходят по эффективности оловоорганические карбоксилаты. В большой степени это объяс-

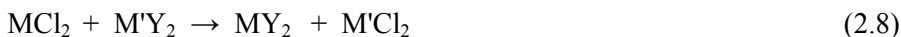
няется антиоксидантным действием серы и превосходством меркап-тидных лигандов над карбоксилатными в качестве нуклеофилов. Это различие в нуклеофильности является результатом большей способности к поляризации электронной плотности, связанной с серой по сравнению с кислородом.

Механизм термостабилизации многих солей, описываемых формулой MY_2 , где М - катион металла (Sn^{+2} , Ba^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Pb^{+2}), а Y – органический анион (тиолат или карбоксилат) связан с реакцией замещения лабильного галогена по реакциям (2.6, 2.7).



где $R'Cl$ – нестабильный дефект

Проблема возникает, когда образующийся хлорид металла MCl_2 является сильной кислотой Льюиса (например, $CdCl_2$ или $ZnCl_2$). Такие частицы могут катализировать дегидрохлорирование. Этот недостаток может быть преодолен использованием смесей солей металлов, совместное действие которых является синергическим. Типичными «смешанными металлическими» стабилизаторами являются стеараты или лаураты бария и цинка, кальция и цинка или бария и кадмия. Их синергизм можно объяснить механизмом, включающим реакции (2.6) и (2.7) (где М — металл с более высокой кислотностью Льюиса, т.е. Cd или Zn), сопровождаемые реакцией (2.8).

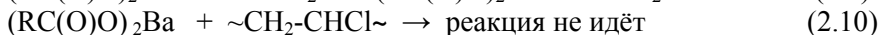
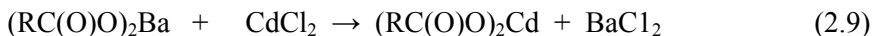


где M' – *Ba* или *Ca*

Хлорид бария не оказывает никакого действия на ПВХ.

Процесс (2.8) имеет двойное преимущество, которое заключается в возможности регенерации стабилизатора MY_2 .

В 1959 г. и 1960 г. Фрай и Хорст продемонстрировали, что синергизм, наблюдаемый между карбоксилатами бария и кадмия, является результатом реакции карбоксилата бария с хлоридом кадмия, в результате которого восстанавливается карбоксилат кадмия, и образуется хлорид бария, тем самым предотвращая накопление продеграданта хлорида кадмия:



Мыла на основе тяжелых металлов, таких как кадмий и цинк, могут не только нейтрализовать HCl по реакции:



но, что еще более важно, они могут действовать в качестве первичных стабилизаторов за счет реакции нуклеофильного замещения лабильных хлоридов:



Скорее всего, такому механизму способствует мицеллярная структура металлических мыл, которая является результатом сближения ионных пар смеси металлов в слоистых мицеллах $[(\text{RC}(\text{O})\text{O})_2\text{Ba-Cd}(\text{O}(\text{O})\text{CR})_2]_n$, что было предложено Гроссманом (*Grossman*).

На рис. 2.6 представлен синергический эффект стеарата бария и стеарата цинка. Максимальный синергетический эффект в общем случае достигается при эквимольном соотношении двух индивидуальных мыл.

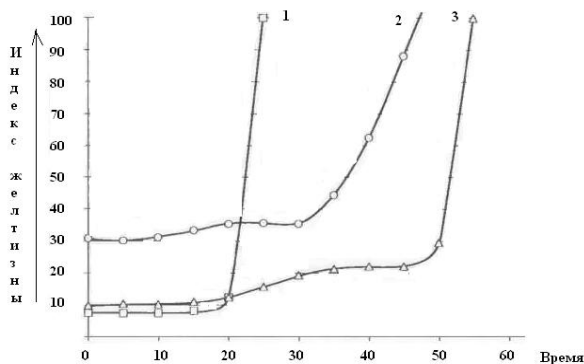
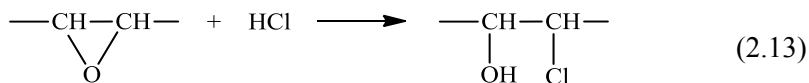


Рисунок 2.6. Синергизм между карбоксилатами бария и цинка, фиксируемый за счет эффектов изменения цвета (индекс желтизны) в зависимости от времени при испытании термостойкости при 190 °С. Состав композиции: 100 мас. ч. ПВХ (КУ70); 2,0 мас. ч. ЭСМ; 50 мас. ч. диоктилфталат; 1,0 мас. ч. стеараты бария и/или цинка.

1 - Стеарат бария 1,0 мас. ч.; 2 - Стеарат цинка 1,0 мас. ч.;
3 - Стеарат бария 0,5 мас. ч. + стеарат цинка 0,5 мас. ч.

2.1.3.2 Эфиры и соли эпоксикарбоновых кислот

Механизм стабилизирующего действия эпоксидных соединений связан реакцией акцептирования HCl. Продукты реакции эпоксисоединений с HCl имеют хлоргидринную структуру (схема 2.13):



Эфиры эпоксикарбоновых кислот в качестве стабилизаторов ПВХ, благодаря их многочисленности имеют большее значение по сравнению с простыми эпоксиэфирами и другими типами соединений. Сложные эпоксиэфиры, кроме стабилизирующего действия, обладают, в значительной мере, и свойствами пластификаторов. В качестве первых эпоксистабилизаторов были предложены эфиры глицидной кислоты и ее производных, например этиловый эфир фенолметилглицидной кислоты, которые позднее были использованы наряду с другими соединениями, например этиловым эфиром β -*n*-толилглицидной кислоты и алкиловыми эфирами α -алкил- β -(эпоксиалкоксифенил)-глицидной кислоты, для стабилизации полимеров винилхлорида.

В техническом отношении наибольшее значение приобрели эфиры эпоксикарбоновых кислот с длинной цепью, которые были получены эпоксидированием эфиров карбоновых кислот, например олеатов или линолеатов, а также природных масел. В большинстве случаев основным продуктом эпоксидирования растительных масел является глицерид эпоксистеариновой кислоты. Впервые такие продукты, как эпоксидированные метилолеат, пропиленгликольдиолеат, соевое, арахисовое и рапсовое масла, были получены и применены в качестве пластификаторов и акцепторов HCl при стабилизации хлорсодержащих полимеров фирмой Rohma. Naas Co.

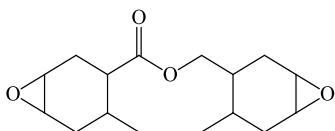
При длительном старении полимеров с эпоксидными пластификаторами в концентрациях, превышающих обычные концентрации стабилизаторов (2 – 8%), возможно выпотевание продуктов.

В синергических смесях эпоксисоединений с металлическими стабилизаторами в том случае, когда оба компонента смешаны в равных соотношениях, эпокси- структуры постоянно регенерируются благодаря присутствию металлических компонентов, так что хлоргидрины возникают лишь в качестве промежуточных продуктов реакции.

Фирмой Chemische Fabrik Hoesch запатентованы жидкие смеси стабилизаторов, содержащие металлические мыла¹⁰, таких эпокси-дированных жирных кислот, как масляная, рицинолевая или линолевая, иногда в сочетании с металлическими мылами разветвленных жирных кислот или алкилфенолятов металлов в растворе сложных эфиров фосфористой кислоты или алкилфенолов. Жидкими компонентами могут являться также многоатомные фенолы, полигидроксиалканоламины, их неполные простые и сложные эфиры или минеральные масла. Благодаря реакции эпоксидирования и превращению масляной кислоты в эпоксистеариновую, рицинолевой – в гидроксипо-эпоксистеариновую, линолевой – в диэпоксистеариновую растворимость металлических мыл в жидких смесях значительно повышается.

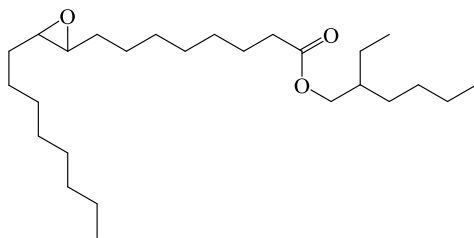
Эпоксидированные соли, как правило, более активны по сравнению с соответствующими солями неэпоксидированных жирных кислот. Однако наблюдаются и исключения, например, бариевая соль эпоксидированной масляной кислоты в качестве светостабилизатора менее эффективна по сравнению с той же солью масляной кислоты, а эпоксистеарат бария как термостабилизатор менее эффективен, чем стеарат бария. Таким образом, эпоксидирование металлических мыл далеко не всегда приводит к повышению эффективности.

Эпоксиэфиры применяются также для стабилизации полимеров, не содержащих хлор. Эфиры эпоксидированных высших жирных кислот и спиртов C₆–C₁₆, например 2-этилгексилэпоксистеарат, могут служить термостабилизаторами полиэтилена; соединения с двумя или более эпоксигруппами, например дициклопентадиендиэпоксид или 3,4-эпокси-6-метилциклогексилметилэфир 3,4-эпокси-6-метилциклогексанкарбоновой кислоты, иногда в сочетании с бисфенолами защищают гомо- и сополимеры оксиметилена от воздействия тепла.



3,4-эпокси-6-метилциклогексилметилэфир
3,4-эпокси-6-метилциклогексанкарбоновой кислоты

¹⁰ Мыла, соли высших жирных (C₈–C₁₈). Технические смеси водорастворимых (калиевых, натриевых, аммониевых и триэтаноламмониевых) солей этих кислот называют щелочными мылами, водонерастворимые соли, содержащие металлы II, III и др. гр. (напр., Ca, Mg, Ni, Mn, Al, Co, Pb и др.) - металлическими.



2-Этилгексилэпоксистеарат



Дициклопентадиендиэпоксид

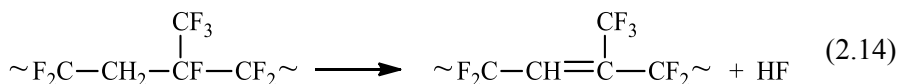
2.2 Структурная модификация полимера

2.2.1 Фторкаучуки

Один из путей получения высокотермостойких полимеров основан на синтезе такой полимерной молекулы, в которой атомы водорода, обрамляющие углеродные атомы основной цепи, заменены на атомы фтора. Это исключает возможность протекания процесса окисления путем гомолитической реакции отрыва водорода, которая для большинства карбоцепных полимеров является началом окисления. Высокая термическая и химическая стабильность *фторкаучуков* определяется специфической особенностью присущей им связи $C-C$ и характером связи $C-F$. При замене водорода в полимерной цепи на фтор происходит своеобразное экранирование атомами фтора связи $C-C$, что затрудняет атаку этой связи различными химическими реагентами. Специфическими особенностями обладает и связь $C-F$: хотя она и полярна, но мало поляризуема, причем ее полярность уменьшается с увеличением числа атомов фтора в молекуле. По мере увеличения числа атомов фтора в молекуле уменьшается длина связи $C-F$ и увеличивается ее энергия. Связь $C-F$ не рвется по гомолитическому механизму и не разрывается под влиянием кислорода даже при высоких температурах. Единственным источником радикалов, вызывающих цепной радикальный процесс деструктивного распада перфорированных полимеров, является термический распад $C-C$ -связи. Все эти обстоятельства и обуславливают уникальную термостойкость фторкаучуков. Все известные фторкаучуки стабильны при длительном склад-

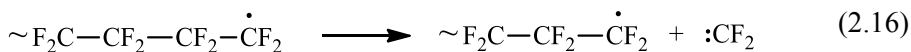
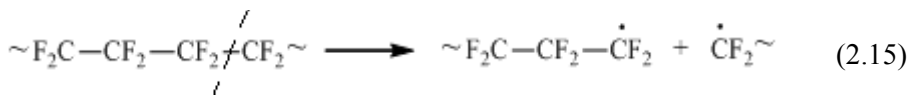
ском хранении, и для сохранения их свойств в период длительного нахождения на складах не требуется введения стабилизаторов. Для этих каучуков характерна высокая стойкость к воздействию атмосферы, света и озона. Следует отметить, что фторкаучуки не устойчивы к действию крепких щелочей при повышенной температуре.

Если в полимерной цепи фторкаучука не все атомы водорода, обрамляющие атомы углерода, заменены на фтор, то такие полимеры в процессе термической деструкции отщепляют фтористый водород (схема 2.14):



Кроме выделения фтористого водорода (который при контакте полимера с металлом вызывает коррозию) в полимерной цепи наблюдается образование непредельных и циклических структур, а на более глубоких стадиях дегидрофторирования – сшитых структур. В сополимерах винилиденфторида слабым местом является метиленовая группа, по месту которой протекают термоокислительные процессы (именно за счет этих групп происходит отщепление фтористого водорода).

Для перфторкаучуков процессы дегидрофторирования исключены, но при термическом воздействии возможен разрыв связи углерод – углерод полимерной цепи с образованием свободных радикалов (2.15). Эти свободные радикалы инициируют в дальнейшем деструкцию полимерной цепи (по связи C–C), причем в качестве промежуточного соединения образуется дифторкарбен (2.16).



В результате превращений дифторкарбена в продуктах деструкции образуются тетрафторэтилен, гексафторпропилен и перфторизобутилен.

2.2.2 Структурная модификация термореактивных полимеров

Одним из способов получения термореактивных связующих, способных формировать высокопрочную и термостойкую матрицу для полимерных композиционных материалов с рабочей температурой выше 170 °С, является реакция полициклотримеризации мономеров с двумя и более функциональными группами с кратными связями между гомо- и гетероатомами. В результате образуется сшитая трехмерная структура с одинаковыми межузловыми фрагментами и устойчивыми шестичленными ароматическими карбо- и гетероциклами в качестве узлов полимерной сетки.

Для создания полимерной матрицы с термостойкостью не менее 400 °С предложены системы на основе тетранитрилов ароматических тетракарбоновых кислот с бис-о-цианаминами. Наличие в химической структуре олигомера свободных нитрильных CN-групп обуславливает его способность подвергаться при термообработке внутримолекулярной полициклизации с образованием макрогетероциклической структуры полулестничного типа – полиизоиндолхиназолиндиимина, содержащего конденсированные изоиндолный и хиназолиновый циклы.

Для стабилизации органических полимеров при температурах 350-400 °С разработаны соединения, способные встраиваться в полимерную цепь в процессе синтеза (отверждения) полимера и подавлять протекание термодеструкции.

Предложены высокотемпературные термостабилизаторы на основе о-карборана. В качестве элементоорганического карборансодержащего динитрила использовали 1,2-бис-(цианоэтил)карборан



Соединение встраивается в основную полимерную цепь в процессе синтеза связующего и выполняет функцию термостабилизатора полимерной матрицы. Действие клэзо-карборанов-12 обусловлено активным взаимодействием ВН-групп икосаэдра с кислородом воздуха и бор-центрированных радикалов со свободными радикалами, образующимися в результате термоокислительной деструкции основной полимерной цепи. Таким образом, предотвращается вырожденное разветв-

ление цепи и частично реализуется принцип «нецепного» ингибирования – дезактивация веществ, участвующих в любых реакциях, которые приводят к деструкции полимеров. Введение в состав мономеров на стадии синтеза связующего 1,2-бис-(цианоэтил)карборана в количестве 10-20 %мас позволило получить термостабилизированную карборансодержащую полимерную матрицу с ковалентносвязанным антиоксидантом. Методика введения стабилизатора в полимер при этом упрощается, достигается идеальное молекулярное распределение и полностью исключаются потери антиоксиданта в результате диффузии и испарения.

Изготовление композиционных материалов на рабочие температуры до 400 °С проводят методом реакционного формования. В процессе формования предварительно синтезированный низкоплавкий растворимый олигомер (связующее) подвергается при термообработке непосредственно на наполнителе реакции внутримолекулярной изомеризационной полициклизации, протекающей без выделения низкомолекулярных летучих продуктов. В результате циклизации образуется монолитная, высокопрочная, тепло- и термостойкая полимерная матрица лестничного макрогетероциклического строения. Лестничные полимеры обладают максимально возможными в ряду органических полимеров термоокислительной устойчивостью и деформационной теплостойкостью, превышающей, как правило, их температуру разложения.

Процессы деструкции (условно при $T < 500$ °С) и пиролиза ($T > 500$ °С) в инертных средах используются для в контролируемых процессах получения:

1) материалов керамической (SiC , Si_3N_4), углеродной структуры (пироуглерод, графитизирующиеся и неграфитизирующиеся формы углерода, например, стеклоуглерод);

2) углеродных графитизированных высокопрочных высокомодульных волокон, SiC , Si_3N_4 -волокон, в том числе пиролизом полимеров – поликарбосилагнов, полисилазанов;

3) пиролизированных композиционных материалов (C/C , SiC/C , C/SiC , SiC/SiC и т.п.).

Контрольные вопросы

1. Каким параметром характеризуется химическая устойчивость полимеров при нагревании?
2. Какими методами можно повысить температуру деструкции полимеров?
3. В качестве термостабилизаторов используют акцепторы радикалов. Почему?
4. Приведите механизм действия пространственно затрудненных аминных стабилизаторов как акцепторов радикалов, возникающих при термическом старении полимеров.
5. Приведите механизм действия стабилизаторов класса гидроксил-аминов, как акцепторов алкильных радикалов, возникающих при термическом старении полимеров.
6. При термическом старении ряда полимеров применяют акцепторы низкомолекулярных продуктов деструкции (HCl , H_2O , CH_2O и др.). Каковы особенности структуры таких полимеров?
7. В чём заключается основное действие термостабилизаторов, используемых для ПВХ.
8. При стабилизации изделий из ПВХ широко используются оловоорганические соединения. Каков механизм действия этих стабилизаторов?
9. Типичными «смешанными металлическими» стабилизаторами для ПВХ являются стеараты (лаураты) бария и цинка. Каковы преимущества использования таких стабилизаторов. Приведите механизм совместного стабилизирующего действия.
10. Среди «смешанных металлических» стабилизаторов для ПВХ выделяют стеараты (лаураты) кальция и цинка. Каков механизм их синергического действия?
11. Синергизм термостабилизирующего действия в ПВХ, наблюдаемый между карбоксилатами бария и кадмия, является результатом реакции карбоксилата бария с хлоридом кадмия. Напишите реакции, описывающие синергическое действие такой смеси.
12. Большое значение для стабилизации галогенированных полимеров приобрели эфиры эпоксикарбоновых кислот с длинной цепью. Опишите механизм их термостабилизирующего действия. Укажите преимущества в сравнении с эфирами эпоксикарбоновых кислот с короткой цепью.
13. При стабилизации свойств поливинилхлорида меркаптиды органоолова заметно превосходят по эффективности оловоорганические карбоксилаты. Чем объясняется такой эффект?

Литература

1. Цвайфель, Х. Добавки к полимерам: справочник / Х. Цвайфель, Р.Д. Маер, М. Шиллер. – СПб.: Профессия, 2010. – 1144 с.
2. Мухаметов, Р.Р. Новые термостойкие гетероциклические связующие и экологически безопасные технологии получения композиционных материалов [Электронный ресурс] / Р.Р. Мухаметов, К.Р. Ахмадиева, Л.В. Чурсова // Российский химический журнал. 2010. – Т.14. – №1. Режим доступа: <http://viam.ru/public/files/2009/2009-205352.pdf>, свободный.
3. Патент 2354666. РФ. Способ получения термостойких гетероциклических полимеров МПК: C08G73/06. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Минаков В.Т., Чурсова Л.В., Каблов Е.Н. Патентообладатель ФГУП "ВИАМ" (RU). 10.05.2009.

3 ПРИНЦИПЫ ЗАЩИТЫ ПОЛИМЕРОВ ОТ ОКИСЛЕНИЯ

Окисление может протекать на любой стадии жизненного цикла полимера: при производстве и хранении, при переработке и окончательном использовании изготовленного полимерного изделия. В результате окисления полимеров образуются многочисленные кислородсодержащие продукты, такие как пероксиды, спирты, кетоны, альдегиды, кислоты, перкислоты, перэфиры и γ -лактоны.

Полимеры очень сильно различаются по своей изначальной чувствительности к окислению. Ненасыщенные полимеры, такие как каучуки или сополимеры, полученные на основе бутадиена или изопрена, крайне чувствительны к окислению. Стойкость полимера к окислению связана со скоростью отщепления водорода от атома углерода в основной цепи или боковой группе.

Устойчивость полимера к термоокислительной деструкции повышают:

1) Уменьшая площадь контакта полимера с кислородом (отсутствие в изделии микропор и пустот, предупреждение их возникновения во время термоудара или механических нагрузжений, устранение микро- и макронапряжений, повышение трещиностойкости, понижение модуля упругости за счёт повышения гибкости макромолекул, введением в главную цепь «шарнирных» групп, введением эластификаторов, пластификаторов, снижением плотности сетки).

2) Снижая константы диффузии кислорода в полимере.

3) Повышая устойчивость полимера к реакции с кислородом (устранение незамкнутых в циклы кратных связей, α -водорода у углеродных атомов, не полностью насыщенных валентностей у атомов C, S, P, N; создание стерических препятствий для возникновения новых кислородсодержащих группировок; устранение возможности образования «замороженных» радикалов).

4) Получая полимеры с низкой концентрацией водорода (например, безводородные полиимиды и др.).

5) Путём введения антиоксидантов.

Окисление карбоцепных полимеров, является цепным процессом, протекающим по радикальному механизму (рис. 3.1). Поэтому для защиты полимеров от окисления обычно используют методы, основанные на изменении скоростей отдельных стадий вырожденно-разветвлённого цепного процесса окисления. Такими стадиями являются зарождение, разветвление и обрыв цепи (см. гл. 1).

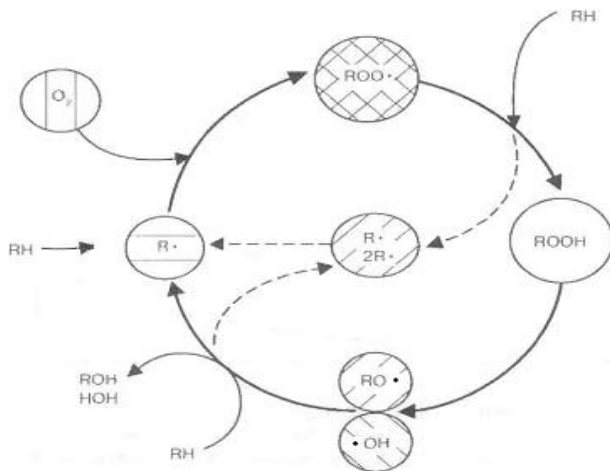


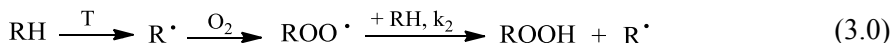
Рисунок 3.1. Цикл автоокисления

Температура термоокислительной деструкции $T_{\text{ТОД}}$ полимеров существенно ниже их температуры деструкции $T_{\text{Д}}$ (энергия активации реакций термоокисления из-за изменения механизма деструкции ниже).

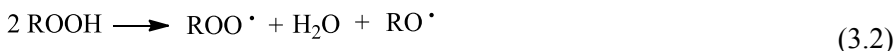
3.1 Общий механизм ингибирования (термо)окислительной деструкции основной цепи карбоцепных полимеров.

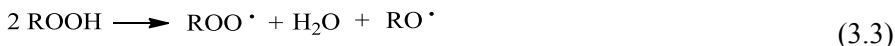
Типы антиоксидантов

В общем виде процесс окисления карбоцепных полимеров может быть представлен следующими реакциями.



По мере накопления гидропероксида ROOH происходит его распад с образованием свободных радикалов:





Термоокислительное разложение полимеров может быть ингибировано соответствующими стабилизаторами – антиоксидантами, которые обычно добавляются в полимер перед переработкой (до 2% масс.). Процесс окисления, как следует из его механизма, можно замедлить следующими способами:

- ввести вещество, быстро реагирующее с алкильными радикалами (тогда в RO_2^\bullet будет превращаться только часть радикалов R^\bullet). К таким ингибиторам относятся широко используемые на практике хиноны, нитроксильные радикалы, нитросоединения и, в некоторых случаях, ароматические многоядерные углеводороды (например, антрацен). Так как молекула O_2 очень быстро реагирует с алкильными радикалами, то такие ингибиторы достаточно эффективными становятся только в условиях недостатка кислорода.

- ввести соединение, быстро реагирующее с пероксидными радикалами (тогда снизится скорость образования ROOH и скорость генерирования радикалов).

- разрушать гидропероксиды без генерирования свободных радикалов (это снизит концентрацию радикалов R^\bullet и RO_2^\bullet в углеводороде). Сюда относятся соединения, содержащие атомы S, P, N, As и другие, а также комплексы металлов.

Введение в окисляющийся углеводород таких соединений вызывает появление реакций, замедляющих процесс окисления. Основные реакции представлены ниже:



Одним из способов подавления автоокисления является захват свободных радикалов с углеродным центром с помощью акцепторов

радикалов (реакция 3.5). Однако молекулярный кислород реагирует с углеродным центром радикала R^\bullet очень быстро ($10^7 - 10^9$ моль/(л·с)). Эта реакция происходит практически без энергии активации. Поэтому предотвратить её практически невозможно.

Однако, образующиеся пероксидные радикалы ROO^\bullet взаимодействуют с *донорами водорода*, образуя при этом относительно стабильные гидропероксиды. Стабилизаторы этого типа относятся к первичным антиоксидантам.

Захват крайне активных радикалов RO^\bullet и HO^\bullet , образующихся по реакции (3.1) практически невозможен. Для того чтобы избежать реакций разветвления, вызванных термически инициированным образованием алкоксильных и гидроксильных радикалов (реакция 3.1), используются так называемые *разрушители гидропероксидов*. Гидропероксиды в присутствии таких ингибиторов разрушаются по реакции (3.6) с образованием инертных продуктов. Эта реакция уменьшает скорость вырожденного разветвления цепей окисления и, тем самым, тормозит процесс. Разрушители гидропероксидов классифицируются как вторичные антиоксиданты.

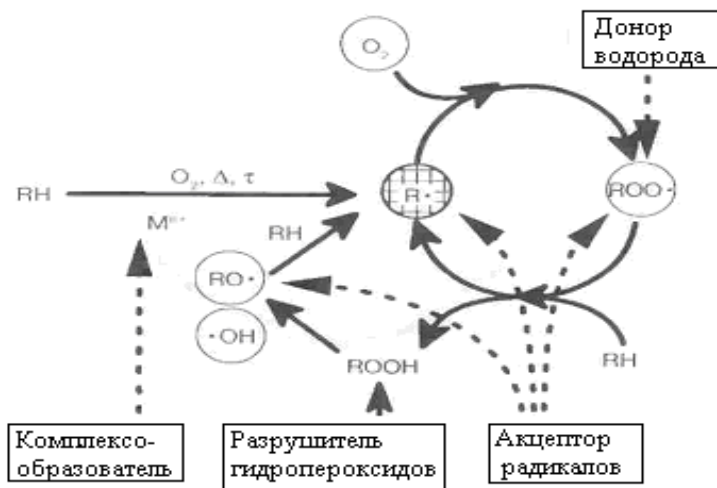


Рисунок 3.2. Общая схема ингибирования термоокислительной деструкции

Полимеры, находящиеся в прямом контакте с металлами, например с медью в изоляции или соединениях кабелей и проводов, раз-

лагаются легко. Для таких областей применения значительное продление срока службы изделий обеспечивают, так называемые, *дезактиваторы металлов*.

Возможные пути ингибирования или замедления реакций автокаталитического окисления во время цикла автоокисления показаны на рис. 3.2.

3.1.1 Доноры водорода

Стадией, определяющей скорость в цикле автоокисления, является отрыв водорода пероксидным радикалом от основной цепи полимера с образованием относительно стабильного полимерного гидропероксида. В случае если пероксидный радикал имеет более легкий доступ к атому водорода от добавленного извне донора водорода (**Н-донор**) **InH**, отрыв водорода от полимерной цепи не происходит, по крайней мере, в большой степени, до тех пор, пока полностью не израсходован внешний донор водорода **InH**.

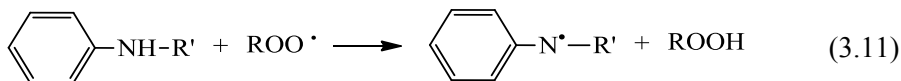
Взаимодействуя с пероксидными радикалами по реакции (3.4), стабилизатор снижает концентрацию радикалов **ROO•** и замедляет окисление. Образующийся при этом радикал **In•** может вступать в реакцию с другими свободными радикалами, давая молекулярные продукты (3.7-3.8). Вместе с тем этот радикал должен быть малоактивным и не должен вступать в реакцию (3.10), чтобы не могли возникнуть новые цепи окисления. Для эффективного стабилизатора такого типа отношение констант скоростей k_{10}/k_2 должно быть очень малым, а отношение k_7/k_2 должно быть большим.

К таким ингибиторам относятся наиболее эффективные и широко используемые на практике ароматические амины и пространственно затрудненные фенолы, аминифенолы и т.д.

3.1.1.1 Ароматические амины

Вторичные ароматические амины и диамины долгое время использовались как антиоксиданты. Однако они вызывают выцветание и появление пятен в конечных изделиях, и их применение в пластмассах ограничено, например, саженаяполненными каучуками. Большинство

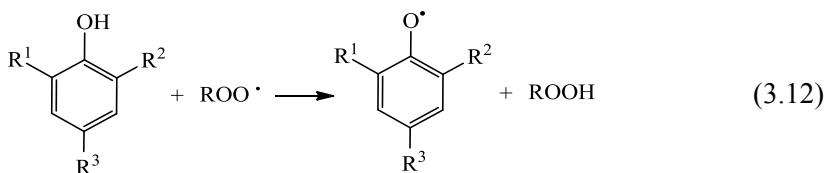
производимых ароматических аминов не рекомендовано для применения в условиях непрямого контакта с пищевыми продуктами, таких как упаковочные материалы. Общий механизм действия ароматических аминов в качестве донора водорода показан на схеме (3.11).



Отрыв водорода приводит к образованию аминил- и родственных мезомерных радикалов с С-центром, которые могут сопрягаться по N—N, и C—C связям согласно схеме, приведённой на рис. 3.3. Такие соединения проявляют антиоксидантные свойства и превращаются в нитроксиды или бензохинон моноимиды. Оба вещества могут далее участвовать в поглощении С-радикалов.

3.1.1.2 Замещённые фенолы

Фенольные антиоксиданты, действующие как доноры водорода, являются наиболее широко используемыми стабилизаторами полимеров. Ключевой реакцией является образование гидропероксида с отрывом водорода от фенольной группы и образованием фенокисильного радикала, как показано на схеме 3.12.



Стабильность фенокисильного радикала зависит от пространственной затруднённости заместителей в 2,6-положении. При комнатных температурах фенокси-радикалы не отрывают водород от основной полимерной цепи. Эффективность пространственно затруднённых фенольных антиоксидантов, используемых для полимеров, подвергающихся длительному тепловому воздействию при температурах выше 120-150 °С, уменьшается в ряду заместителей: 2,6-ди-*трет*-бутил > 2-*трет*-бутил-6-метил > 2,6-ди-метил. Дальнейшие реакции фенокси-радикалов являются составной частью механизма стабилизации фенольными антиоксидантами.

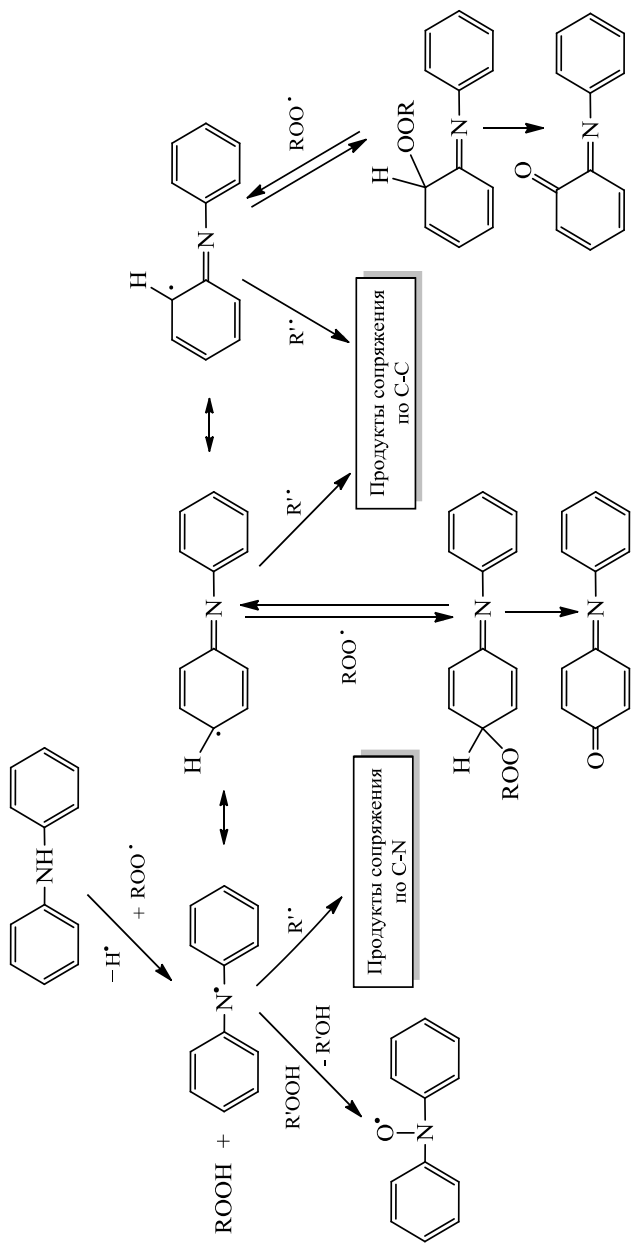


Схема 8. Реакции ингибирования с участием ароматических аминов

Рисунок 3.3. Реакции ингибирования с участием ароматических аминов

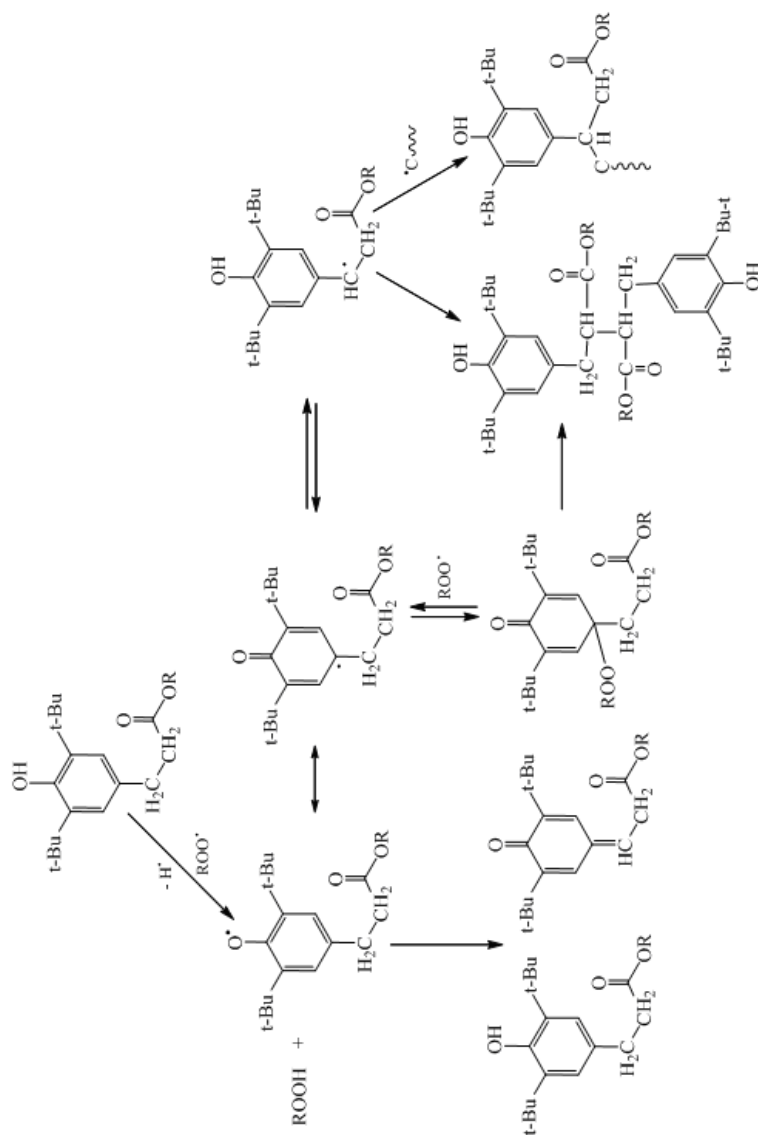


Рисунок 3.4. Реакции ингибирования с участием пространственно затрудненных фенолов

На рис. 3.4 показаны возможные реакции пространственно затрудненного фенола с пропионатным заместителем в положении 4. Подобные фенолы являются распространенным классом промышленных антиоксидантов, используемым для длительной тепловой защиты пластмасс при эксплуатации и для стабилизации расплавов полимеров при переработке.

Феноксилы с хотя бы одним атомом водорода на атоме углерода, соседнем с фенильной группой в положении 4, могут подвергаться реакции диспропорционирования до исходного фенола (перестроение) и хинонметиды (стехиометрический коэффициент фенола > 1). Хинонметид взаимодействует с алкильными, алкоксильными и пероксидными радикалами. Однако хинонметиды не считаются ингибиторами автоокисления, а, скорее, замедлителями окислительных реакций.

Продукты окисления некоторых фенолов могут вызвать изменение цвета полимера. Образование хромофорных групп является прямым следствием структуры участвующего фенола. Такое изменение цвета может быть сведено к минимуму выбором фенольного антиоксиданта со специальной структурой и использованием соответствующих со-стабилизаторов.

Многие фенольные стабилизаторы нетоксичны и могут применяться в изделиях, работающих в контакте с продуктами питания, лекарственными веществами, организмом человека.

По структуре фенольные стабилизаторы можно разделить на 3 основные группы:

- 1) Одноядерные алкилфенолы (например, Агидол 1).
- 2) Бисфенолы. В этих соединениях две молекулы алкилфенола соединены мостиками различного строения (например, Агидол 2).
- 3) Трис- и полифенолы. В этих соединениях три или более молекул алкилфенола соединены через метиленовый мостик или через центральную группу атомов (например, Ионокс 330, Ирганокс 1010).

Для фенольных стабилизаторов практически отсутствует верхняя критическая концентрация, они не проявляют свойств инициаторов окисления при повышенных температурах и сильнее, чем вторичные амины, пассивируют каталитическое действие металлов переменной валентности.

3.1.2 Разрушители гидропероксидов

Разрушители гидропероксидов превращают гидропероксид ROOH в нерадикальные, инертные и термически стабильные продукты (реакция 3.6). В этом случае может быть подавлено образование разветвлений цепей за счет образующихся в цикле автоокисления по реакции (3.1) алкоксильных и гидроксильных радикалов. Гидропероксидная группа восстанавливается до спиртовой группы ROH, при этом разрушитель гидропероксидов окисляется в стехиометрической реакции. Некоторые первичные продукты окисления разрушителя гидропероксида могут участвовать в последующих реакциях окисления. В этом случае разрушитель гидропероксидов действует сверхстехиометрически, что иногда характеризуется как каталитическая активность.

Обычно разрушители гидропероксида используются в сочетании с донорами водорода, например фенолами.

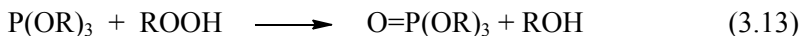
В качестве разрушителей гидропероксидов широко используются органические соединения трехвалентного фосфора, такие как фосфиты или фосфониты, органические соединения серы, например сульфиды, и диалкилдитиокарбаматы или дитиофосфаты металлов.

3.1.2.1 Фосфиты и фосфониты

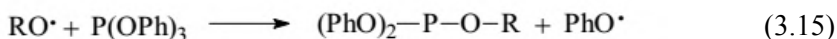
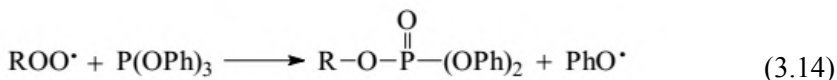
Соединения трехвалентного фосфора предпочтительны в качестве разрушителей гидропероксидов, особенно при переработке полимеров в расплаве.

Чаще всего фосфиты используются в смеси с пространственно затрудненными фенолами.

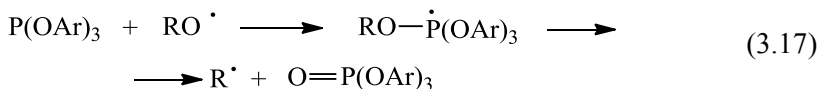
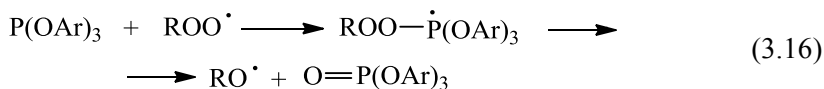
Фосфиты или фосфониты окисляются гидропероксидами в стехиометрическом соотношении до фосфатов (реакция 3.13).



Ароматические эфиры фосфористой кислоты помимо подавления реакций вырожденного разветвления способны на обрыв цепей по реакции с ROO^\bullet и RO^\bullet , вступая в реакции обмена (реакции 3.14, 3.15).

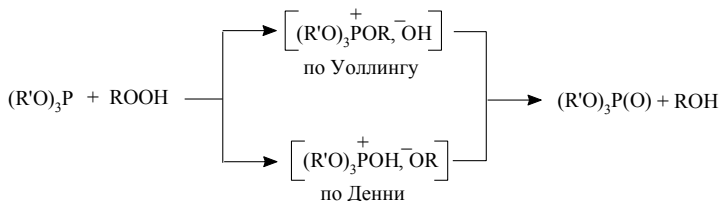


Радикалы **ROO[•]** и **RO[•]** также могут восстанавливаться при взаимодействии с соединениями трехвалентного фосфора по реакциям (3.16) и (3.17) ^{11,12}.



Реакции (3.16) и (3.17) являются нежелательными для ингибирования окисления углеводородов. Очевидно, решающим фактором эффективности ингибирования фосфитами окисления углеводородов является характер взаимодействия фосфитов с **RO[•]**-радикалом, которое проте-

¹¹ Представления о механизме этих реакций по мере накопления экспериментальных данных неоднократно пересматривались. Первые публикации по изучению реакций трехкоординированного фосфора с гидропероксидами (Денни с сотр., Уоллинг и Рабинович и др.) появились в 50-60-ые годы прошлого столетия. Считают, что реакции в основном протекают по ионному механизму через образование промежуточных ионных пар двух типов:



¹² Алкильный радикал **R[•]** может подвергнуться либо диспропорционированию, либо фрагментации в условиях недостатка кислорода. Применение соответствующего поглотителя алкильных радикалов в сочетании с разрушителем гидропероксидов обеспечивает общую стабильность расплава полимера в процессе переработки.

кает через промежуточный фосфоранильный радикал¹³ по маршруту замещения (маршрут α) или окисления (маршрут β) (рис. 3.5).

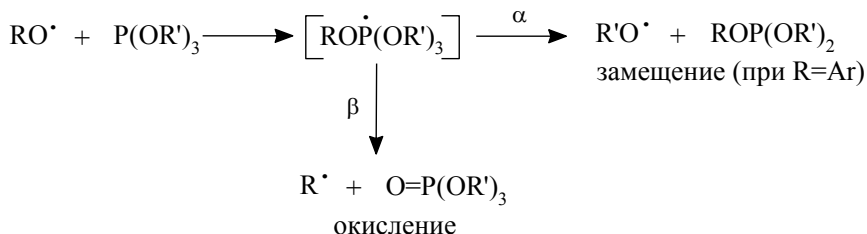


Рисунок 3.5. Схема взаимодействия фосфитов с алкоксильными радикалами

Эффективными ингибиторами должны быть только те фосфиты, которые реагируют с алкокси-радикалами RO^\bullet по маршруту α, т.е. по реакциям замещения с образованием ароксильных радикалов. Маршрут распада фосфоранильного радикала зависит от природы фосфита. Как правило, по маршруту α с алкокси-радикалами RO^\bullet реагируют алкилированные в ядро ароматические фосфиты.

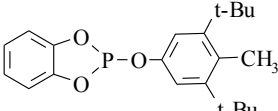
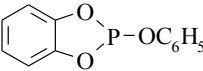
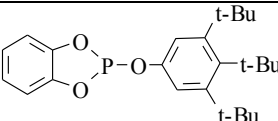
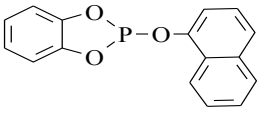
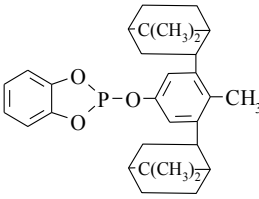
Так, при ингибированном высокотемпературном (160-200 °С) окислении полипропилена показано (табл. 3.1), что введение пространственно затрудненных групп в *орто*-положение фенола в эфире *орто*-фениленфосфористой кислоты резко увеличивает период индукции. Такие эфиры имеют критическую концентрацию в отличие от алифатических фосфитов, для которых критические концентрации не наблюдаются.

Чувствительность фосфитов и фосфонитов к гидролизу, приводящая к образованию кислотных соединений, может вызвать проблемы с коррозией металла перерабатывающего оборудования. Предпочтительны фосфиты, содержащие алкилированные ароматические группы, поскольку они более стабильны, чем фосфиты, содержащие алкильные группы.

¹³ Принципиальная возможность образования такого фосфоранильного радикала как кинетически независимой частицы изучена достаточно полно с использованием самых различных методов (ГЖХ, ЭПР, ХПЯ³¹P и др.) и объектов исследования (реакции термического распада перекисей ди-трет-бутила, дибензоила в присутствии триэтил-, трибутил- и трифенилфосфитов)

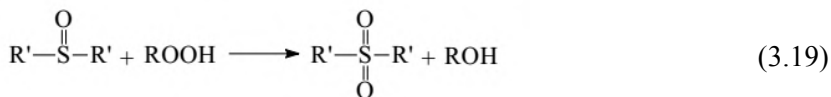
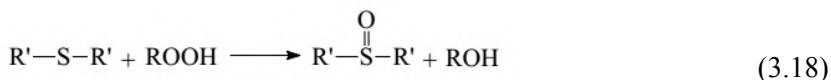
Таблица 3.1

Индукционные периоды окисления полипропилена в присутствии фосфитов (200 °С, давление O₂ 200 мм.рт.ст.)

Фосфит (0.05 моль/кг)	Период индукции, мин.	Фосфит (0.05 моль/кг)	Период индукции, мин.
	260		60
	400	$\left[n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{-O}\rangle \right]_3 \text{P}$	30
	190	$\left[t\text{-Bu-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{-O}\rangle \right]_3 \text{P}$	90
	1000	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P-OC}_8\text{H}_{17}\text{-i}$	35
Мукменёва, Н. А. Фосфорорганические антиоксиданты и цветостабилизаторы полимеров: монография. / Н.А. Мукменёва [и д.р.]. Казань: КГТУ, 2010. – 287 с.			

3.1.2.2 Сульфиды

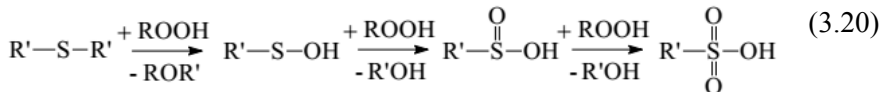
В качестве разрушителей гидропероксидов часто применяют алифатические и ароматические сульфиды. Было установлено, что диалкилсульфиды окисляются гидропероксидами до сульфоксидов, а последние – до сульфонов (реакции 3.18, 3.19).



Образование сульфоксидов и сульфонов доказано экспериментально. Выяснено, что реакция (3.18) протекает быстрее, чем реакция образования гидропероксидов при окислении.

Константы скорости разложения гидропероксидов для алифатических сульфидов существенно превышают значения аналогичных констант для ароматических сульфидов. Однако в абсолютном большинстве случаев используются ароматические или алкилароматические сульфиды.

При избытке гидропероксида сульфиды окисляются до серосодержащих кислот (сульфокислот), индуцирующих кислотно-каталитическое разложение гидропероксидов в сверхстехиометрических количествах (схема 3.20).



Основной реакцией, участвующей в разрушении гидропероксидов, является термоллиз образующегося на начальной стадии сульфоксида до сульфеновой кислоты. Целый ряд последующих реакций окисления, начинающихся с сульфеновой кислоты, вносит свой вклад в разложение гидропероксида. На более поздней стадии превращения образуются неорганические кислоты и оксиды серы. Все образующиеся кислые вещества могут разлагать ROOH в сверхстехиометрических количествах.

Среди разрушителей гидропероксидов на основе серы важную роль играют сложные эфиры 3,3-тиодипропионовой кислоты. На рис. 3.6 приведены некоторые основные реакции, происходящие с участием сложных эфиров тиодипропионовой кислоты.

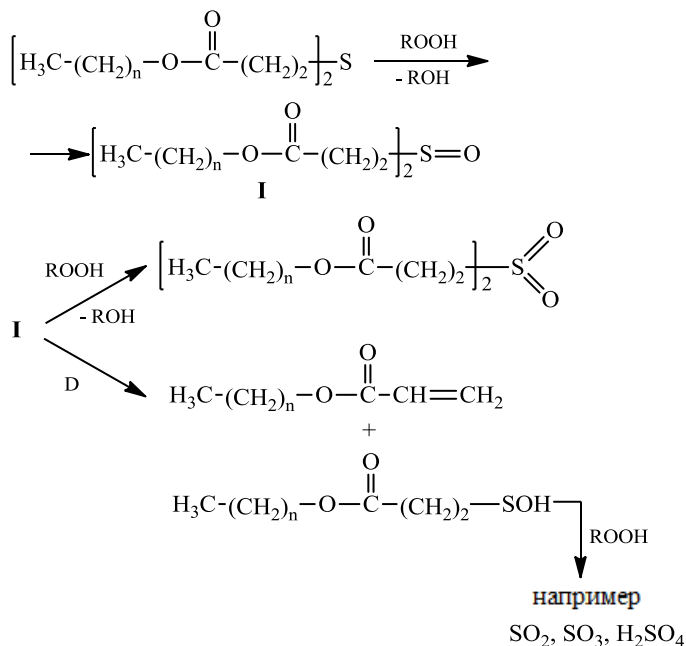


Рисунок 3.6. Реакции разложения гидропероксидов в присутствии сложных эфиров тиодипропионатов

Соединения дитиопропионата очень эффективны при длительном тепловом старении для температур 100-150 °С.

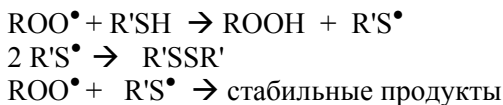
В ряде случаев для стабилизации полиолефинов могут быть использованы ароматические тиоэфиры. Из наиболее хорошо исследованных соединений известны дифенилсульфид, фенолбензилсульфид, ди-β-нафтилсульфид, метил-β-нафтилсульфид, сульфиды ряда тиафена. В большинстве случаев используют amino- и фенолсульфиды, такие, как 2,2'-тио-бис-(4-метил-6-трет-бутил-фенол), тио-бис-β-нафтол, тио-бис-(N-фенил-2-нафтиламин) и др.

Имеются указания, что в качестве стабилизаторов полиолефинов можно использовать ряд органических дисульфидов.

Серьезным недостатком S-содержащих стабилизаторов является их бесполезное расходование в реакциях цепного самоокисления.

Функция обрыва цепей окисления по реакции с пероксидными радикалами у серосодержащих соединений выражена слабо, что свя-

зано с низкой реакционной способностью атома серы, а также с окислением сульфидов пероксидными радикалами без обрыва цепей. Механизм ингибирующего действия меркаптанов можно выразить реакциями:



Возможность протекания процессов в указанном направлении подтверждает общеизвестное образование дисульфидов из меркаптанов в окислительных процессах. Замещение атома водорода в SH-группе на алифатический радикал приводит к подавлению такого взаимодействия даже в присутствии гидропероксидов, когда реакция протекает особенно быстро.

3.1.3 Дезактиваторы металлов

Ионы металлов катализируют разложение гидропероксидов, образуя активные радикалы, как показано на схемах (3.21, 3.22):



Дезактиваторы металлов образуют стабильные комплексы с металлами, особенно с ионами меди, как показано на рис. 3.7. Таким образом, стабильность полимера, находящегося в контакте с медью, например в кабельной изоляции, значительно улучшается при использовании металл-дезактиваторов.

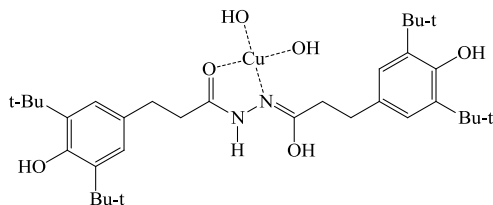


Рисунок 3.7. Стабильный комплекс дезактиватора металла с ионом меди

3.1.4 Многофункциональные антиоксиданты

Широко используются стабилизаторы с несколькими стабилизирующими функциями, сочетающимися в одной молекуле. Молекула, содержащая несколько функциональных групп, может оказаться ингибитором смешанного типа, например действующим одновременно, как донор водорода и разрушитель гидропероксидов. Особенно хорошо исследованы пространственно затрудненные фенолы с заместителями, включающими атомы серы.

3.1.5 Смеси антиоксидантов

В настоящее время создание физических смесей стабилизаторов с различным механизмом стабилизации наиболее актуально. Например, смеси на основе фенолов, действующих как доноры водорода, и разрушителей пероксидов на базе трехвалентного фосфора. Такие смеси обычно проявляют синергетический эффект.

3.2 Синергизм антиокислительного действия стабилизаторов

Явление синергизма широко распространено в различных процессах. По отношению к процессам стабилизации синергизмом называют эффект, при котором суммарное действие двух стабилизаторов выше, чем можно было бы ожидать на основании суммирования стабилизирующего действия каждого из компонентов по отдельности.

Это определение будет иметь силу, если суммарная мольная концентрация ингибиторов остается постоянной, как в случае применения каждого из ингибиторов в отдельности, так и их смесей.

Если действие ингибиторов оценивается по величине индукционных периодов окисления полимера, то наличие синергизма должно отвечать следующему условию:

$$\tau_{\text{см}} > \tau_1 + \tau_2,$$

где $\tau_{\text{см}}$ – индукционный период процесса в присутствии двух ингибиторов; τ_1 и τ_2 – индукционные периоды процесса при введении каждого из ингибиторов в отдельности.

Таблица 3.2

**Классификация синергических смесей в зависимости от
механизма действия ингибиторов InH**

№ группы		Состав синергической смеси
1		In₁H (RO₂•) + In₂H (RO₂•) (в том числе In ₂ H – продукт термического или окислительного превращения ингибитора)
2		InH (RO₂•) + Q (R•) (в том числе Q – продукт термического или окислительного превращения ингибитора)
3		InH, Q + S (ROOH) (в том числе S – продукт термического или окислительного превращения ингибитора)
4		Антиоксидант + вещество, снижающее W _i
	а	InH, Q + дезактиватор металлов
	б	InH, Q + УФ-абсорбер
	в	S + УФ-абсорбер
5		InH (Q, S)+M(не ингибитор)
	а	M – катализатор
	б	M – инертное вещество, синергист
	в	M – окисляющийся субстрат
	г	M – тушитель фотосенсибилизации антиоксиданта
	д	M – вещество, повышающее растворимость антиоксиданта

Классификацию синергическим смесям дал Скотт, разделив их по типу синергизма: гомосинергизм и гетеросинергизм. К гомосинергизму относятся синергические смеси, компоненты которых осуществляют ингибирование процесса по одинаковому механизму (например, по реакции с пероксидными радикалами). К гетеросинергизму относятся такие системы, в которых, процесс ингибирования протекает по двум различным механизмам (например, один ингибитор действует как донор водорода по реакции с пероксидными радикалами, а другой – безрадикально разрушает гидропероксиды.). Принятая классификация приведена в табл. 3.2.

Гомосинергические антиокислительные эффекты наблюдались при совместном использовании *пара*-фенилендиамина и дигидрохинолина, дифенил-*n*-фенилендиамина и 2,6-ди-*трет*-бутилфенола или 2,6-ди-*трет*-бутилгидрохинона, *пара*-оксифениламина и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метил-фенола, *пара*-оксифенил-β-нафтиламина и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метил-фенола.

Такой антиокислительный синергический эффект (АСЭ) был объяснен *регенерацией ингибитора* ариламина, реагирующего на порядок быстрее с пероксидными радикалами, за счет менее активного замещенного фенола (таблица 3.3). Процесс отражают реакции (3.23), (3.24):



Таблица 3.3

Константы скорости взаимодействия ряда замещенных фенолов и аминов с RO_2^{\bullet} (этилбензол, 60 °С, инициатор – динитрил азобисизомасляной кислоты, $W_i = 5 \times 10^{-8}$ моль/(л · сек))¹⁴

Стабилизатор	$k_i \times 10^4$, л/(моль · сек)
1	2
Фенол	0,30
2-метилфенол	2,5
4- <i>трет</i> -октилфенол	3,5
2-циклогексилфенол	3,6
2- <i>трет</i> -бутилфенол	4,0
2-метил-6- <i>трет</i> -бутилфенол	6,7
2,6-ди-циклогексилфенол	8,6
2,4,6-три- <i>трет</i> -бутилфенол	2,2
2,6-ди- <i>трет</i> -бутил-4-R-фенол	
R= H	1,0 (0,95)
R= C(O)OH	0,2 (0,2)
R= NO	0,35 (0,35)
R= CH=CH-NO ₂	0,95
R= Cl	~1,5
R= C(CH ₃) ₃	2,7 (2,2)

¹⁴ Механизм синергетического действия смесей ингибиторов в процессах окисления. Эмануэль Н.М. [и др.] // Межд. симпозиум по методам оценки и практическому применению стабилизаторов и синергических смесей. Москва. 1973.

Окончание табл. 3.2

1	2
N-фенил-β-нафтиламин (Неозон Д)	13
4-β-нафтил-амино-дифенилоксид	48
4-окси-N-фенил-β-нафтиламин	160
N-фенил-α-нафтиламин	10
Дифениламин	4,4
4-окси-дифениламин	100
4,4'-ди-метокси-дифениламин	380
<i>мета</i> -фенилендиамин	0,09
<i>пара</i> -фенилендиамин	100
N,N'-изопропил-фенил- <i>пара</i> -фенилендиамин	450
N,N'-дифенил- <i>пара</i> -фенилендиамин	170

Синергические эффекты должны быть особенно значительны, если один из компонентов смеси обрывает кинетические цепи, а другой разрушает гидроперекиси без образования радикалов, то есть подавляет вырожденное разветвление кинетических цепей. Появление эффекта синергизма при этом объясняется тем, что первый компонент уменьшает количество гидропероксидов, которые затем, распадаясь по радикальному механизму, могли бы вызывать разветвление цепи. Второй же компонент разрушает оставшиеся гидропероксиды с образованием продуктов нерадикального характера и тем самым уменьшает скорости реакций, вызванных разветвлением. В результате оба стабилизатора предохраняют друг друга от быстрого разрушения и совместно обеспечивают длительную защиту полимерного материала.

Наиболее яркие синергические эффекты такого типа даются в смесях аминов или фенолов с сульфидами или фосфитами. Примером появления АСЭ могут служить смесевые композиции состава «фенол–фенол» (оба стабилизатора ингибируют окисление по одному механизму акцептирования пероксидных радикалов) и «фенол–фосфит» (фенол играет роль акцептора пероксидных радикалов (донор водорода), фосфит – разрушает гидропероксиды).

Высокой ингибирующей способностью обладают пространственно-затрудненные полифенолы – Фенозаны. Продукты превращения фенолов в реакции ингибирования окисления –

метиленхиноны, стильбенхиноны – являются сильными акцепторами алкильных радикалов, и поэтому смеси фенолов с продуктами их превращения дают АСЭ, усиливающие защитные свойства исходного фенола (рис. 3.8).

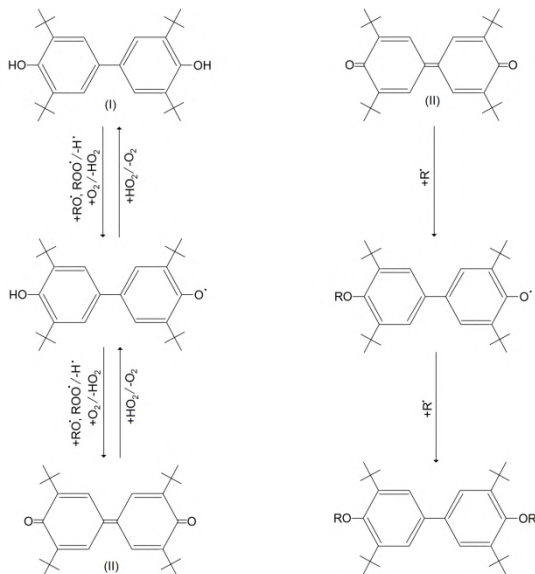


Рисунок 3.8. Схема превращения 4,4'-бис(2,6-ди-*т*-бутилфенола) и 3,3',5,5'-тетра-*т*-бутил-4,4'-дифенохинона

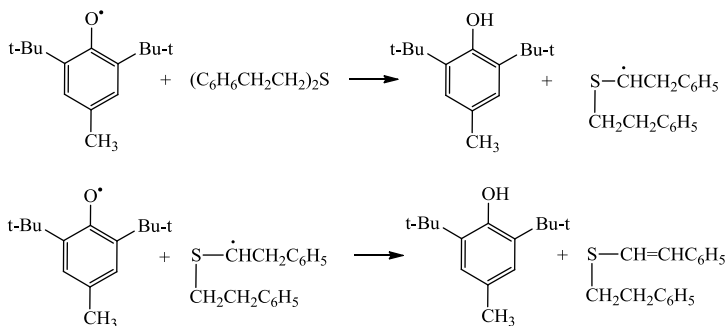


Рисунок 3.9. Схема восстановления феноксильного радикала дисульфидами

Эффект гетеросинергизма обнаружен при стабилизации полипропилена (180 °С) смесями замещенных фенолов (2,6-дифенилфенол) с сульфидами (дилаурил- или дистеарилтиодипропионатом). Установлено, что сульфид (и продукты его превращения: сульфоксиды, сульфоны и сульфокислоты) не только разрушает **ROOH**, но и восстанавливает феноксильный радикал (ArO^\bullet) до ArOH по реакции, представленной на рисунке 3.9.

Такая регенерация акцепторов пероксидных радикалов производит или усиливает синергическое действие.

На регенерации такого типа основан синергизм смесей «фенол + аскорбиновая кислота» и «фенол + диалкилфосфонат».

Предполагается образование нового, более эффективного ингибитора при введении ацетилацетоната металла с фосфитом – комплекса ацетилацетоната металла с фосфитом, энергично реагирующего с пероксидным радикалом. На основании анализа количественных параметров торможения окисления были составлены ряды эффективности синергических композиций « MAsc_n + фосфит» в стироле, тетралине и в твердом полипропилене, которые, в целом, аналогичны друг другу. Это означает, что наблюдаемый синергизм во всех случаях, вероятнее всего, имеет одинаковый механизм.

При исследовании в качестве ингибиторов окисления и окислительной деструкции *цис*-1,4-полиизопрена дитиокарбаматов металла в сочетании с антиоксидантами аминного и фенольного типа также зафиксированы эффекты синергизма.

Эффективными антиоксидантами являются соединения, содержащие в своем составе несколько ингибирующих групп или атомов («внутренний» синергизм). Такие эффекты зафиксированы при использовании 4-*трет*-бутил-2,6-димеркаптофенола. При изучении его тормозящего действия на инициированное окисление изотактического полипропилена было показано, что меркаптофенол обрывает цепи по реакции с пероксидными радикалами и каталитически разлагает гидропероксиды.

Важной характеристикой синергических смесей является практический синергизм. Значение практического синергизма показывает, можно ли при применении данной смеси ингибиторов достичь эффекта, превышающего действия наиболее эффективного компонента. Значение практического синергизма $S_{\text{пр}}$ вычисляется из соотношения:

$$S_{np} = \frac{\tau_{cm}}{\tau_1^0},$$

где τ_1 - индукционный период окисления полимера для более эффективного компонента смеси при мольной концентрации принятой для смеси ингибиторов, τ_{cm} - индивидуальный период окисления полимера при применении смеси ингибиторов. Эффект считается зафиксированным, если $S_{np} > 1$.

Для количественной оценки синергизма смесей ингибиторов целесообразно применять не только значение практического синергизма, но и значение эффекта синергизма, рассчитываемого по формуле:

$$S = \frac{\tau_{cm} - (\tau_1 + \tau_2)}{(\tau_1 + \tau_2)},$$

где τ_{cm} - индивидуальный период окисления полимера при применении смеси ингибиторов; τ_1 и τ_2 - то же для каждого компонента смеси при концентрациях, соответствующей мольной доли в смеси. Эффект считается зафиксированным, если $S > 0$.

3.3 Дополнительные критерии классификации антиоксидантов

По некоторым специфическим признакам стабилизаторы можно разделить на:

1. *Окрашивающие и неокрашивающие антиоксиданты.* Антиоксиданты, окрашивающие полимерный материал, используют только для производства темных изделий и материалов, а неокрашивающие стабилизаторы применяют для изготовления белых и светло-окрашенных изделий.

Ароматические амины и их производные относятся к группе окрашивающих стабилизаторов. Производные тиокарбамида, диалкилдитиокарбаматы практически не окрашивают полимер.

Большинство из фенольных стабилизаторов практически не окрашивают полимерные материалы как при введении в них, так и после действия на них УФ-излучения. Незначительное изменение окраски полимера, содержащего фенольные стабилизаторы, связано с тем, что под действием высоких температур или УФ-лучей некоторые фенольные стабилизаторы могут превращаться в окрашенные соединения.

Фосфорсодержащие стабилизаторы типа фосфитов сами по себе не окрашивают полимер, но продукты их гидролиза – замещенные фенолы – могут в определенных условиях изменять окраску полимера. Поэтому фосфиты нужно применять только в условиях, исключаяющих их гидролиз.

В некоторых случаях возникновение окраски может быть вызвано взаимодействием стабилизатора с другими компонентами полимерной композиции.

2.Токсичные и нетоксичные стабилизаторы. Токсичные стабилизаторы можно использовать только для полимеров технического назначения. Нетоксичные стабилизаторы применяют в композициях, непосредственно соприкасающихся с пищевыми продуктами или с организмом человека.

Ароматические амины относятся к токсичным соединениям. Производные тиокарбамида и дитиокарбаматы характеризуются средней токсичностью, а производные тиодипропионатов являются практически нетоксичными стабилизаторами.

Производные фенола характеризуются низкой токсичностью, поэтому многие из них разрешены организациями здравоохранения для контакта с пищевыми продуктами, а 2,4,6-три(4-гидрокси-3,5-дитрет-бутилбензил)мезитилен разрешен для защиты детских сосок. Фосфиты относятся к малотоксичным веществам. Оловоорганические соединения, содержащие серу, характеризуются более высокой токсичностью. Токсичность солей органических и неорганических кислот зависит главным образом от природы катиона. Все свинцовые соли характеризуются выраженной токсичностью; стеараты кальция и цинка разрешены для контакта с пищевыми продуктами.

3. Летучие и нелетучие стабилизаторы. Способность к образованию водородных связей, обеспечивающая межмолекулярное взаимодействие, в известной степени определяет летучесть стабилизаторов. Имеющиеся в молекуле фенола или амина заместители, экранирующие НО- или НН-группу, создают препятствия к образованию водородных связей.

Высокая летучесть 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола ограничивает сферу его применения, особенно тогда, когда возможно действие высоких температур (при переработки полимера) или действие умеренных температур, но в течение длительного времени (сушка полимера). Для процессов высокотемпературной переработки полимеров

используют стабилизаторы группы трис- или тетрафенолов, обладающие низкой летучестью.

3.4 Факторы, определяющие антиокислительную активность стабилизаторов

Антиокислительная активность (АОА) стабилизаторов определяется совокупностью так называемых «химических» и «физических» факторов. К *химическим* факторам относят кинетические характеристики реакций антиоксиданта, окисляемого субстрата и продуктов их превращений. К *физическим* факторам относятся растворимость стабилизатора в полимере, способность мигрировать в контактирующие среды, летучесть, и др. Таким образом, термин «эффективный стабилизатор» следует относить не к самому антиоксиданту, а к системе антиоксидант – полимер, и может оказаться, что стабилизатор, будучи эффективным в одном полимере, окажется неэффективным в другом и наоборот.

Антиоксиданты должны обеспечивать эффективную защиту полимера в процессе переработки, изготовления изделий и конечного их использования под воздействием существующих условий окружающей среды.

При выборе антиоксиданта для определенного типа полимера следует принимать во внимание его *летучесть* в условиях переработки и эксплуатации изделия. В целом наблюдается естественная тенденция уменьшения летучести с ростом молекулярной массы соединения. Антиоксиданты, используемые в условиях длительного воздействия тепла, обычно имеют молекулярную массу свыше 700 г/моль. Летучесть зависит также от структуры молекулы стабилизатора в целом. Соединения с ароматическими фрагментами в молекуле антиоксиданта менее летучи, чем с алифатическими фрагментами. Способность к образованию водородных связей, осуществляющих межмолекулярное взаимодействие, также в большой степени определяет летучесть стабилизаторов. Так, имеющиеся в молекуле фенола экранирующие заместители в *орто*-положении к гидроксильной группе создают препятствия к образованию водородных связей, способствуя возрастанию летучести соединения, т.к. при этом ослабляется возможность межмолекулярного взаимодействия. В условиях переработки и эксплуатации полимеров или изделий из них при высоких температурах эти обстоя-

тельства являются решающими. В частности, высокая летучесть 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (торговое название ионол, агидол 1) – одного из наиболее известных антиоксидантов – ограничивает сферу его применения особенно тогда, когда возможно действие высоких температур.

Эффективность антиоксиданта при переработке зависит от его способности достигать места атаки полимерной молекулы путем диффузии в вязком расплаве. Важны также совместимость и растворимость стабилизаторов в твердом полимере, стойкость к миграции в окружающую среду.

Степень *совместимости* стабилизатора с полимером должна быть достаточной, чтобы обуславливать отсутствие «выцветания» и равномерность распределения в массе, но в то же время невысокой – для наиболее рационального распределения этого стабилизатора в структуре полимера, т.е. обеспечивать увеличенную концентрацию его в наиболее уязвимых для окисления участках структуры полимера (на поверхности, в аморфных областях и дефектах структуры полимера). Например, бис- и полиядерные фенолы характеризуются более низкой растворимостью, чем монофенолы. Однако величины их растворимости при реальных дозировках в полимерах обеспечивают им необходимую совместимость.

Важно помнить, что АОА определяется не только реакционной способностью антиоксиданта, но и параметрами, характеризующими сам окисляемый субстрат. Структура полимера и наличие в ней низкомолекулярных веществ могут заметно изменять соотношение скоростей реакций, в которых участвует антиоксидант и продукты его превращений, и тем самым влиять на его АОА.

Стабилизаторы также должны отвечать соответствующим требованиям безопасности, если полимерное изделие будет использоваться в контакте с пищевыми продуктами или питьевой водой, в игрушках или изделиях медицинского и фармацевтического назначения.

Контрольные вопросы

1. Назовите способы, которыми можно замедлить процесс окисления полимеров.
2. При термоокислении полимеров образуются пероксидные радикалы ROO^\bullet . Для ингибирования дальнейшего окисления в полимеров вводят стабилизаторы - доноры водорода. Стабилизаторы этого типа относятся к первичным антиоксидантам. Опишите механизм действия таких стабилизаторов.

3. Для того чтобы избежать реакций разветвления, вызванных термически инициированным образованием алкоксильных и гидроксильных радикалов при разложении гидропероксида, используются так называемые разрушители гидропероксидов. Опишите механизм их стабилизирующего действия.

4. Разрушители гидропероксидов классифицируются как вторичные антиоксиданты для полимеров. Опишите механизм их стабилизирующего действия. Приведите примеры.

5. Сложные эфиры тиодипропионовой кислоты эффективно тормозят процессы термоокисления. Приведите основные реакции ингибирования окисления, происходящие с участием.

6. По типу синергизма смеси антиоксидантов Дж. Скотт разделил на две группы. Назовите эти группы. Охарактеризуйте механизмы их действия.

7. Для ингибирования термоокисления полипропилена использована смесь фосфита с Ирганоксом 1010. При этом был зафиксирован эффект синергизма. К какому типу синергизма относится данный эффект. Предложите механизм его формирования.

8. Для ингибирования термоокисления полиэтилена использована смесь лаурилтиодипропионата с антиоксидантом фенольного типа. При этом был зафиксирован эффект синергизма. К какому типу синергизма относится данный эффект. Предложите механизм его формирования.

9. Предложите критерии эффективности действия антиоксиданта для полимеров.

10. Появление антиокислительного синергизма зафиксировано при использовании смесевых композиций состава «2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол – N-фенил-β-нафтиламин». Назовите тип синергизма, приведите схему его формирования.

Литература

1. Цвайфель, Х. Добавки к полимерам: справочник / Х. Цвайфель, Р.Д. Маер, М. Шиллер. – СПб.: Профессия, 2010. – 1144 с.

2. Денисов, Е.Т. Радикальные реакции в химии, технологии и живом организме: Лекции. [Электронный ресурс] Е.Т. Денисов – Режим доступа: <http://lion.icp.ac.ru/e-learn/denisov/Chap12/Chap12.htm>, свободный.

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

4 ПРИНЦИПЫ ЗАЩИТЫ ПОЛИМЕРОВ ОТ ОЗОННОГО СТАРЕНИЯ

4.1 Классификация антиозонантов

Основной путь предотвращения озонной деструкции каучуков и резин – поиск веществ, которые реагируют с озоном быстрее, чем озон реагирует с двойными связями каучуков. Их называют (по механизму действия) химически активными антиозонантами.

Вторая группа антиозонантов – физические антиозонанты или инертные антиозонанты, образующие на поверхности изделий эластичную защитную пленку.

Таковыми антиозонантами являются воски, а также озоностойкие покрытия из хлоропренового каучука, хлорсульфированного полиэтилена и др.

Повышение стойкости к озонному старению может быть достигнуто также химической модификацией поверхности полимерного изделия (например, гидрированием) для уменьшения содержания в макромолекулах ненасыщенных связей, а также изменением конструкции изделий с целью снижения в условиях их эксплуатации растягивающих напряжений.

Есть и другие защитные приемы. Многие технические задачи решаются умелым подбором состава полимерной композиции. К сожалению, все эти решения – частные. Для каждого нового изделия приходится эмпирически подбирать оптимальное сочетание компонентов в зависимости от свойств.

Стойкость резин к озонному старению оценивают по изменению следующих характеристик растянутых образцов:

- 1) *степени растрескивания* (для этого по фотографиям образцов составляют условную 4-, 6- или 10-балльную шкалу);
- 2) *времени до появления трещин $\tau_{и}$* ;
- 3) *времени до разрыва $\tau_{р}$* .

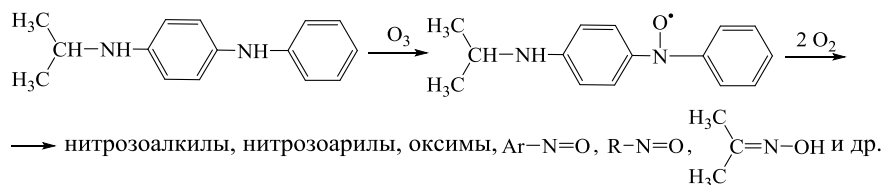
4.2 Химически активные антиозонанты

В качестве химически активных антиозонантов применяют производные *пара*-фенилендиамина, (например, N-фенил-N'-изопропил-*пара*-фенилендиамин, N,N-дифенил-*пара*-фенилендиамин), производные дигидрохинолина (6-этокси-2,2,4-триметил-1,2-дигидро-хинолин).

Защита от действия озона осуществляется также некоторыми дитиокарбаматами, производными мочевины и тиомочевины (N-бутил-N,N'-дибутилтиомочевина), *n*-алкокси-N-алкиланилином. К антиозонантам также относятся нитрозоалкилы, нитрозоарилы, оксимы и др.

Лучшие из антиозонантов, в частности, диалкильные производные *пара*-фенилендиамина замедляют процесс озонного старения в 8-10 раз.

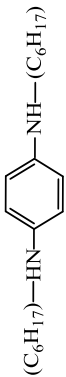
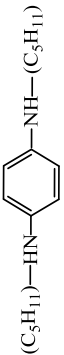
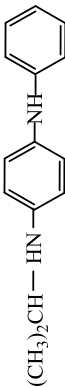
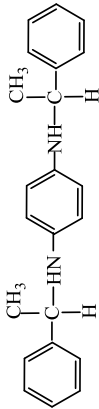
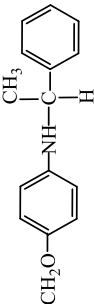

На ряде примеров был доказан механизм химического взаимодействия антиозонанта, представляющего собой ароматический вторичный диамин, с озоном. Предполагаемая схема взаимодействия озона с замещенными *p*-фенилендиаминами включает образование и превращения нитроксильных радикалов.



Первой стадией процесса является, видимо, перенос электрона, так как установлена корреляция между экспериментально определяемой степенью замедления антиозонантом озонолитической деструкции макромолекул бутадиен-стирального каучука (раствор в бензоле) и рассчитанной с помощью метода молекулярных орбиталей энергией высшей занятой молекулярной орбитали для антиозонанта, зависящей от строения заместителей и косвенно связанной с легкостью отрыва электрона неподеленной пары на ядре азота. Приведенные данные свидетельствуют о том, что чем слабее связь электронов неподеленной пары с ядром, тем выше реакционная способность антиозонанта.

Таблица 4.1

Эффективность защитного действия антиозонантов

Соединение	Формула	Время появления трещин, мин	$k \cdot 10^6$, л/(моль·с)
N,N -ди- <i>n</i> -октил- <i>n</i> -фенилендиамин		840	7
N,N -диизопентил- <i>n</i> -фенилендиамин		870	8
<i>N</i> -изопропил- N' -фенил- <i>n</i> -фенилендиамин		500	7
N,N' -ди- α -метилбензил- <i>n</i> -фенилендиамин		250	5
<i>N</i> - α -метилбензилазидин		90	4
Метилолеат		80	1
Без стабилизатора		0,5	

Аналогичные данные получены относительно реакционной способности диалкил- и диарилзамещённых по отношению к озону.

Константы скорости реакций производных *пара*-фенилендиамина с озоном значительно выше, чем с двойной связью углеродной цепи и равны 106-107 л/(моль•с) (табл. 4.1). Аналогичные константы скорости для реакции озона с двойными С=С связями составляют 104-105 л/(моль•с). На основании этого сделан вывод о том, что атака О₃ направлена преимущественно на молекулу антиозонанта, и что только после его исчерпания происходит накопление озонидов в олефине.

Существует определённая зависимость между скоростью реакции антиозонантов с озоном и эффективностью антиозонанта. В таблице 3.3 сравниваются эффективности защитного действия некоторых соединений, характеризуемые временем до появления трещин при экспозиции резины в озонной камере.

Рассматривая эффективность действия различных производных *пара*-фенилендиаминов в качестве антиозонантов в резинах, необходимо учитывать не только их реакционную способность по отношению к озону, но и их различную диффузионную способность. В работах, где изучалась озоностойкость резин, защищаемых производными *пара*-фенилендиаминов с различным строением заместителей, приведены данные, позволяющие в какой-то мере дифференцировать роль этих характеристик антиозонантов в их защитном действии.

Изложенное позволяет заключить, что в настоящее время нет общепризнанной и в достаточной мере обоснованной точки зрения на механизм действия антиозонантов. Однако этот механизм, надо полагать, различен для разных типов соединений, и, вероятно, один тип антиозонантов действует не по одному, а по разным механизмам. Вводят антиозонанты в резиновую смесь при ее изготовлении (1-3 % от массы каучука). Следует учитывать, что вследствие высокой реакционной способности значительная часть антиозонантов «теряется» при вулканизации резин в присутствии ускорителей вулканизации тиазольного типа (от 20 до 40 %), дифенилгуанидина или тиурамов (от 70 до 80 %).

4.3 Инертные антиозонанты

К группе инертных антиозонантов относятся насыщенные углеводороды (парафин, церезин, воски, некоторые каучуки), которые не реагируют с озоном и образуют на поверхности резин эластичную, малопроницаемую для озона пленку.

Физические антиозонанты вводят в резиновую смесь при ее изготовлении или наносят на поверхность резин окунанием последних в расплавленный воскообразный антиозонант; этот процесс называют «воскованием».

Сущность явления образования пленки физическими антиозонантами, вводимыми в резиновую смесь, сводится к следующему: при охлаждении резин после процесса вулканизации введенный в резиновую смесь воск образует в резине пересыщенный раствор, из которого в дальнейшем происходит его кристаллизация. Кристаллизация вещества из пересыщенного раствора в полимере может осуществляться как в объеме, так и на его поверхности («выцветание»). Последнее приводит к образованию защитной пленки.

Эффективность защитного действия восков связана в первую очередь с озонопроницаемостью этой пленки, определяемой толщиной пленки и основными физико-химическими характеристиками воска. Оптимальными защитными свойствами обладают воски с длиной молекулярной цепи в 20–50 углеродных атомов. Лучше использовать *изо*-парафины, так как они не кристаллизуются и дают прочный слой.

Эффективность воска в большой степени зависит от температуры эксплуатации резин; обычно с повышением температуры эксплуатации защитное действие воска ухудшается. Чем выше температура плавления воска (в определенных пределах), тем в большем интервале температур при прочих равных условиях он может работать. При повышении температуры эксплуатации резин необходимо применение восков с более высокой температурой плавления. Имеются данные, свидетельствующие о том, что эффективная защита осуществляется при условии, если температура эксплуатации резин на 15–20 °С ниже температуры плавления воска. Эта величина уменьшается при повышении дозировок воска и применении смешанных восков.

С учетом того, что температура плавления не может служить однозначной характеристикой специфического воскообразного состояния вещества с широким температурным интервалом размягчения,

были предложены новые характеристики восков – температура начала и температура полного размягчения, определяющиеся при изучении термомеханических свойств восков.

Защитное действие инертных антиозонантов растет с увеличением их концентрации. Однако практически применение антиозонантов в концентрациях, значительно превышающих предел их растворимости, не представляется возможным. Предел эффективной концентрации воска связан, по-видимому, с большой степенью пересыщения раствора воска в резине, способствующей интенсивной кристаллизации воска в объеме, что может оказывать лишь отрицательное влияние на однородность и, следовательно, на стойкость резин к атмосферному растрескиванию. С учетом данных об эффективности защитных восков, а также их отрицательного влияния на ряд технологических свойств резин рекомендуется применять воски в количествах, не превышающих трех весовых частей.

Поверхностная защита резин с помощью инертных антиозонантов эффективна в статических условиях эксплуатации резинотехнических изделий или при их хранении. В динамических условиях эксплуатации и при повышенных температурах происходит разрушение защитного слоя.

На практике в резиновую смесь вводят 2 или 3 антиозонанта разной химической структуры, при этом количество каждого составляет 2–3 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. В большинстве случаев химические антиозонанты применяют совместно с защитными восками, в таких комбинациях обычно ощутимо выражен синергический эффект. Это можно объяснить тем, что при наличии пленки воска на поверхности резины химический антиозонант диффундирует в нее при любом содержании его в резине. Количество перешедшего в пленку антиозонанта будет определяться законом распределения. Расчет показывает, что при введении в резину 2 вес. ч. ФПФД (меньше предела растворимости) содержание его в мономолекулярном поверхностном слое резины будет на два порядка меньше, чем в образовавшейся на резине пленке воска толщиной 10 мк (растворимость этого антиозонанта в парафине около 0,1 %). Таким образом, воск способствует резкому увеличению содержания на поверхности резины антиозонанта, равномерно распределенного в сплошной пленке.

Наиболее эффективные системы антиозонантов, состоящие из ФПФД, параоксинеозона, ацетонанила и ряда других продуктов, увеличивают τ_a в атмосферных условиях в несколько раз.

Несколько слов следует сказать о влиянии на этот процесс функциональных заместителей. Установлено, что галогенированные каучуки более стойки к озонному разрушению. Существенно, правда, лишь изменение химической природы заместителей, примыкающих вплотную к двойным связям.

Реальный процесс озонного растрескивания осложняется действием солнечной радиации и кислорода, и механизм его нельзя считать точно установленным.

Контрольные вопросы

1. Назовите пути повышения стойкости полимерных материалов к озонному старению.
2. По механизму действия антиозонанты разделяют на две группы. Назовите эти механизмы. Охарактеризуйте принципы их действия.
3. Стойкость резин к озонному старению оценивают по ряду характеристик. Перечислите эти характеристики.

Литература

1. Разумовский, Г. С. Атмосферный озон и земная резина / Г.С. Разумовский, Г.Е. Заиков // Химия и жизнь. – №5. – 1987. – С. 36-40. [электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.nts-lib.ru/Online/subst/aoizr.html>
2. Основы технологии переработки пластмасс / под ред. В.Н.Кулезнёва и В.К.Гусева. – М.: Химия, 2004. – 600 с.
3. Федюкин, Д. Л. Технические и технологические свойства резин / Д.Л. Федюкин, Ф.А. Махлис. – М.: Химия, 1985. – 240 с.
4. Сорока, Л. С. Промышленная органическая химия. Основной органический синтез: учеб. пособие. Сорока Л.С., Волгина Т.Н. – Томск: Том.политех.ун-т, 2006. – 180 с.
5. Сторожук, И. Полимеры без меры // The Chemical Journal. – 2003. – Май. – С. 71-73.
6. Разумовский, С. Д. Исследование механизма защитного действия антиозонанта – N-фенил-N'-изопропил-пара-фенилендиамин / С.Д. Разумовский, Л.С. Баташова // ВМС. – 1969. – Т.(А)XI. – №3. – С. 588–595.
7. Кузьминский, А. С. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров / А.С. Кузьминский, С.М. Кавун, В.П. Кирпичев. – М.: Химия, 1976.
8. Braden, M. Role of diffusion in antiozonant action / M. Braden // Journal of Applied Polymer Science. – 1962. – V.6. – №. 19. – P. 56–58.
9. Мурказанова, М.М. Стабилизаторы полимерных материалов / М.М. Мурказанова [и др.] // Пластические массы. – 2013. – № 2. – С. 37–43.

5 ПРИНЦИПЫ ЗАЩИТЫ ПОЛИМЕРОВ ОТ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ

5.1 Пути снижения горючести

Все способы снижения горючести полимеров в большей или меньшей степени связаны с изменением переноса тепла в системе. При этом может измениться соотношение между эндотермическими и экзотермическими элементарными реакциями.

Чтобы снизить горючесть, необходимо воздействовать на процесс горения и в конденсированной, и газовой фазах.

При протекании реакции в газовой фазе в *предпламенной* области образуются топливо для пламени, сажа и пр.

Для снижения скоростей реакций, происходящих в *газовой фазе* и поддерживающих процесс горения, можно:

а) уменьшать концентрацию горючих газов, используя полимеры или добавки, разлагающиеся с выделением негорючих и малогорючих продуктов;

б) ингибировать добавками или фрагментами полимерных цепей реакции, ответственные за разветвление цепного процесса горения, химическим воздействием на активные центры пламени,

в) дезактивировать активные центры путём их столкновения с аэрозольными частицами, образующимися при газификации и горении полимерных материалов.

Реакции в *конденсированной* фазе фактически приводят к двум основным типам продуктов: газообразным веществам (горючим и негорючим); твердым продуктам (углеродсодержащим и минеральным).

Для замедления или подавления процесса, происходящего в *конденсированной фазе* и приводящего к газификации полимера, можно:

а) применять полимеры с повышенной термической стабильностью, например, полимеры с ароматическими или гетероциклическими звеньями в основной цепи, либо модифицировать полимеры, создавая сшитые структуры;

б) использовать добавки, уменьшающие количество газообразных продуктов деструкции, например, направляющие процесс деструкции по пути образования нелетучего карбонизованного остатка;

в) вводить добавки, разлагающиеся с поглощением тепла.

Разрыв цикла горения возможен также *на поверхности раздела между конденсированной и газовой фазами* в результате изменения массо- и теплообмена между этими фазами. Это достигается предварительным нанесением на поверхность защитного покрытия (или образованием защитного поверхностного слоя в ходе термического разложения полимерного материала). Покрытия могут быть трудновоспламеняемыми или негорючими, предотвращающими воспламенение основного полимерного материала, или теплоизолирующими. Основное назначение покрытий – ослаблять воздействие на материал обратного теплового потока от пламени.

В качестве термоизолирующих покрытий используют полимеры, обладающие при термическом разложении, повышенной склонностью к коксообразованию, а также карбоцепные полимеры с добавками фосфор- или борсодержащих соединений. При этом на поверхности образуется стекловидный слой или слой в виде твердой пены с закрытыми порами. Этот защитный слой ограничивает выход в газовую фазу горючих продуктов термодеструкции полимера и уменьшает тепловое воздействие на полимер.

В разработке полимерных материалов пониженной горючести в настоящее время можно выделить следующие направления:

1. Синтез негорючих полимеров.

С точки зрения характеристик горючести полимерных материалов это направление является наиболее плодотворным и перспективным. Достигнуты определённые успехи в синтезе неорганических и элементо-органических полимеров, огнестойкость которых выше, чем огнестойкость органических. Однако области применения этих материалов на данном этапе ограничивают недостаточная сырьевая база и связанный с этим недостаточный объем производства таких полимеров. Применение таких полимеров ограничивают также трудности синтеза и переработки их в изделия, высокая стоимость. Подобные полимерные материалы предназначены для использования в областях новой техники, где вопросы пожарной безопасности стоят особенно остро ввиду жестких условий эксплуатации материалов.

2. Химическое модифицирование полимеров.

Повышение огнестойкости органических полимеров может быть достигнуто за счёт проведения галогенирования, фосфорилирования и других процессов карбонизации, графитизации и т.д. Химическое модифицирование традиционных промышленных полимеров может быть

объемным или поверхностным, затрагивающим лишь поверхностные слои полимерного материала.

К химическому модифицированию отнесено использование реакционноспособных антипиренов, которые включаются в молекулярную структуру конечного продукта в результате совместных полиреакций с исходным мономером.

Модификацию часто осуществляют в процессе синтеза полимера. При этом либо используют другие сомомеры при проведении реакций полимеризации, либо из одних и тех же исходных мономеров, но с применением других катализаторов и условий получают полимеры с иной природой химических связей.

3. Применение наполнителей.

В производстве многих видов полимерных материалов пониженной горючести используют наполнители, как *активного* типа, так и *неактивные*. Это направление снижения горючести неприменимо для разработки таких видов материалов, как органические стекла, пленки и волокна.

Введение негорючих наполнителей в полимеры позволяет снизить содержание горючей составляющей материала, повлиять на теплофизические характеристики последнего и на условия тепло- и массообмена при горении. Для этой цели кроме дисперсных наполнителей (мел, песок) могут применяться и волокнистые (стеклянные волокна, асбест). Обычно для снижения горючести материала наполнители вводят в большом количестве (> 20 мас. %).

4. Нанесение огнезащитных покрытий.

Назначение огнезащитных покрытий состоит в уменьшении вероятности возгорания защищаемого объекта при воздействии огня.

Огнезащитные покрытия находят применение в промышленном и гражданском строительстве, в производстве транспортных средств для предотвращения возгорания изделий из древесины, древесноволокнистых плит, пластиков.

5. Применение антипиренов¹⁵.

Применение антипиренов является распространенным и эффективным способом снижения горючести полимерных материалов. На-

¹⁵ Антипирен - (от греч. «anti» – приставка, означающая противодействие, и греч. «руг» – огонь) – компонент, добавляемый в материалы органического происхождения с целью обеспечения огнезащиты

ряду с реакционноспособными антипиренами широко используют инертные или, как их часто называют, антипирены аддитивного типа. Они механически совмещаются с полимерным субстратом.

6. Комбинация различных способов.

5.2 Антипирены: классификация и механизм их действия

Антипирены делят на три большие группы:

1. Добавки, химически взаимодействующие с полимером.
2. Интумесцентные (вспучивающиеся) добавки.
3. Добавки, механически смешиваемые с полимером (инертные).

Добавки **первого** типа применяются в основном для реактопластов (эпоксидных, ненасыщенных полиэфирных и т.п. смол). В полиэфирных смолах используется, в основном, дибромнеопентил гликоль (DBNPG). Для эпоксидных смол лучшей системой признаны органические соединения фосфора. Эти соединения встраиваются в химическую сетку реактопластов и не ухудшают физико-механических свойств изделий.

Добавки **второго** типа останавливают горение полимера на ранней стадии, т.е. на стадии его термического распада, сопровождающегося выделением горючих газообразных продуктов. Идея защиты материала от огня путем образования на его поверхности коксовой "шапки" была доведена до логического конца, когда стали разрабатываться и применяться так называемые вспучивающие покрытия. Эти покрытия при воздействии огня образуют пористый пенококс, увеличивая толщину в десятки раз. Образующий кокс имеет низкую теплопроводность и какое-то время защищает основной материал или конструкцию от теплового потока. Вспучивающие покрытия представляют собой сложные композиции, состоящие из полимерного связующего и целого ряда добавок для обеспечения вспенивания, необходимой вязкости и быстрой карбонизации при нагреве. Т.о., интумесцентный процесс заключается в комбинации коксообразования и вспенивания поверхности горящего полимера. Образующийся вспененный ячеистый коксовый слой, плотность которого уменьшается с ростом температуры, предохраняет горящий материал от воздействия теплового потока или пламени (рис. 5.1).

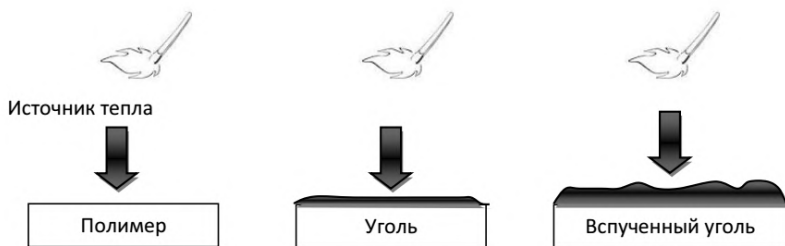


Рисунок 5.1. Уголь и разбухание при нагревании

Добавки *третьего* типа применяются для термопластов, реактопластов и эластомеров. Инертные антипирены способны экстрагироваться водой или моющими средствами, склонны к миграции, выпотеванию из материала. В процессе старения горючесть таких материалов возрастает. Эти недостатки являются причиной наблюдающейся тенденции к некоторому сокращению объема потребления инертных антипиренов по сравнению с реакционноспособными.

С наилучшей стороны в качестве антипиренов зарекомендовали себя соединения, содержащие элементы V и VII групп таблицы Менделеева; наиболее эффективны соединения фосфора, хлора, брома, сурьмы.

По механизму действия антипирены подразделяют на три группы:

- 1) Антипирены, ингибирующие радикальноцепные процессы в газовой фазе.
- 2) Антипирены, разлагающиеся с выделением негорючих газов (замедление горения обусловлено снижением температуры полимерного материала и разбавлением горючих продуктов пиролиза негорючими).
- 3) Антипирены образующие защитные плёнки и катализирующие процесс образования пиролизных продуктов (кокса).

К первой группе относят *галогенсодержащие* антипирены, которые ингибируют горение в поверхностной и предпламенной зонах или служат источником негорючих летучих продуктов разбавителей горючей смеси (в средах с высоким содержанием горючего и кислорода). Галогеноводороды, галогены, реже более сложные соединения, образующиеся из них при сравнительно низких температурах, взаимодействуют с активными радикалами HO^\bullet , H^\bullet , O^\bullet , RO^\bullet , что приводит к снижению скорости горения, вплоть до угасания пламени.

К антипиренам второй группы относятся *гидроксиды* алюминия, магния, соединения бора (тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ («бура»), борат цинка), силикаты, карбонаты (углекислый кадмий). Они разлагаются с выделением воды, углекислого газа, которые охлаждают и разбавляют пламя.

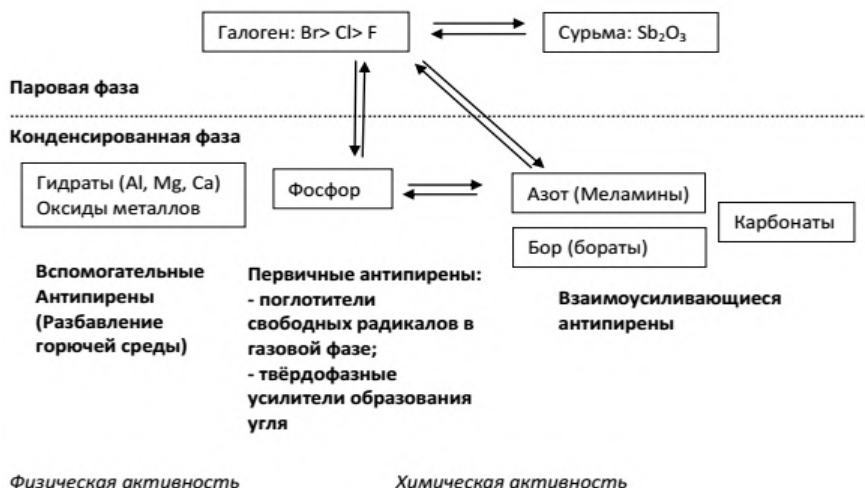


Рисунок 5.2. Схематическое представление действия антипиренов в газовой (паровой) и конденсированной фазах

К третьей группе относят антипирены, механизм действия которых обусловлен преобладающим влиянием на процесс горения образующихся на поверхности защитных слоев. Эти слои состоят из нелетучих остатков (главным образом – окислов металлов), образующихся при разложении неорганических соединений. Антипирены, которые способны создавать плотные поверхностные защитные слои, создают своего рода физический барьер действию пламени на полимер, затрудняют диффузию горючих газов в пламя. К таким антипиренам относят *бораты* (метаборат бария ($\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), борат цинка, тетрафторборат аммония).

Таблица 5.1

Классификация антипиренов по основному действующему элементу или группировке

№	Класс антипиренов	Типичные представители	Примечания и пояснения
1	2	3	4
1	<p>Бромированные углеводороды, в т.ч.: а) реактивные; б) аддитивные</p>	<p>а) Тетрабромбисфенол А (ТВА), бромированные полиолы, тетрабром-фталевый ангидрид; б) декабромдифенилоксид (DBDPO), гексабромциклогексан, бромированный полистирол, производные ТВА</p>	<p>Применяют совместно с синергистами – оксидами сурьмы (3:1). Бесперспективны с точки зрения токсичности.</p>
2	<p>Соединения фосфора, в т.ч.: а) эфиры фосфорной кислоты; б) неорганические соединения фосфора, фосфинаты и N/P-системы</p>	<p>а) Три(хлорпропил)фосфат, три-дихлоризопропилфосфат, триарилфосфат, триалкилфосфаты; б) красный фосфор и полифосфаты аммония, фосфинаты Al, Zn</p>	<p>Органические фосфаты одновременно являются пластификаторами для ПВХ. Механизм интумесценции – коксование и вспучивание поверхности горящего полимера и образование защитного слоя.</p>

Продолжение таблицы 5.1

1	2	3	4
3	Гидроксиды металлов	Алюминия тригидрат (АГН), магния гидроксид	АГН эффективен для пластиков, перерабатываемых при 230°С (полиолефины, ПВХ). Гид- роксид магния более перспективен из-за лучшего дымоподавления и низкой стоимости
4	Хлорированные углеводороды	Олигомерные хлорпарафины	Одновременно являются пластификаторами для ПВХ. При- меняют совместно с синергистами – оксидами сурьмы (3:1)
5	Производные мелamina	Цианураты и фосфаты мелamina	Механизм интумесценции
6	Другие	Борат цинка, соединения молибдена	Проявляют высокие дымоподавляющие свойства, кон- курируют с оксидами сурьмы

Полифосфорные кислоты и ангидриды, образующиеся при горении полимеров, содержащих *соединения фосфора*, снижают кислородопроницаемость пенококса, образующегося на поверхности горящего полимера, и тем самым замедляют горение. Примерами таких антипиренов являются диаммонийфосфат, магнийортофосфат и др.

Для защиты изделий из полимеров обычно используются комбинации антипиренов разного типа действия, обладающие синергическим эффектом. Схематическое представление действия антипиренов приведено на рис. 5.2.

Классификация антипиренов по основному действующему элементу или группировке представлена в таблице 5.1.

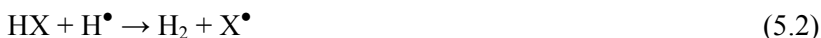
5.2.1 Галогенсодержащие антипирены

5.2.1.1 Механизм действия галогенсодержащих антипиренов

Ниже представлен наиболее часто обсуждаемый механизм действия галогенсодержащих антипиренов. Основная роль отводится галогеноводородам, которые образуются при термическом разложении галогенсодержащих органических соединений (RX) в конденсированной фазе или в газовой фазе по реакции:



Галогениды водорода HX (X= Br, Cl), возникающие в результате этой реакции, могут реагировать в газовой фазе с наиболее активными радикалами цепного процесса (HO• и H•), распространяющими пламя, уменьшая их концентрацию по реакциям:



При этом образуются менее реакционноспособные галогенные свободные радикалы X•, что ведёт к общему замедлению кинетики горения.

При столкновении с молекулами углеводородного топлива возможна регенерация галогеноводорода:



Такое представление механизма ингибирования горения является несколько упрощенным, оно не учитывает сложной последовательности реакций превращения топлива и не объясняет различную эффективность галогенсодержащих соединений.

Эффективность галогенсодержащих соединений в реакциях ингибирования окисления зависит от ряда параметров.

Во-первых, она определяется тем, насколько легко могут диссоциировать связи C–X. С этих позиций эффективность возрастает в ряду $F < Cl < Br < I$. Это подтверждают, в частности, значения минимальных содержаний галогена (в %), необходимых для придания свойства самозатухания некоторым плёнообразователям:

Таблица 5.2

Минимальное содержание галогена, необходимое для придания свойства самозатухания некоторым плёнообразователям

Полимер	Содержание галогена, %	
	Br	Cl
Полиолефины	20	40
Полиакрилаты	16	20
Полиэпоксиды	13-15	26-30
Полиэфиры	12-15	25
Полиуретаны	12-14	18-20

В такой же ряд по эффективности ингибирования горения располагаются галогенводороды.

Во-вторых, эффективность антипирена зависит не только от содержания галогена, но и от радикала, к которому он присоединён.

В-третьих, преимущество даёт применение добавок, которые вводят галогенированное вещество в пламя в том же температурном диапазоне, в котором полимер разлагается на летучие горючие продукты. Тогда горючее вещество и ингибитор достигают газовой фазы в соответствии с принципом «в нужном месте в нужное время».

В-четвертых, выбор антипирена зависит от его поведения в условиях переработки (стабильность, плавление, распределение и т.п.) и/или его влияния на свойства конечного материала.

В качестве антипиренов обычно используют бромированные и хлорированные органические соединения. Йодсодержащие материалы

стараяются не применять, поскольку они проявляют меньшую стабильность, чем их бромированные и хлорированные аналоги.

Хлорсодержащие антипирены

Хлорсодержащие антипирены, в целом, менее термостабильны, по сравнению с бромсодержащими. Кроме того, хлорсодержащие антипирены выделяют хлор в *широком интервале* температур, поэтому содержание его в газовой фазе низкое.

Применяются в основном 3 типа хлорсодержащих антипиренов:

- хлорированные парафины ($C_nH_{2n+2-m}Cl_m$). Типично они содержат от 30 до 70% хлора по весу и имеют длину от 10 до 30 углеродных единиц. Они могут быть жидкими и твёрдыми.

- хлорированные циклоалифатические углеводороды;

- хлорированные алкилфосфаты.

Из хлорсодержащих органических замедлителей горения алифатические соединения типа хлорпарафинов наиболее эффективны, но они разлагаются при сравнительно низких температурах, и продукты их разложения могут вызывать коррозию перерабатывающего оборудования.

Хлорсодержащие антипирены относительно дешевы, обладают высокой светостабильностью. Их чаще всего используют в комбинации с оксидами сурьмы в качестве синергиста. Некоторые их представители приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3

Хлорсодержащие промышленные антипирены

Название	Использование
1	2
Хлорпарафины	Выпускаются с содержанием хлора до 72% в жидкой или твёрдой форме, в зависимости от длины углеводородного радикала, на основе которого они синтезированы. Чаще всего используются в качестве пластификаторов ПВХ совместно с ДОФ или ДБФ. Основное применение – линолеум и кабельная изоляция.

1	2
Хлорированные цикло-алифатические углеводороды	Основной представитель соединений данного класса – додекахлордиметилдibenзоциклооктан. Это соединение может применяться для широкого спектра полимеров, включая полиамиды и полиолефины. Часто используется совместно с синергистами, такими как оксид сурьмы и борат цинка. Данный антипирен обладает комплексом ценных свойств: высокая теплостойкость (до 3200С); высокая светостойкость; не мигрирует на поверхность; не пластифицирует полимер; образует очень мало дыма; низкая плотность и низкая цена.
Хлорированные алкилфосфаты	Выпускаются в трёх основных модификациях: три(2-хлорэтил)фосфат (ТСЕР); три(2-хлор1-метилэтил)фосфат (ТСРР); три(2-хлор(1-хлорметил)этил)фосфат (ТДРР). В основном данные соединения вводятся в полиуретановые пены в количестве от 5 до 15% в зависимости от плотности пены и требований к конечной продукции.

Бромсодержащие антипирены

Бромсодержащие антипирены более эффективны, чем хлорсодержащие, так как продукты их горения менее летучи. Бромсодержащие антипирены разлагаются в *узком интервале* температур, обеспечивая, таким образом, оптимальную концентрацию брома в газовой фазе. При сжигании бромсодержащих антипиренов не выделяется токсичных соединений (диоксинов и фуранов).

Бромсодержащие антипирены: могут быть ароматическими и алифатическими. Алифатические соединения брома более активны, но менее стабильны при переработке, поэтому наиболее широко распространены ароматические бромсодержащие антипирены.

Эти добавки действуют преимущественно в газовой фазе посредством высвобождения летучих соединений брома, таких как бромид водорода.

Таблица 5.4

Примеры алифатических и ароматических бромсодержащих антипиренов

Название	Использование
1	2
Дибромнеопентил гликоль (DBNPG) и его производные	Применяется для полиэфирных смол в процессе синтеза. Содержит 60% брома. Обладают высокой термостабильностью и химстойкостью. Высокоэффективный антипирен. Высокая светостойкость. Может также использоваться в жёстких полиуретановых пенях.
Трибромнеопентанол (TBNPA)	Содержит 70% алифатически присоединенного брома, вводится на стадии синтеза, химически взаимодействует с полимером. Обладает очень высокой термо- и светостойкостью. Не подвержен гидролитической деструкции. Хорошо растворим в полиолах, что делает его особенно подходящим для изготовления негорючих полиуретанов.
Гексабромциклодекан	Преимущества: высокая чистота и эффективность. Используется в ударопрочном полистироле и полиолефинах, в том числе и вспененных.
Тетрабромфталевый ангидрид и его производные	Используется в реактопластах и полиуретанах. Может использоваться в ПВХ и термоэластопластах.
Полибромдифенилоксид (PBDO) и его производные	Подходят для большинства пластмасс, кроме вспененного полистирола. В настоящее время применение таких соединений сокращается в связи с давлением экологических организаций.
Дибромстирол и его производные	Включая привитые сополимеры с полипропиленом. Рекомендован для АБС пластиков, полистирола, конструкционных термопластов, ненасыщенных полиэфиров и полиуретанов. Не рекомендован для использования в ПВХ, вспененном полистироле и жёстких полиуретановых пенях.

Продолжение таблицы 5.4

1	2
Пентабромтолуол	ПА, стирольные пластмассы, ПЭ, ПП, резины
Тетрабромбисфенол А, бис-2,3-дибромпропиловый эфир	Преимущества: Высокая реакционная способность и эффективность. ПК, фенольные, АБС-смолы.
Бромированный триэтилфениллан	Хорошее течение и ударная прочность. ПА, стирольные пластмассы, ПЭ, ПП, резины
Бромированный триметилфениллан	Содержит 73% ароматически присоединённого брома, обеспечивая прекрасную термостабильность, что особенно важно при переработке конструкционных пластмасс. Позволяет повысить ударную вязкость и текучесть расплава термопластов.
Пентабромбензилакрилат	разработан для конструкционных термопластов и производится только компанией Dead Sea Bromine Group. Используется при реакционной экструзии для сополимеризации с полиамидами, термопластичными полиэфирами и поликарбонатом, позволяя получить класс V-0 по UL-94 без ухудшения физико-механических свойств полимера. Может применяться также и для наполненного полипропилена. Благодаря высокой молекулярной массе не мигрирует, обладает высокой термостабильностью, химстойкостью. Улучшает совместимость наполнителя (стекловолокна) с полипропиленом.
Бромированные эпксиолигомеры (ВЕО)	Применяются для конструкционных термопластов (ПЭТ, ПБТ, ПА6, 66 и т.д.), термопластичных полиуретанов и смесей ПК/АБС. Благодаря высокой молекулярной массе не мигрирует, обладает высокой термостабильностью, химстойкостью.
Трибромфенол и его производные	Используются для полистирола и его сополимеров (УПС, АБС), поликарбоната, полиамида, вспененного полиуретана и реактопластов. Не подходит для полиолефинов и ПВХ.

Бромид водорода легко вступает в реакцию с возбужденными радикалами кислорода, гидроксильных, водорода (как описано выше) с генерацией молекулярных соединений, имеющих слабую или не имеющих вовсе тенденции способствовать распространению пламени. Одной важной реакцией этого процесса является реакция HBr с $\text{HO}\cdot$ с образованием $\text{H}_2\text{OBr}\cdot$. Она предотвращает реакцию $\text{HO}\cdot$ с CO с образованием CO_2 , которая относится к высокоэкзотермическим процессам и способствует поддержанию горения.

Имеется широкий ряд бромсодержащих антипиренов (табл. 5.3). Кроме низкомолекулярных соединений этого ряда, используются высокомолекулярные материалы, такие как бромированный полистирол (МВ 200000), бромированные эпоксидные смолы (в виде олигомеров с МВ 1600-3600 г/моль или более ценных 10000 – 60000 г/моль).

Броморганические соединения также используют в основном в виде синергических смесей с соединениями металлов.

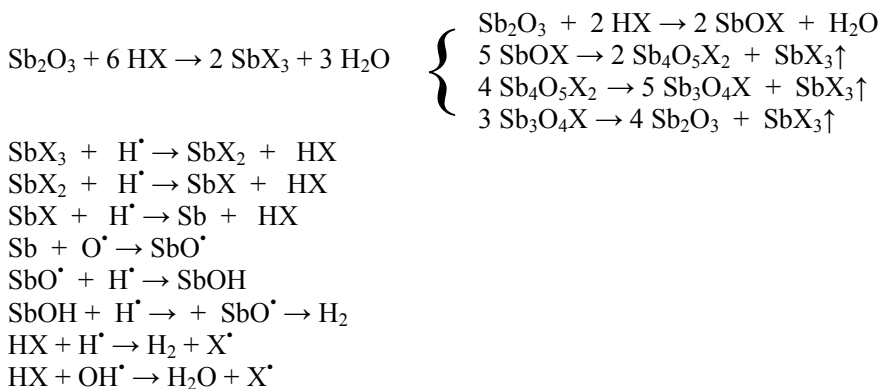
Следует обратить внимание на такой немаловажный фактор, как вторичная переработка материалов, содержащих антипирены. По последним данным, пластмассы, содержащие в качестве антипиренов соединения брома легко подвергаются вторичной переработке, благодаря высокой термостабильности таких антипиренов.

5.2.1.2 Синергические смеси галогенсодержащих антипиренов с оксидами металлов

Эффективность снижения горючести полимеров галогенсодержащими соединениями усиливается в присутствии оксидов некоторых металлов.

Большая часть галогенсодержащих антипиренов применяется в виде синергических смесей с оксидами сурьмы (оптимальное мольное соотношение $\text{Sb}:\text{Cl} = 1:3$). Сам по себе оксид сурьмы не задерживает горения, так как плавится при температурах выше температур воспламенения большинства пластмасс. Однако в смеси с галогенсодержащими соединениями оксид сурьмы образует галогениды и оксигалогениды сурьмы, которые при температуре воспламенения находятся в газообразном состоянии и разбавляют горючие газы. Кроме того, галогениды и оксигалогениды действуют как поглотители радикалов $\text{HO}\cdot$ аналогично действию HCl и HBr .

Ниже приведён обсуждаемый механизм реакций:

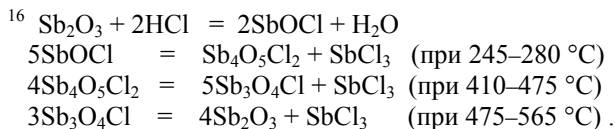


Выделяющийся при горении полимера из галогенорганического соединения галогеноводород взаимодействует с оксидом сурьмы с образованием оксихлорида сурьмы, который, в свою очередь, может разлагаться с выделением тритригалогенида сурьмы (полагают, что реакции последовательно протекают в разном интервале температур)¹⁶.

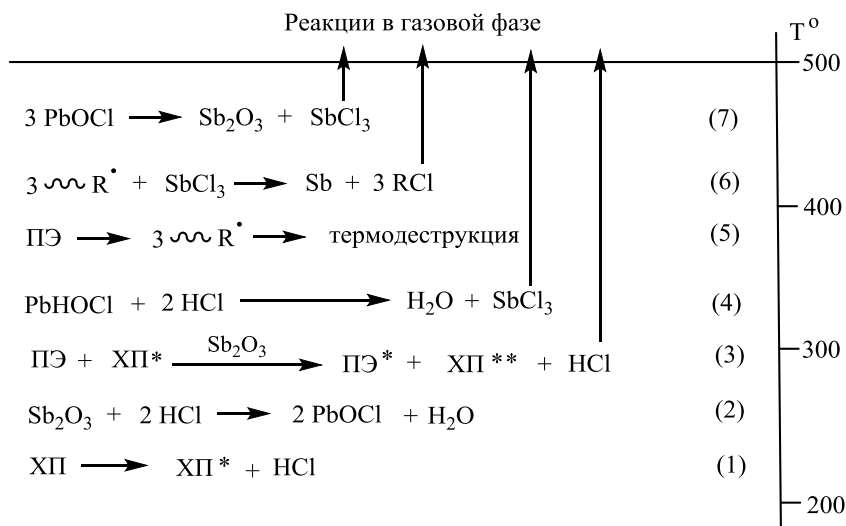
Газообразный тригалогенид сурьмы SbCl_3 ограничивает подвод кислорода в зону горения (газовая фаза). Образование различных соединений при этом сопровождается эндотермическим эффектом, что отнимает энергию от зоны горения и замедляет его.

Выше рассмотренная схема синергизма системы «оксид сурьмы – галогенсодержащее соединение» не полна. Она не объясняет различия эффективности галогенсодержащих антипиренов в разных полимерах. В ряде исследований схема дополняется новыми реакциями, включающими реакции термодеструкции полимеров.

Предложен следующий механизм синергизма в системе «полиэтилен – антипирен»¹⁷:



¹⁷ Федеев, С. С. Исследование взаимодействия оксида сурьмы с хлорсодержащим соединением в композициях полиолефинов/ С.С. Федеев [и др.] // ВМС. – 1985. – Т. (А) XXVII. – № 3. – С.543-549



ХП - хлорпарафин

В конденсированной фазе горящего образца при достижении температуры выше 200 °С ХП начинает выделять HCl (реакция 1), который взаимодействует с Sb₂O₃ по реакции 2. При 250–350 °С частично деструктурированный ХП за счёт отрыва атомов водорода от полиэтилена увеличивает выделение HCl (реакция 4). При температуре выше 300 °С начинается деструкция полиэтилена (реакция 5), скорость инициирования которой увеличивается за счёт нарушений структуры, возникших за счёт отрыва атомов водорода от полимера (реакция 3). С другой стороны, скорость деструкции может уменьшаться за счёт понижения концентрации радикалов при взаимодействии последних (реакция 6) с частью, образовавшейся по реакции (4) SbCl₃. При этом образуется металлическая сурьма и хлорированные углеводороды: последние при поступлении в пламя могут ингибировать горение за счёт отщепления HCl. При 450–500 °С оставшийся оксихлорид сурьмы разлагается по реакции (7), увеличивая выделение SbCl₃ в пламя. Часть выделяющихся по реакциям (1), (3), (4) и (7) HCl, SbCl₃, R-Cl поступает в пламя, где ингибирует цепные реакции горения.

Основным поставщиком SbCl₃ в пламя является реакция оксихлорида с хлористым водородом (реакция 4), а не разложение оксихлорида, поскольку химический анализ показывает превращение

более 90% оксида в трёххлористую сурьму, в то время как при разложении оксихлорида оно не превышало бы 30-35%. Вероятно, разложение оксихлорида происходит только при достаточно высоких температурах в условиях недостатка HCl.

Предложенная схема может быть использована для объяснения ингибирующего действия других галогенсодержащих антипиренов, при этом могут меняться температурные интервалы отдельных реакций. В частности, более термостойкие антипирены типа Б-1 начинают разлагаться при более высокой температуре, при которой оксихлориды сурьмы не накапливаются, а образование трёххлористой сурьмы может одновременно протекать и по прямой реакции взаимодействия оксида сурьмы с HCl. Поскольку при этом от полимера отрывается большое количество атомов водорода, приводящее к понижению термостойкости полимера, эффективность их ниже по сравнению с ХП.

Проведённые исследования показывают, что реакции в конденсированной фазе вносят существенный вклад в ингибирование горения композиций. Активные ингибиторы горения образуются не только при взаимодействии компонентов антипиренов между собой, но и по реакциям, затрагивающим полимерные молекулы. Эти процессы могут оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на эффективность антипиренов, что определяется кинетикой реакции и в конечном счёте химической природой галогенсодержащего соединения в полимере.

Несмотря на высокую эффективность действия антипиренов, включающих триоксид сурьмы, имеются некоторые ограничения его использования. В частности, не рекомендуется применять оксиды сурьмы в прозрачных и полупрозрачных изделиях. Кроме того, степень наполнения полимерного материала триоксидом сурьмы часто бывает весьма высокой, и в некоторых случаях возникают проблемы токсичности.

Синергизм действия «оксид металла – галогенсодержащее соединение» отмечен в ряде других оксидов. Эффективность синергизма обычно убывает в ряду $\text{SeO}_2 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SnO}_2 \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{MoO}_3$ (в такой же последовательности возрастает энергия связей металл-кислород и металл-галоген).

Обнаружен синергический эффект при использовании небольших количеств разных форм Al_2O_3 совместно с галогенсодержащими соединениями. Действие безводного Al_2O_3 связано с ускорением раз-

ложения галогенсодержащей добавки при более низких температурах без накопления продуктов, приводящих к образованию дыма.

5.2.2 Фосфорсодержащие антипирены

Обширную группу применяемых на практике замедлителей горения составляют фосфорсодержащие соединения. Фосфорсодержащие антипирены могут быть органическими и неорганическими. **Номенклатура** фосфорсодержащих соединений довольно широка. Можно разделить их на 2 группы – галогенсодержащие и не содержащие галогенов.

Очень широк и круг полимеров для снижения горючести, в которых успешно применяются фосфорсодержащие антипирены.

5.2.2.1 Механизм действия фосфорсодержащих антипиренов

Фосфорсодержащие антипирены действуют по самым различным механизмам. Разнообразие механизмов объясняется тем, что фосфорсодержащие антипирены применяются как в виде добавок, не реагирующих с полимером в процессе переработки полимерных материалов и эксплуатации изделий, так и в виде реактивных соединений, вступающих в химическое взаимодействие с полимером.

Они активны в газовой или конденсированной фазе, а иногда и в обоих.

Полагают, что соединения фосфора действуют в *газовой фазе* через образование радикалов PO^\bullet , поглощающих активные радикалы H^\bullet и HO^\bullet , которые способствуют распространению пламени:



Образующийся при разложении фосфорных кислот в газовой фазе P_2O_5 , может выполнять ещё одну функцию: на частицах P_2O_5 , как на стенке, гибнут активные радикалы, ведущие процесс горения.

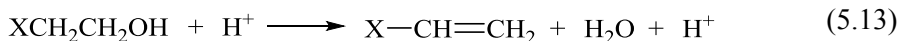
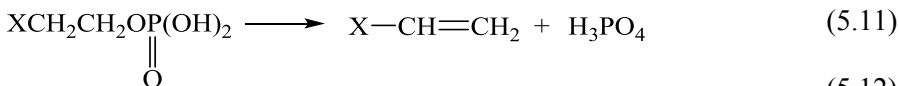
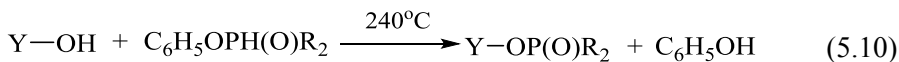
$$\text{HO}-\text{P}(\text{OH})_2-\text{O}-\text{P}(\text{OH})_2-\text{O}-\left[\text{P}(\text{OH})_2-\text{O}-\text{P}(\text{OH})_2-\text{O}\right]_n-\text{P}(\text{OH})_2-\text{O}-\text{P}(\text{OH})_2-\text{OH} \quad (5.9)$$

Фосфорсодержащие антипирены, как правило, вызывают значительное увеличение содержания коксового остатка при горении или пиролизе полимеров и, следовательно, уменьшение количества летучих продуктов деструкции.

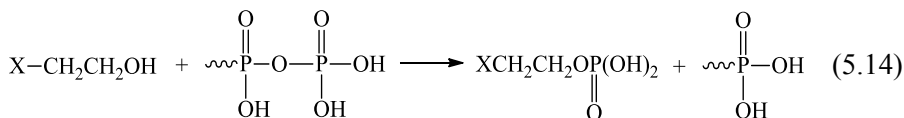
Фосфорсодержащие антипирены являются единственными веществами, способными предотвратить тление (горение твёрдой фазы) материалов после прекращения горения и уменьшить возможность вторичного их возгорания, так как карбонизованный слой, содержащий фосфор, стоек к длительному нагреванию.

93

коксообразования (реакция 5.10-5.12), что препятствует выделению очень горючего левоглюкозана, либо к дегидратации, протекающей по электрофильному механизму (реакция 5.13) и катализируемой фосфорсодержащими соединениями кислого характера.



где X – углеводородный радикал; Y – остаток целлюлозы; $R = C_6H_5, NH_2$.



В этих превращениях эффективность антипиренов растёт с увеличением их кислотности в ряду:



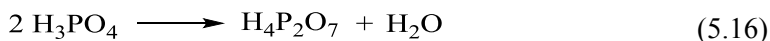
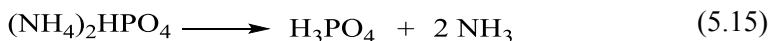
Установлено, что фосфорсодержащий фрагмент или добавка приводит при пиролизе и горении к образованию высокоупорядоченного остатка, состоящего из угольного слоя и полифосфорной кислоты, причём метилфосфоновая кислота для этих целей намного эффективнее, чем трифенилфосфат, т.е. имеет место кислотный катализ коксования.

Фосфорсодержащие соединения катализируют коксование. Так, кислота способствует дегидроконденсации ароматических кетонов и аминов, а метилфосфоновая кислоты вызывает карбонизацию арома-

тических углеводородов, причём эти процессы идут с хорошими выходами уже при 170-200 °С. Кроме того, фосфорсодержащие кислоты катализируют различные процессы термических превращений – полимеризацию, циклизацию и др. Следовательно, образование кислот фосфора при пиролизе фосфорсодержащих композиций является важным условием карбонизации.

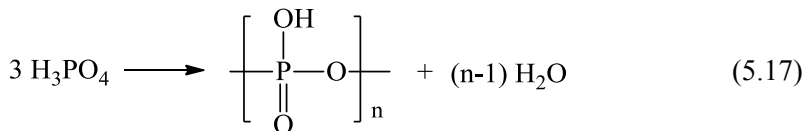
Ниже приведены некоторые типичные схемы образования таких кислот при термических воздействиях на фосфорсодержащие антипирены.

Неорганические соединения фосфора: распадаются с образованием на первой стадии *орто*-фосфорной кислоты (реакция 5.15). Далее идет образование дифосфорной кислоты (реакция 5.16), трифосфорной и т.д. Видно, что каждая последующая фосфорная кислота отличается от предыдущей на звенометафосфорной кислоты HPO_3 .



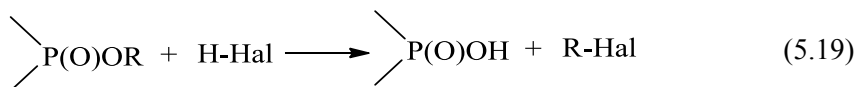
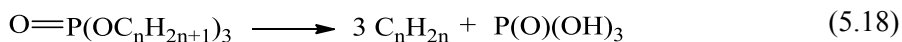
Дифосфорная
кислота

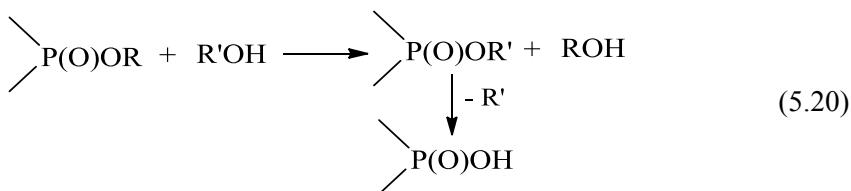
В предельном случае получается полиметафосфорная кислота (реакция 5.17):



Все эти фосфорные кислоты в жёстких условиях пиролиза могут дальше терять воду до полного превращения в оксид фосфора (V).

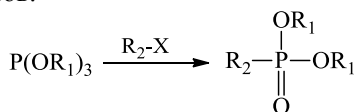
Фосфорорганические соединения также сначала разлагаются с образованием *орто*-фосфорной кислоты (реакции 5.18 – 5.20):





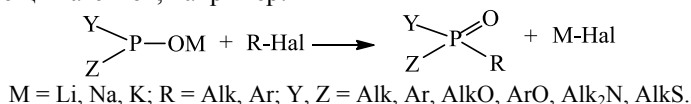
Если в системе присутствуют производные трёхвалентного фосфора, они легко превращаются в фосфонаты или фосфаты путём окисления или реакций Арбузова¹⁸ и Михаэлиса-Беккера¹⁹. Получившиеся таким образом соединения пятивалентного фосфора вступают в приведённые выше превращения. Фосфорные кислоты, образовавшиеся по реакциям элиминирования (5.18), ацидолиза (5.19) или алкоголиза (5.20), могут в дальнейшем конденсироваться в полифосфорные кислоты. Особенно интересной представляется реакция (5.19), способствующая не только коксованию, но и выделению в газовую фазу малогорючих галогенсодержащих веществ.

¹⁸ Реакция Арбузова (реакция Михаэлиса – Арбузова) – в классическом варианте – алкилирование триалкилфосфитов алкилгалогенидами с образованием диалкилфосфонатов:

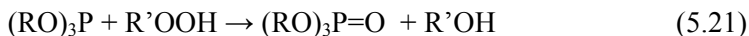


В настоящее время реакция Арбузова используется не только для синтеза фосфонатов из фосфитов, но и для получения фосфорильных соединений со связью С–Р алкилированием или арилированием полных эфиров кислот трехвалентного фосфора.

¹⁹ Реакция Михаэлиса–Беккера, синтез фосфорорганических соединений алкилированием или арилированием солей нейтральных гидрофосфорильных соединений (фосфитов, фосфинитов, фосфонитов щелочных металлов) при действии алкил- или арилгалогенидов или др. алкилирующих или арилирующих агентов, например:



Следует отметить, что фосфорсодержащие антипирены способны также ингибировать процессы термоокислительной деструкции:



Соединениям пятивалентного фосфора присуща уникальная способность подавлять процессы тления за счёт реакций окисления углерода в присутствии фосфорной кислоты:



В общем виде ингибирование процессов горения фосфорсодержащими соединениями может быть отражено схемой, приведенной на рис. 5.3.

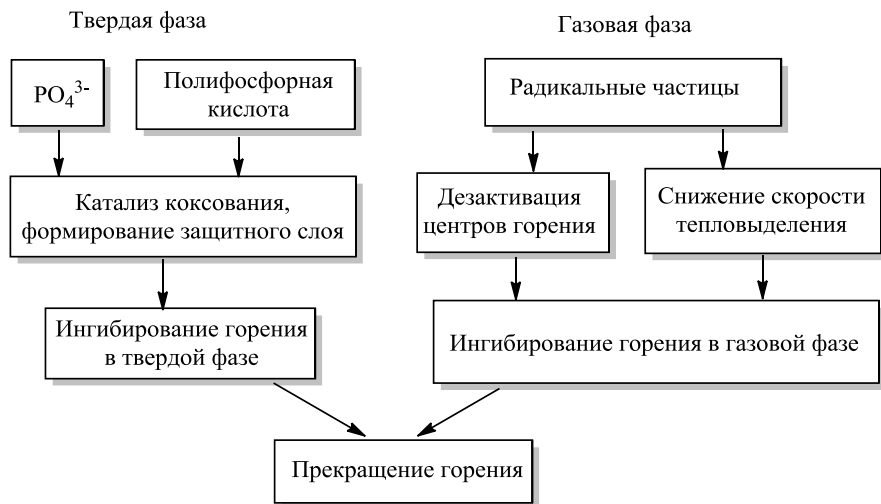
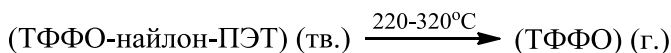
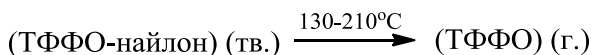
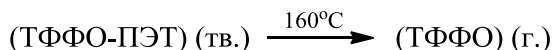


Рисунок 5.5. Схема ингибирования процессов горения фосфорсодержащими соединениями

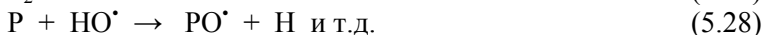
Предложен механизм ингибирования горения полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и нейлона-6 трифенилфосфиноксидом (ТФФО). Пола-

гают, что вначале образуются комплексы полимер-антипирен, а при повышении температуры часть антипирена переходит в газовую фазу:



Далее антипирен проявляет своё действие в газовой фазе.

Ингибирование пламени происходит по схеме, ведущей к гибели активных центров – атомов водорода:



5.2.2.2 Влияние структуры антипирена на эффективность ингибирующего действия

Фосфорсодержащие замедлители горения проявляют наибольшую эффективность в полимерах, имеющих явно выраженную тенденцию к коксообразованию.

Эффективность фосфорсодержащих антипиренов не зависит от степени окисления фосфора: трифенилфосфин и трифенилфосфат обладают равной эффективностью.

Различия в эффективности фосфонатов и фосфатов как антипиренов связаны с различной способностью этих соединений влиять на карбонизацию при пиролизе²⁰. Вместе с тем установлено, что метил- и

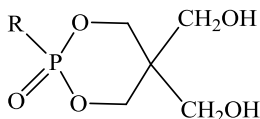
²⁰ Установлено, что в смесях метилфосфоновой кислоты с нафталином при нагревании до 600-700 °С карбонизация протекает интенсивнее, чем в смесях трифенилфосфата с нафталином в аналогичных условиях.

фенилфосфоновые кислоты образуются при пиролизе полиэфиров, содержащих фрагменты фосфонатной структуры. Вероятно, эти кислоты являются более активными катализаторами процессов карбонизации, чем эфиры фосфорной кислоты. Остатки после пиролиза полиэфиров, имеющих в своем составе фосфор, и смесей полиэфиров с соединениями фосфора состоят из полифосфорных кислот и угольных слоев. При этом карбонизованные остатки характеризуются упорядоченной структурой.

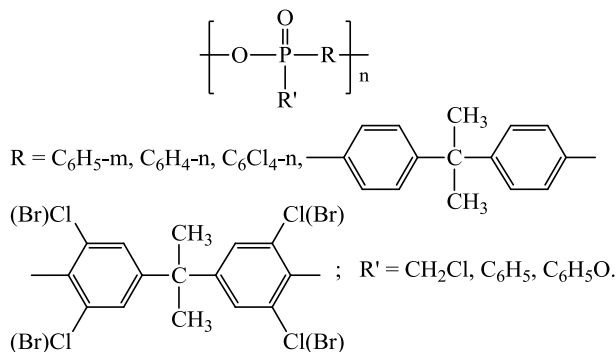
Сравнительно низкая эффективность фосфорсодержащих замедлителей горения в полиолефинах и некоторых других, не образующих кокса, полимерах, видимо, результат того, что механизм в этих случаях иной, чем в коксообразующих полимерах. Поскольку известно, что летучие соединения фосфора ингибируют предварительно смешанные пламена, можно предположить, что продукты термического разложения фосфорсодержащих замедлителей горения способны действовать как ингибиторы горения некоксуемых полимеров в газовой фазе.

Еще один фактор, действие которого может проявиться при горении полимеров, содержащих замедлители горения на основе фосфора, связан с тем, что некоторые из них настолько термостабильны, что способны испаряться без разложения в газовую фазу. На этот процесс, естественно, затрачивается часть энергии обратного теплового потока, воздействующего на полимер. Но основной эффект при применении антипиренов такого типа обусловлен тем, что их тяжелые пары изолируют пламя от кислорода. Предполагают, что так действует трикрезилфосфат в не образующих кокса полимерах: полиэтилене, полиметилметакрилате, полиоксиметиле. Вероятно, этот фактор действия фосфорсодержащих антипиренов может быть особенно существен при их применении для снижения горючести полимеров, не имеющих в своей структуре гидроксильных групп.

Фосфорсодержащими антипиренами (*аддитивного* типа) являются эфиры фосфорной кислоты (крезилдифенилфосфат, трифенилфосфат, трибутилфосфат), соли фосфорной кислоты, красный фосфор, соли фосфония, фосфиноксиды, фосфинсульфиды. В качестве антипирирующих модификаторов (*реактивного* типа) используют продукты взаимодействия лактонов с циклическими фосфатами, триэфирбензола А с фосфорной кислотой, тример (гексахлорциклотрифосфазен) и тетрамер фосфонитрилхлорида, фосполиол оксипропилированный (ФПП, содержание фосфора – 12 %), фосполиол оксиэтилированный (ФПЭ, содержание фосфора – 13,63 %).



Перспективны фосфорсодержащие высокомолекулярные антипирены. Примером могут служить фосфорорганические полиэфиры:



5.2.3 Фосфорсодержащие антипирены, содержащие атомы галогена

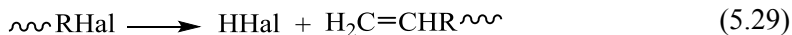
Широкое применение нашли антипирены, содержащие в одной молекуле атомы фосфора и галогена. Как правило, эффективность действия таких антипиренов или смесей фосфор- и галогенсодержащих соединений значительно выше, чем фосфор- или галогенсодержащих антипиренов, применяемых в отдельности.

Достоинство соединений, содержащих фосфор и галоген, заключается в том, что они, во-первых, отщепляя при разложении галогенрадикалы, дезактивируют по обычному для галогенов механизму активные радикалы H^\bullet и HO^\bullet и, во-вторых, способствуют образованию карбонизированных структур по описанному выше механизму для фосфорсодержащих антипиренов.

Механизм синергического действия $P-Hal$ малоизучен. Возможно, причиной синергизма является усиление карбонизации в К-фазе, а также меньшая летучесть получающихся галогенидов и оксигалогенидов фосфора по сравнению с галогеноводородами. На примере изуче-

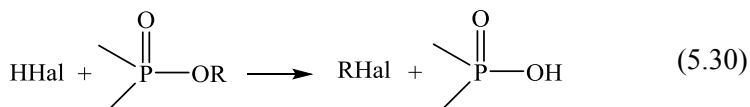
ния газовой выделения из фосфоргалогенсодержащих сшитых полиэфиров объясняет синергизм P-Hal взаимодействием фосфор – и галогенсодержащих частиц в зоне пиролиза по приводимой ниже схеме:

1. Выделение галогеноводорода и образование непредельных фрагментов:

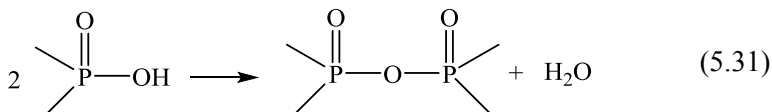


Далее возможна циклизация $\text{CH}_2=\text{CHR}'\sim$

2. Галогеноводород взаимодействует с фосфорсодержащими группами с ацидолизом связей P-O-C:

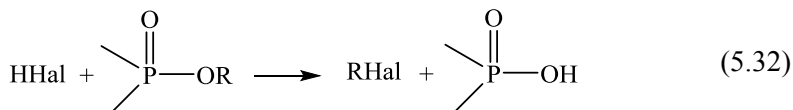


3. Образовавшиеся фосфорнокислые структуры конденсируются, образуя пиррофосфорные фрагменты:



С дальнейшим выделением полифосфорной кислоты.

4. Взаимодействие галогеноводорода с пиррофосфатными фрагментами:



Синергический эффект галогенсодержащих фосфатов при снижении горючести полиэфиров связывают и с тем, что введение галогенов в фосфаты снижает склонность последних к испарению и они действуют как катализаторы карбонизации.

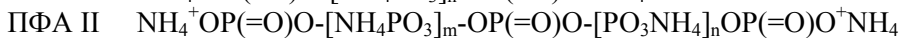
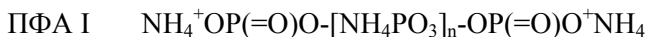
Некоторые примеры эфиров фосфорных кислот, содержащие галоген, используемые в качестве антипиренов, приведены в таблице 5.4. Химическая структура может заметно влиять на эффективность фосфоргалогенсодержащих антипиренов. В этом отношении очень пока-

зательны результаты работы, авторы которой исследовали горючесть композиций полиметилметакрилата с трис-,трис-,фенилбис- и фенилбисфосфатами. Оказалось, что фосфаты с хлоризопропильными группами более эффективны, чем с хлорэтильными, несмотря на меньшее содержание фосфора и хлора. Такой результат объясняется особенностями термического разложения фосфатов и различным их влиянием на термическую деструкцию полиметилметакрилата. Фосфаты с хлоризопропильными заместителями начинают разлагаться при более низкой температуре, чем фосфаты с хлорэтильными заместителями, причем первые разлагаются с поглощением, а вторые - с выделением тепла.

5.2.4 Фосфорсодержащие антипирены, содержащие атомы азота

В системах замедлителей горения в комбинации с фосфором наряду с галогенами применяется азот. При этом если сочетание фосфор - галоген чаще всего достигается в результате галогенирования фосфорсодержащих соединений, и, таким образом, фосфор и галоген входят в состав одного химического соединения, то сочетание фосфор - азот часто достигается введением в полимеры соединений, содержащих в отдельности фосфор и азот. Из соединений, содержащих оба эти элемента, следует упомянуть в первую очередь амиды фосфорных кислот, фосфазены и полифосфазены, фосфаты и полифосфат аммония.

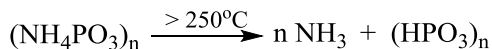
Полифосфат аммония является неорганической солью полифосфорной кислоты и аммония с общим строением $[\text{NH}_4\text{PO}_3]_n$. Существует два главных семейства полифосфатов аммония (ПФА), показанных ниже:



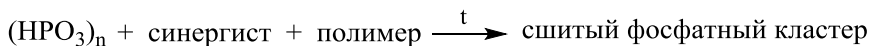
Введение полифосфата аммония (который при разложении выделяет аммиак и воду, в результате чего образуется полифосфорная кислота) в образец изменяет механизм деструкции и разложение полимера начинается почти на 30 °С ниже. При этом в процессе деструкции образуются меньшие количества летучих горючих продуктов- и больше обуглившегося остатка, который в условиях горения защищает

неразложившийся» полимер. Механизм действия отражают следующие реакции:

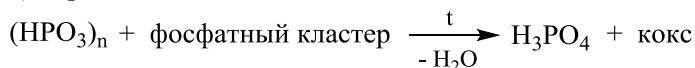
1) частичный распад ПФА:



2) сшивка:



3) образование пенококса:



Среди замедлителей горения, содержащих фосфор и азот в одной молекуле, заметное место занимают соединения, включающие фосфазогруппу $-\text{P}=\text{N}-$: олигомерные и полимерные фосфазены (табл. 5.5). Эффективность и, по-видимому, механизм действия соединений этого типа в значительной степени определяется характером заместителей у атома фосфора.

В роли активаторов разложения фосфорсодержащих антипиренов часто выступают металлсодержащие замедлители горения. Так, например, в результате взаимодействия гидроксида алюминия с эфирами фосфорной кислоты происходит образование комплексов или солей алюминия.

Таблица 5.5

Примеры фосфорсодержащих антипиренов

Название	Использование
1	2
Красный фосфор	Для гетероцепных полимеров (ПЭТ, ПК, ППУ и т.п.). Специально обработанный красный фосфор используется для огнезащиты электротехнических изделий из полиамидов. В комбинации со вспенивающими и карбонизирующими агентами применяется в интумесцентных антипиренах. Применение фосфора ограничено его токсичностью и красным цветом.

1	2
Олигомерные циклические фосфонаты	Чаще всего используются суперконцентраты. В основном применяются для изготовления негорючих волокон из ПЭТ, при содержании 6% активного компонента. Благодаря низкой летучести могут использоваться в жёстких полиуретановых пенах. Высокая вязкость таких соединений усложняет их использование в чистом виде.
Алкилфосфонаты	Высокая эффективность соединений данного класса обусловлена высоким содержанием фосфора. Однако, высокая летучесть таких антипиренов ограничивает их применение в жёстких ППУ и высоконаполненных полиэфирах.
Диарилфосфаты (RDP и BDP)	Используют в основном в смесях ПК/АБС, ПБТ, ПФО. Это низколетучие, термостойкие продукты, с более низким, по сравнению с триарилфосфатами, пластифицирующим эффектом. Обладают высокой стойкостью к гидролитической деструкции. 2-Этилгексил-дифенилфосфат – в ПВХ, БНК
Трикрезилфосфат (TCP)	Используется в основном в ПВХ в качестве пластификатора, повышающего огнестойкость, и в стиролсодержащих полимерах. фенольные смолы, синтетические каучуки
Трифенилфосфат (TRP)	Применяется в смесях ПК/АБС и полифениленоксиде.
Эфир N,N-дигидроксиэтил-аминометанфосфоновой кислоты	Применяется в пенополиуретанах, фенольных термореактивных смолах (Levagard 4090 N)
Диметилпропана фосфонат	Применяется в жестких ППУ, термореактивных смолах (Levagard)
Трис-(2-хлоризопропил)-фосфат	Применяется в ППУ, термореактивных смолах (Levagard PP)
Триэтилфосфат	Применяется в ППУ, термореактивных смолах (Levagard TEP-Z)

5.2.5 Гидроксиды металлов

Гидроксиды алюминия и магния занимают первое место среди антипиренов по объёму применения (более 40% всего объёма антипиренов). Это обусловлено их низкой стоимостью по сравнению с системами на основе галогенов или фосфора. Неорганические гидроксиды легки в обращении и нетоксичны.

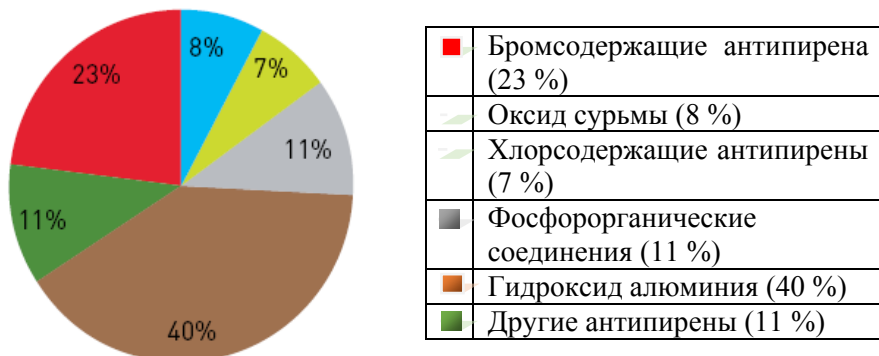
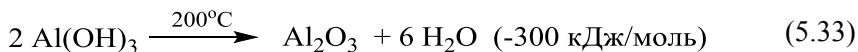


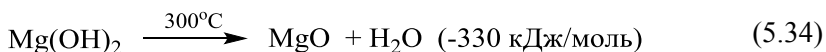
Рисунок. 5.3. Мировое потребление антипиренов

Применение гидроксидов в качестве антипиренов постоянно возрастает, что обусловлено давлением экологических организаций, обеспокоенных влиянием галогенсодержащих соединений на окружающую среду.

5.2.5.1 Механизм ингибирующего действия гидроксидов металлов

Общепринятым является следующее объяснение снижения скорости пиролиза полимеров в присутствии гидроксидов металлов. Гидроксиды металлов под воздействием высоких температур разлагаются с выделением воды.





Реакция дегидратации гидроксидов является эндотермической, что приводит к охлаждению субстрата до температур ниже точки воспламенения.

Пары образующейся воды разбавляют горючие газы и экранируют поверхность полимера от воздействия кислорода, т.е. пиролиз в конденсированной фазе уменьшается. Выделение воды уменьшают количество кислорода, способного проникать в пламя, и позволяет избежать критического отношения горючее/кислород (физическое действие в газовой фазе).

Кроме того, после разложения гидроксида возникает защитный слой на основе керамики, который улучшает изоляцию (физическое действие в конденсированной фазе) и усиливает эффект подавления дыма (химическое действие в конденсированной фазе). Защитный слой на основе керамики обеспечивает эффективную защиту полимера при горении, что приводит к значительному уменьшению выделяемого тепла.

Эффективность гидроксидов прямо пропорциональна их содержанию в полимере.

Основным недостатком гидроксидов металлов является высокая дозировка (50-70%) для прохождения тестов. Высокая дозировка приводит к сильному росту вязкости при переработке в изделия и к снижению физико-механических свойств. Многочисленные исследования направлены на устранение этих недостатков.

5.2.5.2 Гидроксид алюминия

Примерно половина общего количества антипиренов-добавок приходится на долю тригидрата оксида алюминия. (АТН). *Гидроксид алюминия* разлагается при температурах 190 - 230 С в зависимости от размера частиц (0,25-3 мкм).

Тригидрат оксида алюминия содержит около 35% воды, а удельная теплота его дегидратации равна 1170 Дж/г. Все виды оксида алюминия снижают дымообразование при горении полимеров, особенно при использовании их с галогенсодержащими добавками.

При введении до 40% $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ наблюдается заметное уменьшение скорости термической деструкции полиэтилена, полипропилена, АБС-сополимеры и поливинилхлорида. Одна из областей применения – повышение огнестойкости бутадиен-стирольного латекса. Менее эффективна эта добавка для полимеров, разлагающихся при сравнительно низких температурах, например, для полистирола. Этот антипирен широко используется для снижения горючести не только термопластичных, но и термореактивных полимеров, особенно полиэфирных смол (ПЭТ, ПБТ, ПА)

В ходе дегидратации образуется безводный Al_2O_3 . Действие безводного Al_2O_3 связано с ускорением разложения галогенсодержащей добавки при более низких температурах без накопления продуктов, приводящих к образованию дыма. При использовании небольших количеств разных форм Al_2O_3 совместно с галогенсодержащими соединениями обнаружен синергический эффект и различия в механизмах действия трехоксида алюминия с различной степенью гидратации. Действие соединений алюминия не являются чисто физическим и, в основном, ограничивается конденсированной фазой.

Как уже было сказано выше, высокая дозировка приводит к сильному росту вязкости при переработке в изделия и к снижению физико-механических свойств.

Основные направления модификации гидроксида алюминия направлены на повышение его теплостойкости. Этого можно достичь при реакции АТН со щавелевой кислотой, что даёт основной оксалат алюминия (ВАО) с термостабильностью до 330°C. Модификацию также производят реакцией с фосфорной кислотой или её эфиром, в результате чего получают фосфинаты алюминия. Наибольшая эффективность фосфинатов алюминия была отмечена в кислородсодержащих полимерах (ПЭТ, ПБТ) и полиамидах. Достаточно 15-20% антипирена, чтобы достичь класса V0 по UL-94 и кислородного индекса 41%. Но и у этих соединений есть недостатки – они неприменимы в полиолефинах и АБС, кроме того, они существенно дороже, чем гидроксиды.

5.2.5.3 Гидроксид магния

Функции гидроксида магния аналогичны таковым тригидрата алюминия. Он освобождает кристаллизационную воду при пожаре и

образует барьер для доступа кислорода при горении. Материал может также поглощать тепло, хотя его теплоёмкость ниже, чем теплоёмкость ТГА.

Гидроксид магния (МН) – представляет собой белый порошок с размером частиц от 0,5 до 5 мкм. Так же как и гидроксид алюминия для достижения соответствующего огнезащитного эффекта вводится в количестве 50-70% от массы полимера. Гидроксид магния дороже, чем гидроксид алюминия, поэтому объём применения на порядок меньше.

Гидроксид магния обладает более высокой теплостойкостью (до 300 С), поэтому может применяться при переработке конструкционных термопластов. В основном используется в полипропилене, АБС пластиках и полифенилен оксиде. Не рекомендуется использовать этот антипирен в термопластичных полиэфирах (ПЭТ, ПБТ), так как он ускоряет деструкцию таких полимеров.

В некоторых тестах (UL-94, glow wire test), используемых для оценки электротехнических изделий и кабельной изоляции, основными параметрами являются самозатухание материала и стойкость к возгоранию. Гидроксиды металлов подходят для применения в этих областях. Более того, после разложения образуется теплоизолирующий слой, который также предотвращает выделение дыма.

5.2.6 Снижение горючести с помощью азотсодержащих соединений

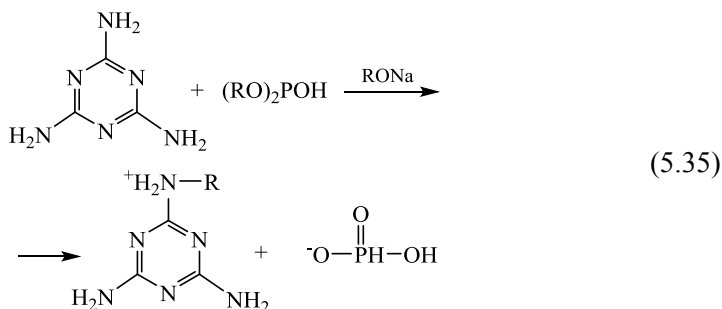
По масштабам применения азотсодержащие соединения как замедлители горения уступают галоген- и фосфорсодержащим. Тем не менее, они представляют собой самостоятельную группу замедлителей горения, применяемых как в сочетании с галоген-, фосфор - или сурьмусодержащими соединениями, так и индивидуально.

По характеру действия большинство азотсодержащих замедлителей горения напоминают фосфорсодержащие способностью увеличивать коксообразование на поверхности горящих полимеров. Вместе с тем некоторые азотсодержащие замедлители горения действуют в газовой фазе, поскольку при термическом разложении выделяют негорючие газы: азот, CO₂, разбавляющие горючие продукты деструкции полимеров. Эта особенность действия азотсодержащих соединений имеет решающее значение при применении в качестве замедлителей

горения некоторых аммониевых солей - сульфатов, карбонатов, а также комплексных соединений с внутрисферными аминогруппами NH_3 .

В меньшей степени азотсодержащие антипирены ингибируют процесс горения в предпламенной зоне. Комплексные соединения аминов с солями Си, Ni, Рb, Со, Мп, Ёп, Сг рекомендуются для использования, при получении огнезащищенных текстильных материалов.

Из различных классов азотсодержащих соединений, обладающих способностью снижать горючесть полимерных материалов, наибольшее практическое применение нашли амиды, в частности производные мочевины, и гетероциклы, в первую, очередь симм-триазин и его производные. Амиды применяют для снижения горючести полимеров самых разных классов: полипропилена, полиамидов, эпоксидных смол, полиэфиров. Производное симмтриазина - меламина широко применяется как замедлитель горения полиамидного волокна.



Меламин и его производные – небольшой, но довольно быстро развивающийся сегмент рынка. Включает в себя меламин, его гомологи и соли с органическими и неорганическими кислотами (борной, циануровой и фосфорной). Меламинсодержащие антипирены обладают комплексом ценных свойств – огнезащитное действие происходит и по физическому (эндотермическое разложение, интумесценция, разбавление горючих газов) и по химическому (поглощение радикалов и образование углеродистых структур) механизмам.

Галогенсодержащие производные триазина и гептазина - трибромэтил - и трихлорэтилизоцианурат, бромиды и фториды меламина, гексабромид триаллилизоцианурата - являются весьма перспективными замедлителями горения пенополиуретанов, поливинилхлорида, термостойких резин на основе этиленпропиленового каучука. Эти за-

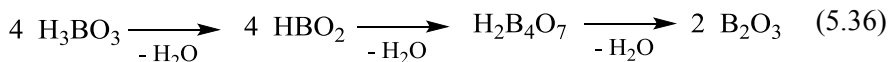
медлители горения, по-видимому, изменяют направление деструктивных процессов, уменьшая долю горючих продуктов деструкции и увеличивая коксовый остаток.

Среди неорганических N-содержащих замедлителей горения можно отметить сульфаты и бораты аммония, применяемые для целлюлозных материалов и действующее в основном в конденсированной фазе, хотя выделяющейся при разложении солей аммиак разбавляет горячую смесь газов. Однако растворимость солей аммония в воде ограничивает их применение.

5.2.7 Антипирены других классов

Карбонат кадмия по механизму действия подобен тригидрату оксида алюминия. Этот антипирен выделяет при разложении углекислый газ

Борная кислота, как и тригидрат оксида алюминия, при нагревании разрушается с выделением воды в несколько стадий по схеме:



Бораты образуют негорючую плёнку из оксида бора или разлагаются с выделением негорючих газов. *Ортоборат цинка* особенно эффективен в присутствии галогенсодержащих соединений. Он разлагается, выделяя воду и борную кислоту, и образует стекловидную плёнку B_2O_3 . Борат цинка может применяться для огнезащиты ПВХ, полиолефинов, полиамидов, эластомеров и эпоксидных смол. В галогенсодержащих системах применяется совместно с оксидом сурьмы, а в безгалогенных – с гидроксидами металлов или красным фосфором.

Сходным механизмом действия обладает оксид висмута. Его рекомендуют применять для снижения горючести полиолефинов, полиуретанов, полиамидов. То же самое можно сказать о диоксиде олова.

Кремнийорганические соединения – образуют защитный слой на поверхности изделия.

Исследование влияния на воспламеняемость целлюлозы различных солей неорганических кислородсодержащих кислот серы показало, что особенно эффективен сульфат алюминия, активность которого

как замедлителя горения синергически повышается в присутствии соединения брома. Добавки в основном действуют в конденсированной фазе с участием всех трех элементов: S, Al, Br. Сульфат алюминия способствует сшиванию полимерных цепей, а соединения брома дает нелетучий AlBr_3 , освобождая часть серы в летучей форме. Избыток брома может действовать в газовой фазе.

Наноккомпозиты имеют много преимуществ перед традиционными антипиренами. В качестве наполнителей используются малые количества модифицированных слоистых силикатов. Таким образом, механические свойства у них такие же, как и у ненаполненных полимеров. Переработка наноккомпозитов весьма проста, при этом наноккомпозиты не содержат галогенов и рассматриваются как экологически дружелюбная альтернатива.

Были проведены исследования наноккомпозитов на основе ПАБ и ПС, показавшие, что скорость тепловыделения (HRR) снижается на 63% при введении 5% ультрамикродисперсного каолина. При горении образуется слой, действующий как теплоизолятор и препятствующий выделению горючих газов.

Механизм подавления пламени посредством введения силикатных наноккомпозитов основывается на образовании углистого слоя и его структуре. Углистый слой изолирует базовый полимер от источника тепла и образует, тем самым, барьер, уменьшающий выделение летучих продуктов в процессе горения. Хотя подавление пламени является относительно новой сферой применения наноккомпозитов, в качестве наполнителей они весьма важны для создания относительно огнестойких полимеров с улучшенными свойствами. Сочетания органоглинозёмов с другими антипиренами-наполнителями, такими, как гидроксид алюминия, также демонстрируют многообещающие свойства.

Вспенивающийся графит – при нагревании слоя специального графита его толщина увеличивается примерно в 100 раз. Слоистая структура графита позволяет внедрять другие молекулы между слоями, например серную или азотную кислоту. Под воздействием тепла внедрённые в графит молекулы разлагаются с выделением газа, за счёт чего и происходит вспенивание. Вспенивающийся графит может использоваться для защиты термо- и реактопластов. Обычно он используется в комбинации с фосфорсодержащими соединениями, оксидами сурьмы или гидроксидами металлов, которые создают подложку для слоя вспененного графита. Недостатком графита является чёрный цвет и электропроводность, что ограничивает его применение.

В последнее время интенсивное развитие получило введение антипиреновых добавок в полимерные композиции в виде микрокапсул. Оболочка капсулы изготовлена из полимера, например, из желатина, поливинилового спирта, размеры ее составляют десятки и сотни микрон. Четыреххлористый углерод, тетрафтордибромэтан и др. фреоны-галоидуглеводороды в микрокапсулированном виде намного эффективнее снижают горючесть полимерной композиции, нежели введенные в чистом виде. Оказалось, что жидкость, находящаяся внутри микрокапсул, к моменту их вскрытия подвергается сильному перегреву (на 100-200*С выше температуры кипения). Устойчивое (метастабильное) перегретое состояние жидкости внутри них обусловлено отсутствием зародышей парообразования.

При достижении температуры начала разложения оболочки микрокапсулы на ее поверхности образуются дефекты, которые становятся зародышами образования газовой фазы. Если к этому моменту жидкость перегрета, происходит резкое увеличение давления, и микрокапсула взрывается. Чем сильнее перегрета жидкость, тем сильнее взрыв. Наличие микровзрывов приводит к диспергированию полимерной матрицы: частички полимера отрываются от основной массы и уносятся из зоны пламени. Т.о., органический полимер, который в обычных условиях под действием пламени пиролизует, образуя горючие газовые продукты, в результате диспергирования уносится в виде твердых частиц, окруженных газовым облаком антипирена. Полимерный материал, содержащий микрокапсулированный эффективный антипирен, такой, как тетрафтордибромэтан, может быть не только горючим, но и огнегасящим.

5.3 Химическое модифицирование полимеров

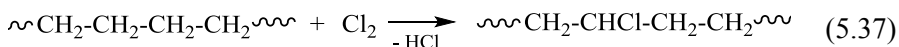
Одним из распространённых методов снижения горючести является химическая модификация полимера. В принципе, использование реакционноспособных антипиренов также приводит к химической модификации полимера. Остановимся ниже только на реакциях полимераналогичных превращений (хлорирование, сульфохлорирование, фосфорилирование).

Особенность реакций полимераналогичных превращений заключается в том, что протекают они не полностью, возможны побочные процессы. При этом образуются смеси различных макромолекул,

однородность полимера нарушается, что может отрицательно сказаться на физико-механических свойствах изделия (покрытия). Следует учитывать, что часто полимераналогичные превращения протекают в жёстких условиях, в которых возможна деструкция макроцепей.

5.3.1 Хлорирование

Хлорирование ПЭ проводят газообразным хлором при температурах 45-55 °С или 50-75 °С в присутствии радикального инициатора – азоизобутиронитрила:

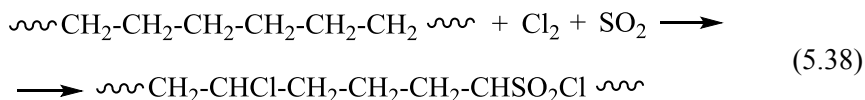


Процесс можно осуществлять в растворе хлорированных углеводородов или в суспензии, причём первое предпочтительнее, поскольку хлорирование в растворе протекает полнее, меньше доля реакций деструкции. Хлорирование ПЭ – двухстадийный процесс. Сначала легко получаются только звенья $\sim\text{CH}_2\text{-CHCl}\sim$ (56,8 % Cl). Далее скорость процесса снижается, а после получения звеньев $\sim\text{CHCl-CHCl}\sim$ (73 % Cl) хлорирование прекращается и теоретически возможное содержание (85,5 %) не достигается. Последнее обусловлено влиянием атомов хлора в цепи. Эффект самозатухания достигается при содержании Cl 25-40 %.

Хлорированный ПВХ (перхлорвинил) получают хлорированием ПВХ в хлорбензоле в течение 10-12 ч при 60-70 °С в присутствии радикального инициатора. При этом из трёх мономерных звеньев ПВХ хлорируется одно звено. Содержание хлора в конечном продукте составляет 63-67 %. Его кислородный индекс может достигать до 60 %.

5.3.2 Сульфохлорирование

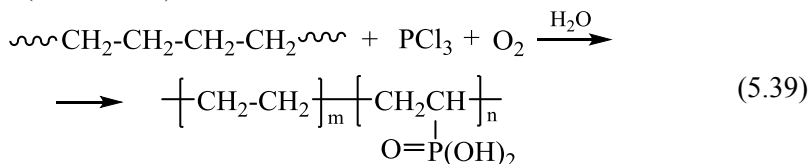
Широко используется Сульфохлорированный ПЭ. Сульфохлорирование протекает по реакции Рида-Хомпфа в тех же условиях, что и хлорирование:



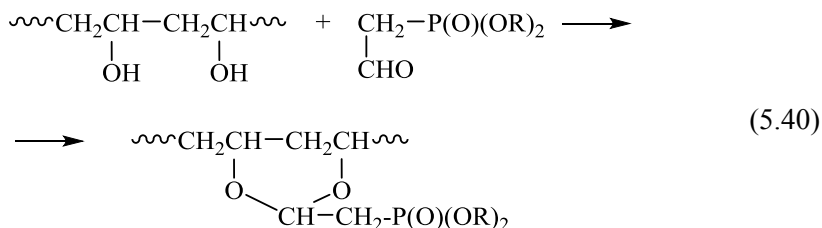
Продукт содержит 29 % Cl и около 2% S. Его КИ достигает 27 %.

5.3.3 Фосфорилирование

В этом процессе в полимер вводят фосфорсодержащие группы. Примером может быть окислительное хлорфосфорилирование ПЭ или ПП (схема 5.39):

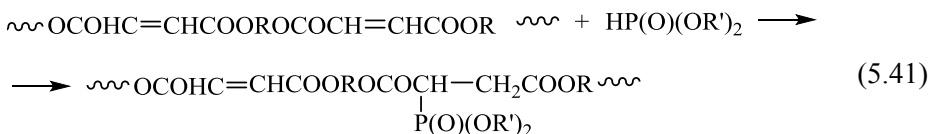


Фосфорилирование ПВС β-диалкилфосфнацетальдегидом с получением фосфорсодержащих полиацеталей (схема 5.40):

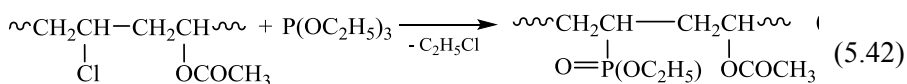


Фосфорилированные продукты значительно менее горючи, более термостабильны.

Фосфорилирование не насыщенных полиэфиров можно проводить диалкилфосфитом (схема 5.41):



Фосфорилирование сополимера винилхлорида с виниацетатом можно проводить триэтилфосфитом путём перегруппировки Арбузова (схема 5.42):



Во всех случаях фосфорилирование приводит к снижению горючести.

Контрольные вопросы

1. Какие меры можно предложить для снижения скоростей реакций горения, происходящих в *газовой фазе*.
2. Какие меры можно предложить для замедления процесса горения, происходящего в *конденсированной фазе* и приводящего к газификации полимера.
3. В разработке полимерных материалов пониженной горючести выделяют несколько направлений. Назовите их. Дайте краткую характеристику.
4. Антипирены делят на несколько больших групп. По какому принципу составлены эти группы. Дайте краткую характеристику каждой группы.
5. В качестве антипиренов используют гидроксиды металлов. Опишите механизм их действия. Укажите преимущества и недостатки.
6. Фосфорсодержащие соединения являются одним из эффективных классов антипиренов. Опишите механизм их действия в конденсированной и газовой фазе.
7. Эффективность снижения горючести полимеров галогенсодержащими соединениями усиливается в присутствии оксидов некоторых металлов. Как объясняется наблюдаемое явление.
8. Какова основная роль галогенсодержащих антипиренов при действии в газовой фазе.
9. Эффективность галогенсодержащих соединений в реакциях ингибирования окисления зависит от ряда параметров. Перечислите эти параметры.

Литература

1. Гордон, Е. П. Высокохлорированные парафины для эластомеров: Получение, разработка композиций: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.06.- Волгоград, 2003. – 144 с.
2. Федеев, С. С. Исследование взаимодействия оксида сурьмы с хлорсодержащим соединением в композициях полиолефинов / С.С. Федеев [и др.] // ВМС. – 1985. – Том (А) XXVII. – № 3. – С. 543-549.

3. Михайлин, Ю. А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. СПб.: НОТ, 2011. – 416 с.
4. Сачков, О. В. Проектирование и разработка технологии текстильных материалов и изделий со специальными свойствами для вагостроения: дис....канд. техн. наук : 05.19.02. Иваново, 2011. – 153 с.
5. Гликштерн, М. В. Антипирены [электронный ресурс]/ Полимерные материалы. 2003. – №3. – С 22-23; №4. – С.15-18. – Режим доступа: <http://www.polymerbranch.com/magazine/archive/rub/5/2.html>, свободный.
6. Машляковский, Л. Н. Органические покрытия пониженной горючести/ Л.Н. Машляковский, А.Д. Лыков, В.Ю. Репкин// Ленинград: Химия, 1989. – 184 с.
7. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.dissercat.com/content/proektirovanie-i-razrabotka-tekhnologii-tekstilnykh-materialov-i-izdelii-sospetsialnymi-svo#ixzz4PVLxze3P>, свободный.
8. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.dissercat.com/content/proektirovanie-i-razrabotka-tekhnologii-tekstilnykh-materialov-i-izdelii-sospetsialnymi-svo#ixzz4PVMGXNF9>, свободный.
9. [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.polikonta.com/index.php?cat_part=1&id_cat_prec=36&id_item=175&mod=look_items_more, свободный.
10. [Электронный ресурс] – Режим доступа: www.polymer.ru, свободный.

6 ПРИНЦИПЫ ЗАЩИТЫ ПОЛИМЕРОВ ОТ ФОТОДЕСТРУКЦИИ

Фотопревращение полимеров в общем случае представляет собой сложный многостадийный процесс, в котором первичные фотохимические реакции сопровождаются темновыми (см. гл. 1). Поэтому для защиты полимера от светового старения можно использовать воздействие, как на фотохимические, так и темновые стадии. Наиболее активное воздействие на полимеры оказывают УФ-лучи.

Защитить полимер от старения, происходящего под действием света, можно четырьмя способами.

1. Ввести в полимерную композицию добавки, отражающие свет, так называемые *экранирующие* добавки - непрозрачные для УФ-света белые или окрашенные вещества.

2. Ввести в полимерную композицию ультрафиолетовые абсорберы света²¹.

3. Если УФ-свет был поглощен полимером и перевел его из нормального состояния в энергетически возбужденное состояние, то следует *снять возбуждение* и вернуть полимер в исходное энергетическое состояние.

4. Если свет проник к полимеру и разбил его на осколки-радикалы, то вступает в действие четвертая система защиты - *взаимодействие образовавшихся радикалов (алкильных) с акцепторами радикалов*.

Светостабилизаторы имеют особо важное значение для защиты изделий с большой удельной поверхностью – пленочные изделия, химические волокна.

Под действием солнечного света усиливаются окислительные процессы, поэтому светостабилизаторы вводятся в полимер совместно с антиоксидантами.

Рассмотрим перечисленные выше способы защиты полимера от старения под действием света.

²¹ Поглощением (абсорбцией) света называется явление потери энергии световой волной, проходящей через вещество. Свет поглощается в тех случаях, когда проходящая волна затрачивает энергию на различные процессы. Среди них: преобразование энергии волны во внутреннюю энергию – при нагревании вещества; затраты энергии на вторичное излучение в другом диапазоне частот (фотолюминесценция); затраты энергии на ионизацию – при фотохимических реакциях и т.п.

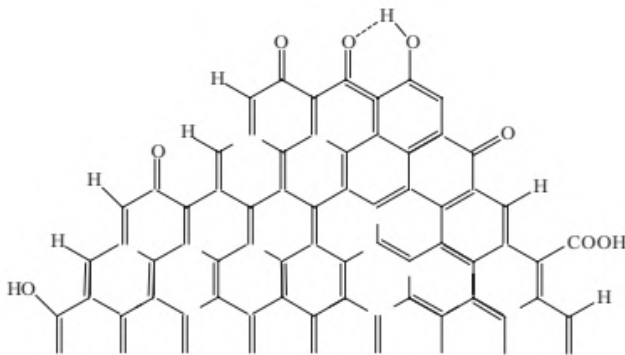
6.1 Добавки, отражающие свет (экранирующие добавки)

Действие экранирующих добавок объясняется предотвращением проникновения УФ-излучения в материал. Процесс деструкции протекает, таким образом, только в тонком поверхностном слое.

Эффективным стабилизатором для полимерных материалов, экранирующим действие УФ-света, является сажа. Она отражает свет в УФ-диапазоне и поглощает его в видимой области. В УФ-области сажа, как бы не черная, а белая; абсолютно белое тело отражает весь свет. Эффективны различные виды сажи, подразделяющиеся в зависимости от размеров частиц на ацетиленовую, термическую, ламповую, печную и др.

Эффективность сажи зависит от её природы, размера частиц и степени дисперсности в полимерной фазе. В ряде работ было показано, что в полиэтилене лучше всего диспергируется канальная сажа с диаметром частиц 250 \AA при концентрации 1-2 вес.%. Эффективность стабилизирующего действия сажи в ПЭ возрастает при увеличении её концентрации. Однако при содержании сажи больше 3-5 вес.% происходит ухудшение механических свойств, например, снижается удлинение при разрыве и ударная вязкость.

Сажа не только отражает УФ-свет, но и оказывает дополнительное антиокислительное действие, благодаря наличию хиноидных и фенольных групп:



Несмотря на такие свойства, применение сажи весьма ограничено из-за её цвета.

Непрозрачными наполнителями, отражающими свет, являются оксиды ряда металлов (TiO_2 , MgO , BaO , ZnO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 и др.). Перечисленные оксиды металлов находят достаточно широкое применение. Однако они не так эффективны, как сажа.

В табл. 6.1 сопоставлены эффективности светостабилизирующего действия сажи и неорганических пигментов. Из приведённых данных видно, что сажа – очень хороший светостабилизатор.

Часто сажу смешивают с диоксидами (например, титана), что позволяет получить серую окраску. Материалы с такой добавкой используются на открытом воздухе (дорожные трубы, решётки из ПВХ и т.п.)

Не все полимеры можно в одинаковой мере стабилизировать любым пигментом вследствие различия спектров поглощения пигментов и полимеров.

Другими важными факторами, обуславливающими возможность применения пигментов, являются их диспергируемость и влияние на физические свойства полимеров, например на электрические свойства. Также важна химическая природа пигментов. Так, оксид железа стабилизирует полиолефины, но катализирует разрушение ПВХ под действием УФ-света.

Один из эффективных и экономически выгодных белых неорганических светостабилизаторов в УФ-области (от 240 до 380 нм) является оксид цинка. Диоксиды титана (анатаз и рутил) начинают отражать свет при длинах волн больше 340 и 360 нм соответственно (рис. 6.1). Другие белые пигменты, например оксид магния, карбонаты кальция и бария, хорошо отражают свет также в области 300–400 нм.

Оксиды цинка и титана с размером частиц от 0,5 до 20 мкм входят в состав большого числа светостабилизаторов. Замена микрочастиц на частицы нанометрового диапазона позволяет существенно уменьшить содержание светостабилизаторов с сохранением или улучшением необходимых свойств.

В тонких плёнках и при небольших концентрациях защитное действие пигментов невелико. На практике, вместо того чтобы диспергировать пигмент в массе полимера, лучше использовать его в защитном поверхностном покрытии.

Таблица 6.1
Светостабилизация полипропилена неорганическими пигментами (3 вес. ч.)

Пигмент	Начальные свойства		Время облучения, ч					Вид образца после старения	
	Прозрачность	Цвет	t ₁	t ₂	t ₃	t ₄	t ₅	цвет	поверхность
–	Прозрачный	Белый	89	303	423	159	423	желтый	полное
Сажа	Непрозрачный		Не изменяется	1240	2184	Не происходит	2184	черный	Тонкие трещины
TiO ₂	Непрозрачный	Белый	808	472	472	1992	1992	желтый	Трещины и ямки
Силикат алюминия	Мутный	Почти белый	161	161	425	161 ^a	425	«	Полное растрескивание
Силикагель	Прозрачный	белый	273	237	457	93	457	«	Полное растрескивание

t₁ – время до начала изменения цвета; t₂ – время до начала изменения блеска;

t₃ – время до растрескивания поверхности; t₄ – время до излома на перегибе; t₅ – время до полного разрушения;

^a частичный излом

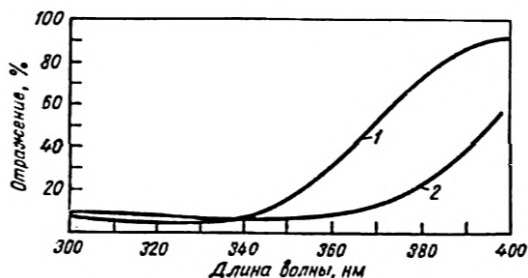


Рисунок 6.1. Спектр отражения двуоксида титана²²:

1 – анатаз;
2 – рутил

6.2 УФ-абсорберы

Если свет не отражен, то его можно поглотить. Защитный механизм УФ-абсорберов (УФ-А) основан на поглощении УФ-излучения и его рассеянии в виде тепла, чтобы не происходило фотосенсибилизации²³ (см. гл. 1).

Согласно базовым представлениям, отражённым в работах Б. Рэнби и Я. Рабека, образующееся при поглощении света возбуждённое состояние светостабилизатора дезактивируется в результате одного из перечисленных ниже процессов:

а) Люминисценция.

Светостабилизатор люминисцирует (флуоресцирует или фосфоресцирует) с большей длиной волны, чем та, которую он первоначально поглотил. В некоторых случаях люминисценция может поглощаться полимером, что вызывает его деструкцию.

б) Внутренняя конверсия.

²² Оксид титана существует в виде нескольких модификаций. В природе встречаются кристаллы с *тетрагональной сингонией* (анатаз, рутил) и *ромбической сингонией* (брукит). Основой структур этих модификаций являются октаэдры TiO_6 , то есть каждый ион Ti^{4+} окружён шестью ионами O^{2-} , а каждый ион O^{2-} окружён тремя ионами Ti^{4+} . Октаэдры расположены таким образом, что каждый ион кислорода принадлежит трём октаэдрам. В анатазе на один октаэдр приходятся 4 общих ребра, в рутиле – 2.

²³ Фотосенсибилизация – передача энергии молекулой, находящейся в электронновозбуждённом состоянии (S_1 или T_1) при столкновении другой молекуле. При этом молекула A^* переходит в состояние S_0 , а молекула B в возбуждённое состояние B^* ($A^* + B \rightarrow A + B^*$).

В этом случае поглощённая энергия превращается в колебательную энергию путём безызлучательного процесса без изменения спина.

в) Интрекомбинационная конверсия.

Абсорбер ультрафиолета переходит в триплетное состояние, в котором может происходить фотохимическая перегруппировка. Триплетное состояние бывает также фотохимически инертным.

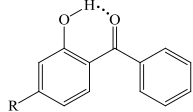
Итак, *УФ-абсорберы поглощают свет, а затем продукты реакции, образовавшиеся при поглощении света, излучают энергию в виде тепла, и система защиты возвращается в исходное состояние.*

Помимо собственной очень высокой способности к поглощению, УФ-А должны иметь очень высокую светостабильность, поскольку иначе они слишком быстро расходуются во вторичных, несветостабилизационных реакциях.

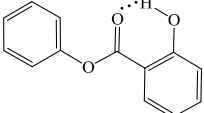
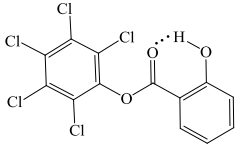
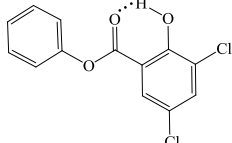
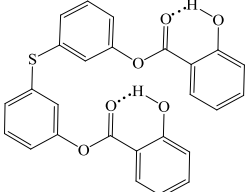
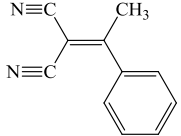
В таблице 6.2 представлены некоторые УФ-абсорберы промышленного значения. Они включают в себя производные 2-оксибензофенона: 4-ОСН₃ (1), 4-ОС₈Н₁₇ (2); сложные эфиры салициловой кислоты: салол (3), пентахлорфенилсалицилат (4), феноловый эфир 3,5-дихлорсалициловой кислоты (5), 5,5'-бис(фенилсалицилат)сульфид (6); нитрилы: 1,1-дициан-2-метил-2-фенилэтилен (7), 1,1-дициан-2,2-дифенилэтилен (8), 1-циан-1-карбоэтокси-2,2-дифенилэтилен (9); 4,6-добензоилрезорцин (10); оксифенилтриазолы: 2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)-бензотриазол (11) (тинувин П), тинувин 327 (12), тинувин 326 (13), тинувин 328 (14); бензилиденмалонаты (15), производные коричной кислоты (16).

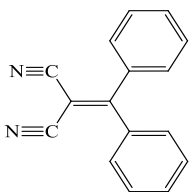
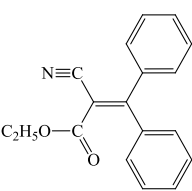
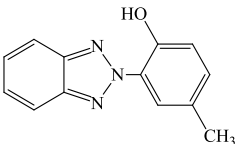
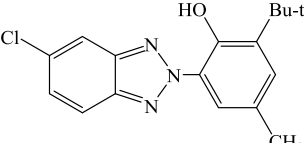
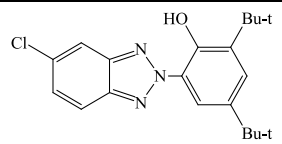
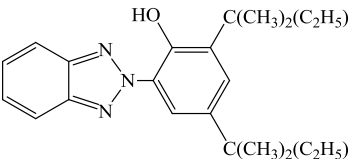
Таблица 6.2

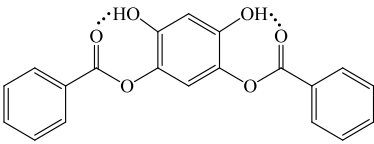
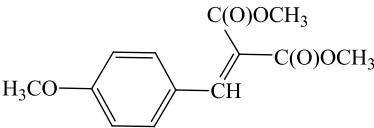
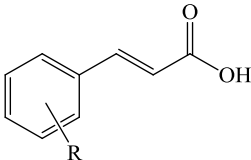
Промышленные УФ-абсорберы полимерных материалов

№	Формула, условное обозначение	Торговое название
1	2	3
	 <p>2-оксибензофеноны:</p>	
1	<p>R=4-ОСН₃ UVA-16</p>	<p>Cyasorb UV-9 Lovilite 20 Uvinul 3040</p>

Продолжение таблицы 6.2

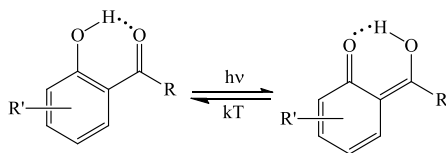
1	2	3
2	$R=4-OC_8H_{17}$ UVA-19	Cyasorb UV-531 Chimasorb 81 Sumisorb 130 Lovilite 22 Hostavin ARO 8 Uvinul 3008 Eversorb 12 UV-Chek AM 300
3		Фенилсалицилат (Салол)
4		Пентахлорфенил- салицилат
5		Фениловый эфир 3,5-дихлорсалициловой кислоты
6		5,5'-Бис(фенилсалици- лат)сульфид
7		1,1-Дициан-2-метил-2- фенилэтилен

1	2	3
8		1,1-Дициан-2,2-дифенилэтилен
9		1-циан-1-карбоэтокси-2,2-дифенилэтилен
10	 <p style="text-align: center;">UVA-1</p>	Tinuvin P; оксифенилтриазолы: 2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)-бензотриазол
11	 <p style="text-align: center;">UVA-3</p>	Tinuvin 326 Lovilite 26 Eversorb 73 ADK Stab LA 36
12	 <p style="text-align: center;">(UVA-4)</p>	Tinuvin 327
13	 <p style="text-align: center;">(UVA-5)</p>	Tinuvin 328 Eversorb 74 Cyasorb UV 2337

1	2	3
14		4,6-дибензоил-резорцин
15		Cyasorb UV 1988 Диметилловый эфир п-метоксибензилиден-малоновой кислоты
16		Производные коричной кислоты

Рассмотрим несколько примеров механизма действия УФ-абсорберов.

Защитное действие о-гидроксibenзофенонов связано с передачей энергии при обратимом кето-енольном превращении. При воздействии света фенол (I) превращается в енол (II), который возвращается в исходную форму, теряя тепловую энергию в массе полимера:



Фенол (кетон) (I)

Енол (II)

Происходящие при этом энергетические переходы показаны на рис. 6.2.

УФ-стабилизирующая эффективность 2-гидроксibenзофенонов в полиэтилене возрастает при усилении водородной связи в фенольной форме. В высокополярной среде, которая препятствует образованию внутримолекулярных водородных связей, 2-гидроксibenзофеноны фо-

тохимически нестабильны и даже могут действовать как сенсibiliзаторы.

О-гидроксифенилсульфоксиды способны трансформировать световую энергию за счёт обратимого тион-тиольного превращения:

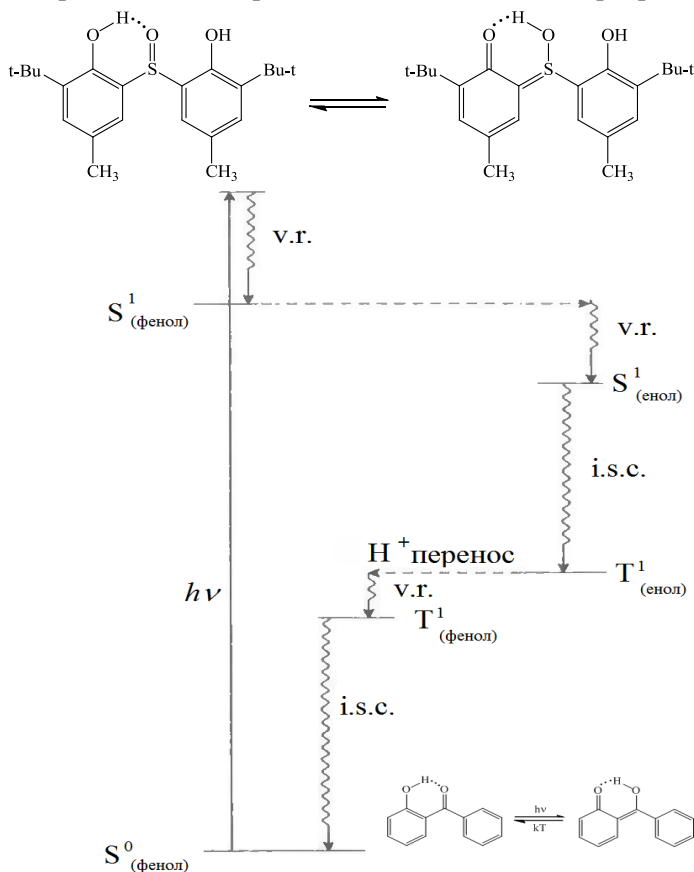


Рисунок 6.2. Внутримолекулярный перенос протона в 2-гидрок-сбензофеноне: Схема основных нерадиционных переходов при рассеянии энергии (i.s.c. – интеркомбинационная конверсия; v.r. – колебательная релаксация)

Полагают, что механизм светостабилизирующего действия 2-гидроксифенилбензтриазолов связан с быстрой таутомерией в возбуждённых состояниях:

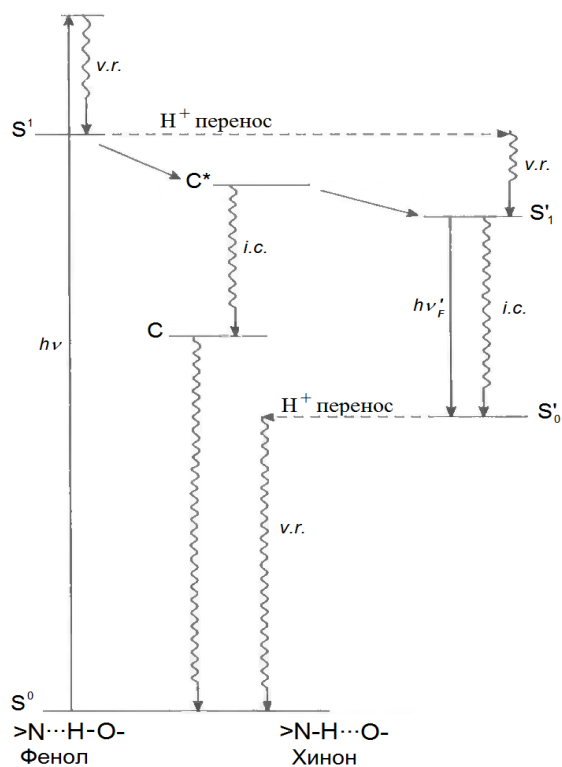
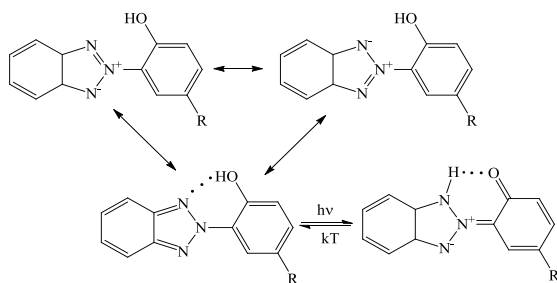
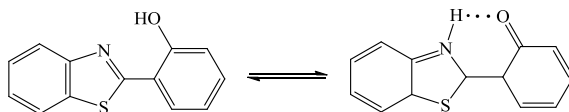


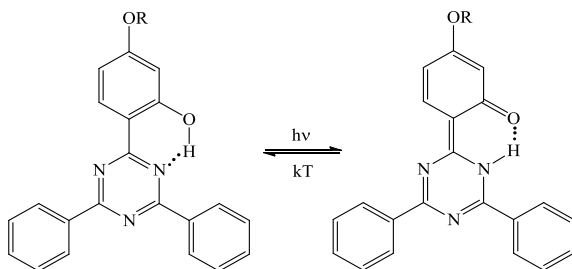
Рисунок 6.3. Деактивация 2-гидроксифенилбензотриазолов.

Схема основных нетрадиционных переходов при рассеянии энергии (i.c. – внутренняя конверсия, v.r. – колебательная релаксация); C и C* - промежуточное соединение в невозбуждённом и возбуждённом состоянии, соответственно

Механизм светостабилизирующего действия 2-(2'-гидроксифенил)бензтиазола также связан с быстрой таутомерией в возбуждённых состояниях:



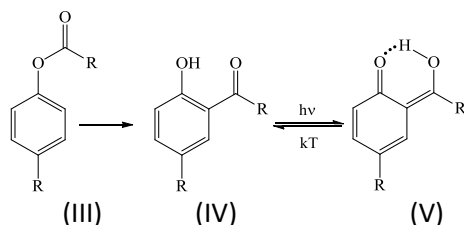
Геллер предложил в качестве УФ-абсорберов использовать оксифенил-симм-триазины. Представители класса 2-(2'-гидроксифенил)-1,3,5-триазинов характеризуются более высокими коэффициентами затухания по сравнению с классическими УФ-абсорберами бензофенонового и бензтриазольного типа:



Механизм светостабилизирующего действия о-оксифенил-симм-триазинов аналогичен механизму действия о-оксибензофенонов и о-оксифенилбензотриазолов. На эффективность действия о-оксифенил-симм-триазинов влияют следующие факторы: число о-гидроксильных групп (соединения с большим числом о-оксифенильных групп более эффективные светостабилизаторы и сильнее поглощают УФ-свет в длинноволновой области) и основность симм-триазиновых колец (заместители, которые приводят к снижению основности, увеличивают светостойкость соединений). Энергия дезактивации приписывается возбуждённому состоянию внутримолекулярного переноса протона, аналогично тому, что приведён выше для бензофеноновых и бензтриазольных УФ-абсорберов.

Эфиры салициловой или бензойной кислоты (III), введённые в полимер, под действием света превращаются в гидроксифенилкетоны (IV), способные к кето-енольной таутомерии. Считают, что механизм

УФ-стабилизирующего действия данных эфиров похож на защитное действие о-гидроксibenзофенонов²⁴:



Поскольку для обеспечения эффективной стабилизации требуется их перегруппировка, эффективность таких соединений довольно ограничена. Дополнительные трудности возникают из-за того, что фотоперегруппировка не является количественной, так что образующиеся одновременно вторичные продукты могут привести к проблемам, таким как изменение цвета. Однако соединения этого типа являются эффективными светостабилизаторами для некоторых полимеров (таких как ПП), поскольку являются светостабилизаторами - поглотителями свободных радикалов.

Фундаментальным недостатком УФ-абсорберов является то, что им необходима определённая глубина поглощения для хорошей защиты пластика. Поэтому УФ-абсорберы, введённые в состав полимерной композиции, обеспечивают только ограниченную защиту тонким образцам, например волокнам и плёнкам.

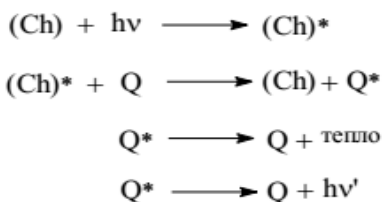
Другой метод ослабления действия света с использованием механизма УФ-А – нанесение УФ-абсорберов на поверхность полимерного изделия. Чем толще слой с нанесённым светостабилизатором, тем эффективнее данный вид защиты.

Полиэтилен и полипропилен лучше стабилизируются о-гидроксibenзофенонами, содержащими C_{18} - C_{16} -алкильные группы, чем незамещёнными, из-за лучшей их диффузии. Бензотриазольные соединения эффективны с поливинилхлоридами и полиэфирами и более ограничено с полиолефинами из-за лучшей совместимости с первыми.

²⁴ В действительности механизм действия эфиров, по-видимому, более сложен, так как исходный эфир в некоторых случаях был более эффективен, чем гидроксibenзофенон.

6.3 Квенчинг (тушение возбуждённых состояний)

Если УФ-свет не отражён, если его не поглотили, если он попал на полимер и перевел его из нормального энергетического состояния в возбужденное состояние, то до того, как полимер разложится, с него можно *снять возбуждение* и вернуть его в исходное (по энергии) состояние. Вещества, которые умеют это делать, называются *тушителями* возбужденных состояний (квенчерами²⁵). После рассеивания энергии в виде тепла тушитель возвращается в исходное состояние²⁶. Квенчинг-стабилизация может быть выражена следующими реакциями:



Ch – хромофор; *Q* – тушитель.

Тушители действуют вне зависимости от толщины образца, поэтому они могут стабилизировать тонкостенные изделия, такие как плёнки и волокна.

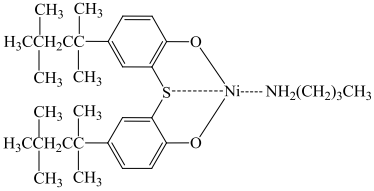
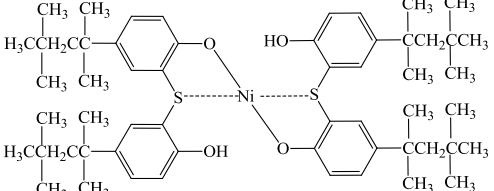
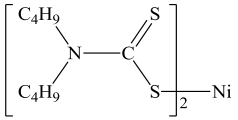
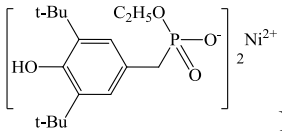
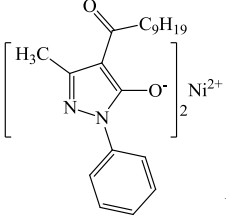
²⁵ от англ. *quenching* — «тушение». Квенчеры (Q) – светостабилизаторы, способные забирать энергию, поглощённую хромофорами (Ch), присутствующими в массе полимера, и эффективно расходовать её, предотвращая деструкцию. Энергия может рассеиваться либо в виде тепла, либо в виде флуоресцентного или фосфоресцентного излучения.

²⁶ Для того чтобы произошёл перенос энергии от возбуждённого хромофора (донора) на тушитель (акцептор), последний должен иметь энергетические состояния более низкие, чем донор. Перенос может протекать по двум основным механизмам. Первый – перенос энергии большого диапазона, он основан на диполь-дипольном взаимодействии и обычно наблюдается при тушении возбуждённых синглетных состояний. Расстояние между хромофором и тушителем может достигать от 5 до 10 нм. Такой механизм считается возможным механизмом стабилизации для УФ-абсорберов с коэффициентом затухания 10 000. Второй – так называемый контактный, ударный, или обменный перенос энергии. Для того чтобы имел место эффективный перенос, расстояние между тушителем и хромофором не должно превышать 1,5 нм. Это означает, что достигаемая стабилизация зависит от концентрации тушителя и времени жизни возбуждённого донора.

К тушителям относят дибутилтиокарбамат цинка, диизобутиди-
тиофосфонат цинка.

Таблица 6.3

**Промышленные УФ-стабилизаторы – квенчеры для полимерных
материалов**

№	Формула, условное обозначение	Торговая марка
18	 <p style="text-align: center;">Ni-1</p>	Cyasorb 1084
19	 <p style="text-align: center;">Ni-3</p>	UV-Chek AM-101
20		Дибутилди- тиокарбамат никеля
21	 <p style="text-align: center;">Ni-2</p>	Irastab 2002
22	 <p style="text-align: center;">Ni-4</p>	Sanduvor NPU

Для того чтобы произошел перенос энергии от возбужденного хормофора (донора) на тушитель (акцептор), последний должен иметь энергетические состояния более низкие, чем донор²⁷.

В качестве тушителей возбуждённых состояний для полиолефинов и полиуретана используют хелаты никеля. Они термически неустойчивы и при температуре выше 300 °С разлагаются с образованием чёрного сульфида никеля. Несмотря на это, хелаты никеля, например Cyasorb 1084 (18), UV-Chek AM-101 (19), дибутилдитиокарбамат никеля (20) нашли применение в промышленности.

Изучение УФ-спектров некоторых никельсодержащих светостабилизаторов показало, что их эффективность связана не только с тушением триплета, но и частично является результатом УФ-поглощения. Более того, некоторые никельсодержащие светостабилизаторы могут действовать, как поглотители радикалов и/или разрушители гидропероксидов.

Многие авторы считают, что основной механизм действия металлоорганических соединений заключается в ингибировании окислительных процессов.

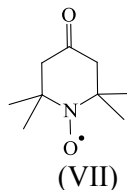
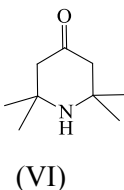
6.4 Акцепторы свободных радикалов

Если свет проник к полимеру и разбил его на осколки – радикалы, то вступает в действие четвертая система защиты – *взаимодействующие образовавшиеся радикалы полимера с акцепторами радикалов*.

²⁷ Перенос может протекать по двум основным механизмам. Первый – перенос энергии большого диапазона, он основан на диполь-дипольном взаимодействии и обычно наблюдается при тушении возбужденных синглетных состояний. Расстояние между хромофором и тушителем может достигать от 5 до 10 нм. Такой механизм считается возможным для УФ-абсорберов с коэффициентом затухания 10 00. Второй – т.н. контактный, ударный, или обменный перенос энергии. Для того, чтобы имел место эффективный перенос, расстояние между тушителем и хромофором не должно превышать 1,5 нм. Это означает, что достигаемая стабилизация зависит от концентрации тушителя и времени жизни возбуждённого донора.

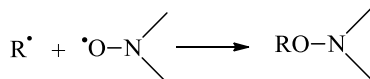
6.4.1 Акцепторы алкильных радикалов

В качестве светостабилизаторов используют производных триацетонамина.



При окислении триацетонамин (2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин (VI)) превращается в стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксил (VII).

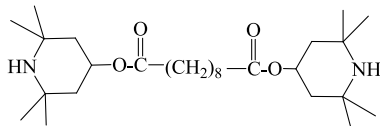
Стабильные нитроксильные радикалы $>\text{NO}\cdot$ вступают в реакцию присоединения с первичными активными (алкильными) радикалами фотолиза полимеров, обрывая цепи фотодеструкции.



Нитроксильные радикалы реагируют с алкильными радикалами и не взаимодействуют с пероксидными.

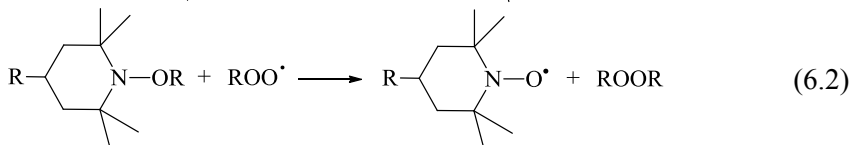
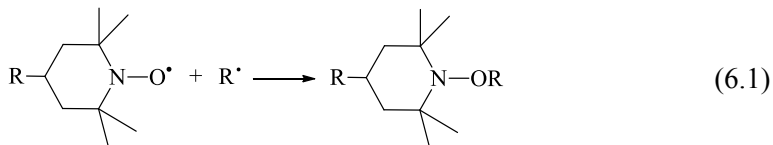
Наиболее важную разработку для светостабилизации многих полимеров представляют собой светостабилизаторы на основе затруднённых аминов (HALS - Hinder Amine Light Stabiliser – задерживающий аминный светостабилизатор).

Первый промышленный представитель данного класса: бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себагинат (Tinuvin 770, HALS-1):



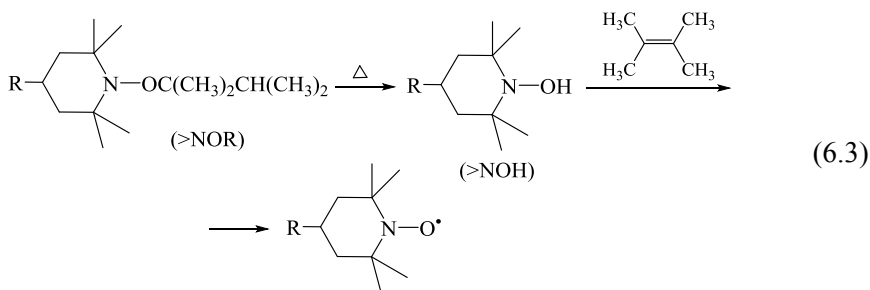
HALS не поглощают света выше 250 нм. Поэтому их нельзя в классическом понимании считать ни УФ-абсорберами, ни тушителями возбуждённых состояний. Было установлено, что ответственным за фотостабилизирующую активность HALS, является стабильный нитроксильный радикал $>\text{NO}\cdot$, образующийся из вторичного амина $>\text{NH}$.

Стабилизирующее действие HALS было объяснено протеканием циклического процесса (реакции 6.1, 6.2):



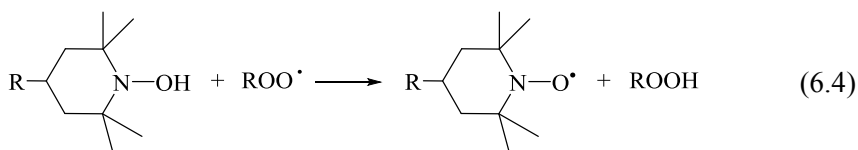
Последняя реакция (6.2) показывает, что образующиеся простые эфиры гидроксиламинов выполняют функцию акцепторов пероксидных радикалов, образующихся при окислении полимеров. Простые эфиры гидроксиламинов играют наиболее важную роль при ингибировании процесса УФ-окисления.

Дополнительно при фотоокислении протекают реакции регенерации нитроксильных радикалов из гидроксиламинов (>NOH). Гидроксиламины образуются из простых эфиров гидроксиламинов (>NOR) по реакции 6.3:



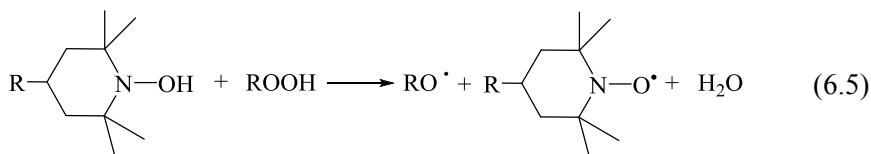
Гидроксиламины являются неустойчивыми соединениями и на воздухе они медленно окисляются при комнатной температуре до исходных нитроксильных радикалов.

Тем не менее, гидроксиламины эффективно поглощают пероксидные радикалы (схема 6.4).



Константа скорости этой реакции (4.4) сравнима с соответствующими константами реакций пероксидных радикалов с фенольными антиоксидантами.

Взаимодействие гидроксиламинов с гидропероксидами также протекает очень быстро. При этом генерируется нитроксильный радикал, но одновременно образуется реакционноспособный алкоксирадикал по реакции (6.5):



Таким образом, высокая эффективность HALS может быть объяснена следующими главными факторами:

- во-первых, амины генерируют стабильные нитроксильные радикалы, которые являются сильными акцепторами алкильных макро-радикалов. Далее, нитроксильные радикалы превращаются фотохимически в гидроксиламин, а при акцептировании алкильных радикалов R^\bullet дают эфиры гидроксилamina, термоллиз которых также приводит к гидроксиламину. И гидроксиламин, и его эфиры – сильные акцепторы пероксидных радикалов; при этом восстанавливаются нитроксильные радикалы. Таким образом, синергическая композиция амина и его продуктов обладает высокой АО активностью.

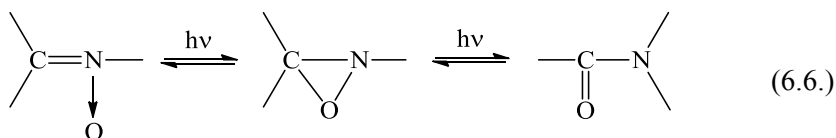
- во-вторых, и амин, и его продукты фотостабильны к видимому свету и слабо поглощают у УФ-области.

К преимуществам применения HALS относятся:

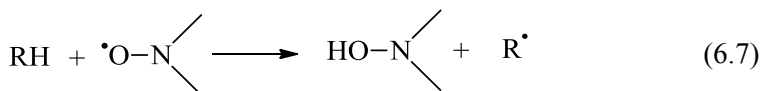
- эффективность торможения реакций и поглощение свободных радикалов, приводящих к окислению полимера;
- быстрота реакции с инородными соединениями, в частности с соединениями на основе хлора, брома и серы (это важно в случае взаимодействия кислотного дождя с полимерным материалом);

- способность некоторых марок работать и в качестве антиоксидантов;
- высокая активность во всем объеме изделия, включая поверхностные слои;
- проявление синергетического эффекта в комбинации с другими стабилизаторами;
- возможность применения во многих полимерах, среди которых ПП, ПЭНП, ПЭВП, ПВХ, ПС (УПС), ПЭТ, АБС, ПА, ПК.

При фотоокислении полимеров нитроксильные радикалы могут также гасить возбужденные состояния и поглощать энергию светового излучения. Предлагается и следующий механизм (схема 6.6)²⁸:



В то же время, надо иметь ввиду, что электронно возбужденные нитроксильные радикалы способны инициировать окисление полимеров (схема 6.7):

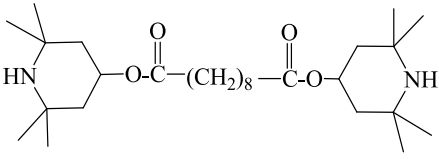
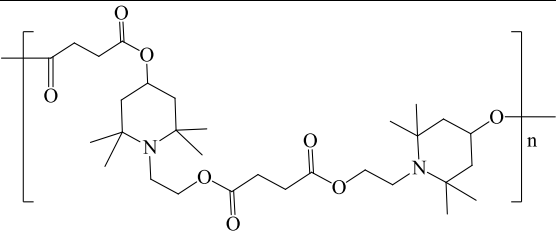
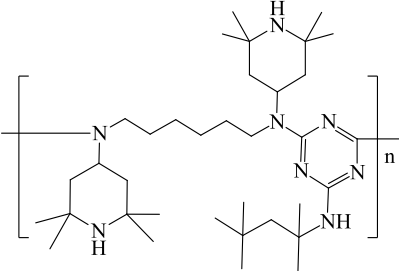


В таблице 6.4 представлены некоторые промышленные УФ-стабилизаторы класса затруднённых аминов (HALS).

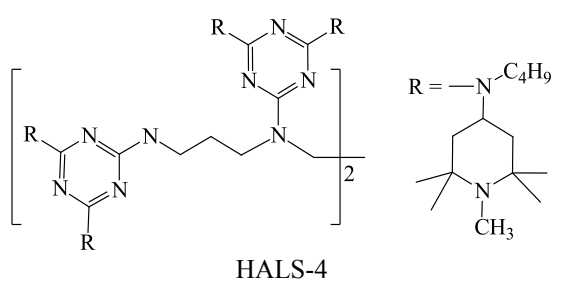
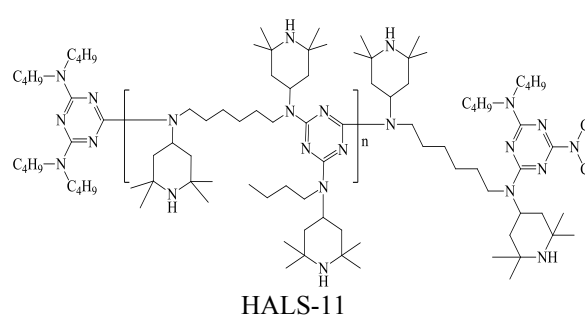
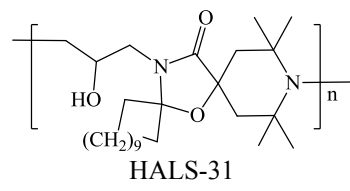
²⁸ Основы технологии переработки пластмасс / Под ред. В.Н.Кулезнёва и В.К.Гусева. М.: Химия, 2004. – 600 с.

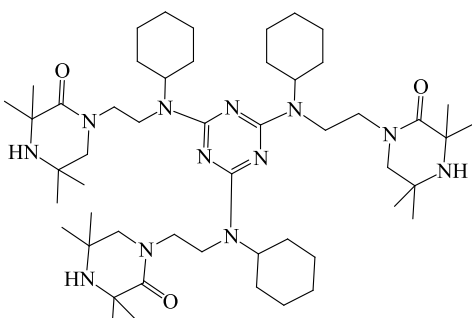
Таблица 6.4

Промышленные УФ-стабилизаторы для полимерных материалов – акцепторы алкильных радикалов

№	Формула, условное обозначение	Торговая марка
1	2	3
23	 <p align="center">HALS-1</p>	Tinuvin 770 Lovilite 77 Eversorb 90
24	 <p align="center">HALS-2</p>	Tinuvin 622 LD
25	 <p align="center">HALS-3</p>	Chimasorb 944

Продолжение таблицы 6.4

1	2	3
26	 <p style="text-align: center;">HALS-4</p>	Chimasorb 119
27	Смесь Chimasorb 944/ Tinuvin 770=1:1 (HALS-5)	Tinuvin 791
28	Смесь Chimasorb 944/ Tinuvin 622=1:1 (HALS-6)	Tinuvin 783
29	 <p style="text-align: center;">HALS-11</p>	Chimasorb 2020
30	 <p style="text-align: center;">HALS-31</p>	Hostavin N 30

1	2	3
31	 <p style="text-align: center;">HALS-35</p>	Goodrite UV- 3150

Выделяют низкомолекулярные и высокомолекулярные HALS. В таблице 6.5 показано стабилизирующее действие сочетаний низко/высокомолекулярных HALS в полиэтиленовых пленках.

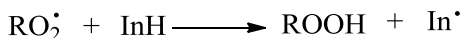
Таблица 6.5

Действие сочетаний низко/высокомолекулярных HALS в ПЭВП-плёнках

УФ-стабилизатор	Время или энергия сохранения 50% прочности при растяжении	
	ч	кДж/см ²
Контроль	1560	585
0,10% HALS-1	12400	2 300
0,10% HALS-5	12300	2 300
0,10% HALS-3	17500	2 510
0,20% HALS-5	30000	3 180
0,20% HALS-3	27800	2 930
Базовая композиция ПЭВП+0,1% стеарата Са+0,05% АО-3 Плёнки: толщина 50 мкм, степень вытяжки 1:8,5 Экспозиция: Xenotest 1200, температура черной панели 53 °С, без орошения водой Источник: Цвайфель, Х. Добавки к полимерам: справочник.- СПб.: Профессия, 2010. – 1144 с.		

6.4.2 Акцепторы пероксидных радикалов

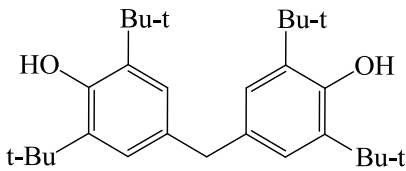
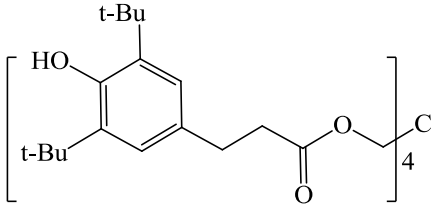
В качестве светостабилизаторов полимеров, действующих по механизму подавления окислительных процессов, используются замещённые фенолы и вторичные ароматические амины. Фенолы и амины вступают, как отмечалось в главе 3, в реакцию замещения, приводящую к образованию гидропероксида:



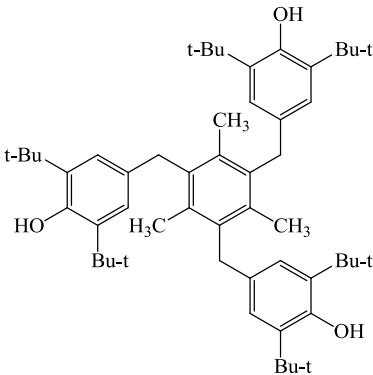
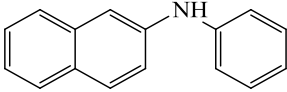
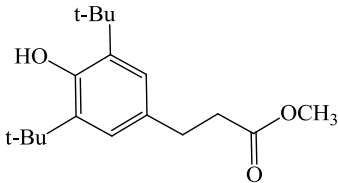
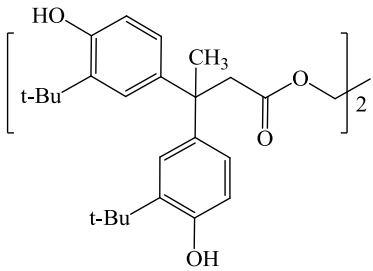
Производные аминов вызывают потемнение полимеров и не пригодны для защиты белых и светлоокрашенных изделий. Для светлых изделий применяются производные фенолов, например, следующие соединения: Бисфенол (32), Ионокс-330 (33), Ирганокс-1010 (34), Нафтам 2 (35), Метилнокс (34), Hostanox 03 (36) и др. (табл. 6.6).

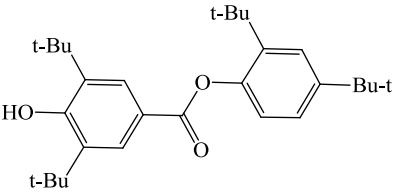
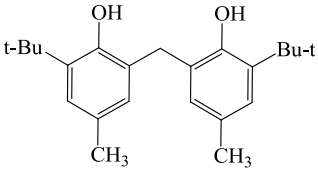
Таблица 6.6

Промышленные УФ-стабилизаторы для полимерных материалов – акцепторы пероксидных радикалов

№	Формула, условное обозначение	Торговая марка
1	2	3
32		Бисфенол
33	 <p style="text-align: center;">АО-18</p>	Anox 20 Irganox 1010 Adekastab AO-60

Продолжение таблицы 6.6

1	2	3
34	 <p style="text-align: center;">АО-13</p>	<p>Ионокс 330 Irganox 1330 Ethanox 330</p>
35	 <p style="text-align: center;">АО-36</p>	<p>Vulkanox PBN</p>
36		<p>Метилокс</p>
37	 <p style="text-align: center;">АО-19</p>	<p>Hostanox 03</p>

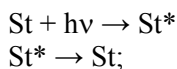
38	 <p style="text-align: center;">AO-29</p>	<p>Tinuvin 120 UV-Chek AM-340</p>
39	 <p style="text-align: center;">AO-5</p>	<p>Irganox 2246 Cyanox 2246 Lowinox 22M46 Oxi-Chek 114</p>

Пространственно затрудненные фенолы – высокоэффективные ингибиторы фотоокисления, однако их серьёзный недостаток – слабая светостойкость.

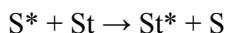
6.5 Требования к светостабилизаторам

Итак, в присутствии УФ-стабилизаторов (St) возникают дополнительные реакции:

– поглощения и рассеяния энергии:

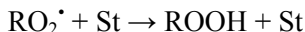
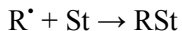


– тушения возбужденных состояний фотосенсибилизатора²⁹:

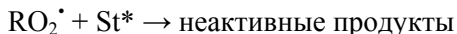


²⁹ Фотоинициатор служит сенсибилизатором, который под действием УФ излучения приобретает избыточную энергию, возбуждается и обеспечивает образование свободных радикалов, необходимых для развития цепной химической реакции в основной органической составляющей.

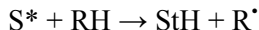
- гибели активных радикалов окисляемого вещества:



– обрыва цепи:



а также нежелательные реакции зарождения цепей окисления



Для ингибирования фотоокисления эффективнее воздействовать непосредственно на фотохимические стадии: уменьшать интенсивность химически активного света, снижать величины квантового выхода фотохимических реакций.

К веществам, применяемым в качестве светостабилизаторов, предъявляется ряд специальных требований. Стабилизаторы должны:

- хорошо растворяться в полимере (совмещаться с материалом) и не улетучиваться из него при нагревании (т. е. обладать низкой летучестью);

- быть устойчивым в процессе переработки и изготовления изделия (термостабилен);

- эффективно защищать полимер от старения, не влияя на другие свойства полимера;

- обладать низкой токсичностью

При выборе светостабилизаторов необходимо учитывать их поглощающую способность и собственную светостойкость. Стабилизаторы, применяемые для защиты светлых изделий, не должны влиять на их цвет. Стабилизатор должен быть инертен по отношению к фотохимическим реакциям, доступен и дешев.

Эффективность светостабилизаторов зависит от их природы и концентрации, условий светового воздействия, а также свойств, размеров и формы стабилизируемого материала.

Светостабилизаторы необходимо вводить в первую очередь в материалы, используемые для производства изделий, эксплуатируемых в условиях действия солнечного света и источников УФ-излучения (сельхозпленки, упаковка, кабельные оболочки).

В полимерный материал светостабилизатор может быть введен на различных стадиях получения и переработки полимера либо нанесен на поверхность готового изделия. Количество вводимого светоста-

билизатора обычно составляет 0,25-2,0% по массе; при использовании полимерного материала в качестве покрытия количество вводимого светостабилизатора достигает 10%.

6.6 Синергические смеси светостабилизаторов для полимеров

При действии света на полимер усиливаются окислительные процессы. Поэтому светостабилизаторы вводятся в полимер вместе с антиоксидантами.

При совместном применении антиоксиданта, реагирующего с $\text{ROO}\bullet$, и УФ-абсорбера наблюдается синергический стабилизирующий эффект.

Существенный синергический эффект наблюдается в смесях УФ-абсорберов с фенолами, аминами, фосфитами, серосодержащими стабилизаторами; смеси УФ-абсорберов со стабильными нитроксильными радикалами и пространственно-затрудненными пиперидинами, металлоорганические УФ-стабилизаторы со смесями фенолов и серосодержащими веществами.

Причинами появления эффекта синергизма являются следующие:

- УФ-абсорбер предохраняет антиоксидант от фотоокисления в условиях эксплуатации;
- антиоксиданты предохраняют УФ-абсорберы от окисления гидропероксидами в процессе переработки.

Оценить эффективность светостабилизаторов можно по торможению изменения наиболее существенных для эксплуатации полимерного материала свойств (прочность, цвет, блеск и т. д.). В качестве критериев используют в частности, время до появления трещин, время или энергию изменения 50 % прочности при растяжении.

В таблице 6.7 показано, как влияют светостабилизаторы различного механизма действия на светостойкость плёнок полипропилена. Эксперимент показал, что в полипропилене пространственно-затрудненные пиперидины и нитроксильные радикалы превосходят по светостабилизирующей способности такие известные светостабилизаторы, как тинувин П, бисфенол 2246.

Данные об эффективности различных светостабилизаторов в плёнке полипропилена приведены в табл. 6.8.

Таблица 6.7

Время до появления трещин при экспозиции полипропилена (количество стабилизатора – 0,13%; испытания в природных условиях)

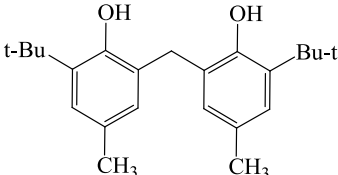
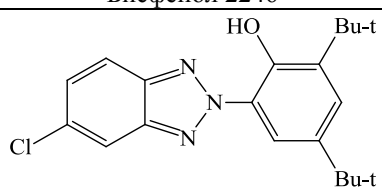
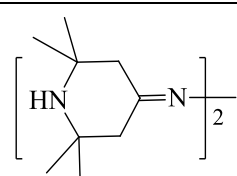
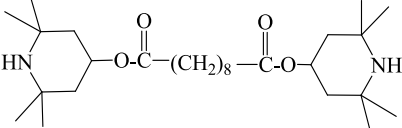
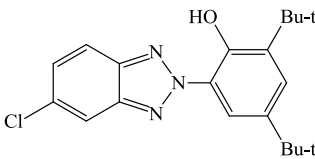
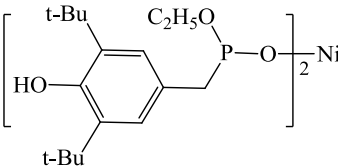
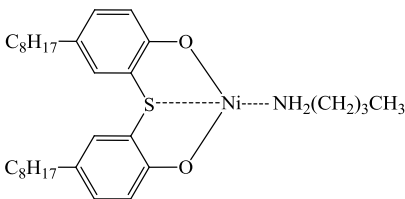
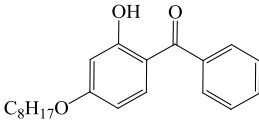
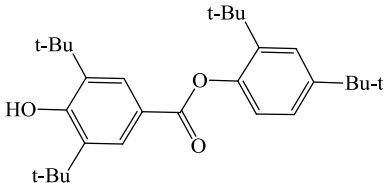
Стабилизатор	Время до появления трещин, сутки
Без стабилизатора	82
 Бисфенол 2246	143
 Тинувин П	289
	930

Таблица 6.8

Эффективность светостабилизаторов (0,13 %мас.) в полипропиленовой пленке толщиной 25 мкм (испытания в природных условиях)

Стабилизатор	Светостойкость*
1	2
Без стабилизатора	13

Продолжение таблицы 6.8

1	2
	80
	28
	30
	36
	32
	39
ГОСТ 89-79-75 Источник: Сафонов, В. В. Фотохимия полимеров и красителей. СПб.: Научные основы и технологии, 2014. – 295 с.	

Как видно, пространственно-затрудненные амины являются более эффективными стабилизаторами. Аналогичные выводы могут быть сделаны и на основании результатов испытаний полипропиленовых плёнок, приведенные на рис. 6.3.

В таблицах 6.9-6.12 представлены данные о влиянии на стабильность рукавных плёнок из ПЭНП, стабилизирующих композиций HALS с УФ-А и АО.

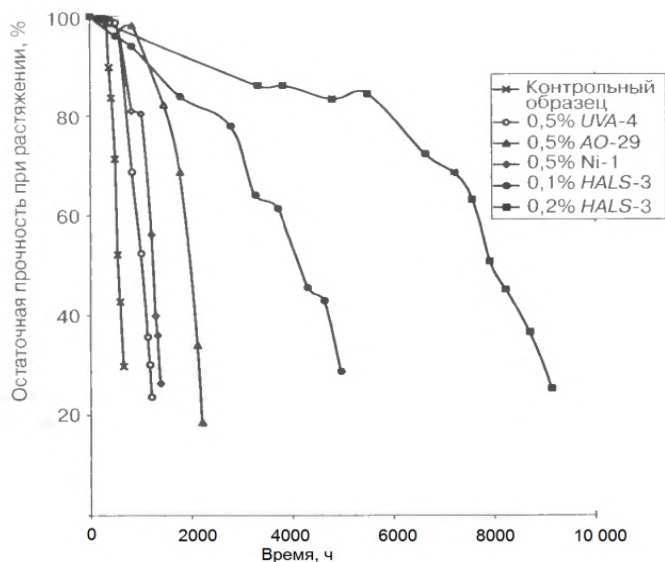


Рисунок 6.3³⁰. Остаточная прочность при растяжении ПП-плёнки толщиной 50 мкм, стабилизированной различными стабилизаторами, при экспозиции в Xenotest 1200. Базовая стабилизация: 0,1% стеарата Ca + 0,05% АО-18 + 0,05% PS-2

³⁰ Цвайфель, Х. Добавки к полимерам: Справочник. - СПб.: Профессия, 2010. – 1144 с.

Таблица 6.9

Влияние УФ-абсорберов на стабильность рукавных пленок из ПЭНП (200 мкм), стабилизированных HALS-3

Светостабилизатор	Энергия сохранения 50% прочности при растяжении, кДж/см ²	
	Без подложки	Алюминиевая подложка
Контроль	360	105
0,15% HALS-3	1675	1300
0,3% HALS-3	2095	545
0,15% HALS-3+0,15% UVA-19	1945	1885
0,15% HALS-3+0,15% UVA-5	2260	1530
0,3% HALS-3+0,30% UVA-19	2515	1990
0,3% HALS-3+0,30% UVA-5	3035	2615
0,6% HALS-3+0,60% UVA-19	2825	1990
0,6% HALS-3+0,60% UVA-5	>3350 (75%)	3140
Базовая композиция: ПЭНП + 0,03% АО-3. Пленка: толщина 200 мкм; прямая экспозиция (Флорида).		
Цвайфель, Х. Добавки к полимерам: справочник.- СПб.: Профессия, 2010. – 1144 с.		

Таблица 6.10

Вклад различных УФ-стабилизаторов в эффективность HALS-1 в полипропилене

УФ-стабилизатор	Время или энергия сохранения 50% прочности при растяжении	
	t ₅₀ , час	E ₅₀ , кДж/см ²
Контроль	530	125
0,1% HALS-1	4900	>1675
0,2% HALS-1	7800	>1675
0,1% HALS-1+0,1% UVA-3	4000	1755

Окончание таблицы 6.10

0,1% HALS-1+0,1% UVA-19	4500	>1675
0,1% HALS-1+0,1% AO-29	5200	>1675
Базовая композиция: ПП + 0,1% стеарата Са + 0,05% АО-18 + 0,05%PS-2. Плётки: толщина 50 мкм, степень вытяжки 1:5,25. Экспозиция: везерометр Weather-Ometer Ci 65, температура черной панели (63±2) °С, без орошения водой.		
Цвайфель, Х. Добавки к полимерам: справочник.- СПб.: Профессия, 2010. – 1144 с.		

Таблица 6.11

Влияние сажи на светостабильность полипропиленовых плёнок

Светостабилизатор	Время до сохранения 50% прочности при растяжении			
	Без пигмента, ч	0,125% сажи, ч	0,625% сажи, ч	2,5% сажи, ч
Без стабилизатора	500	750	1500	8500
0,3% HALS-1	13000	9500	8000	16000
0,3% HALS-2	3500	6000	10000	22000
0,3% HALS-3	4750	5760	8600*	15000
Базовая композиция: ПП + 0,1% стеарата Са + 0,033% АО-18 + 0,67%PS-2/ Ленты: толщина 50 мкм, степень вытяжки 1:6. Экспозиция: везерометр Weather-Ometer WRC 600, температура черной панели 53 °С, без орошения водой.				
Цвайфель, Х. Добавки к полимерам: справочник.- СПб.: Профессия, 2010. – 1144 с.				

Таблица 6.12

Светостабильность рукавных ПЭНД-плёнок толщиной 200 мкм, полученных экструзией с раздувом

Концентрация светостабилизатора, %	Энергия до сохранения 50% прочности при растяжении, кДж/см ²			
	-	UVA-19	Ni-1	Ni-1+UVA-19 (1:1)
0	150	-		
0,15		300		
0,30		510	670	
0,60		630	940	1150
1,20			1420	1460
Базовая композиция: ПЭНП + 0,03% АО-3, подложка для плёнки: ПММА				
Цвайфель, Х. Добавки к полимерам: справочник.- СПб.: Профессия, 2010. – 1144 с.				

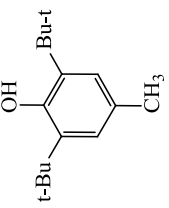
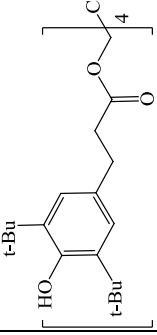
Таблица 6.13

Влияние TS-1 на поведение HALS в ПП плёнке

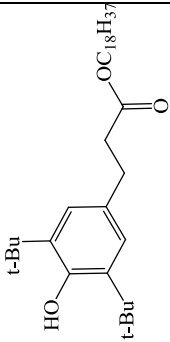
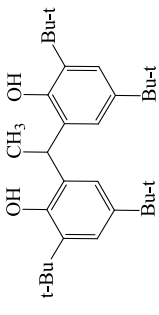
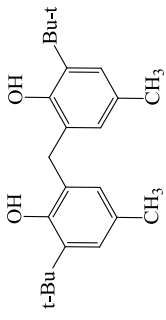
УФ-стабилизатор	Время или энергия сохранения 50% прочности при растяжении	
	t ₅₀ , час	E ₅₀ , кДж/см ²
Контроль	610	230
0,1% HALS-1	4480	2680
0,1% HALS-1+0,2% TS-1	4220	2680
0,1% HALS-35	3600	2010
0,1% HALS-35+0,2% TS-1	3920	1715
Базовая композиция: ПП + 0,1% стеарата Ca + 0,05% АО-18 + 0,05% TS-2. Ленты: толщина 50 мкм, степень вытяжки 1:5,25. Экспозиция: Xenotest 1200, температура черной панели 53 °С, без орошения водой		
$\left[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\right]_2\text{S}$		
TS-1		

Таблица 6.14

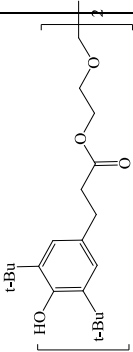
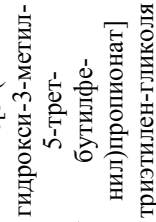
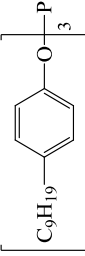
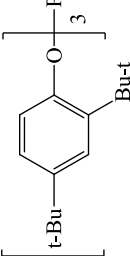
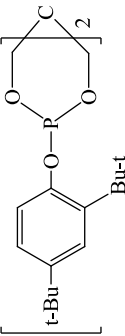
Основные характеристики термо- и светостабилизаторов, рекомендованных для термостойких пластиков

Класс стабилизатора	Торговая марка	Химическая формула	Химическое название	ММ	T _{пл} , °C	T _{нач.разл.} , °C	Примечание
Сложные замещенные фенолы	Ионол, Агидол 1 (Россия); ВНТ (фирма Ciba)		2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил-4-метилфенол	220	69,5	65-70	Чешуйки или кристаллы, эффективен для стабилизации полимеров на стадии сушки, легко возгоняется
	Ирганокс 1010 (фирма Ciba), Анокс 20, Фенозан 23		Тетракис[3-(4-гидрокси-3,5-ди- <i>трет</i> -бутилфенил)пропионил]метан	1178	110-115	290-300	Порошок

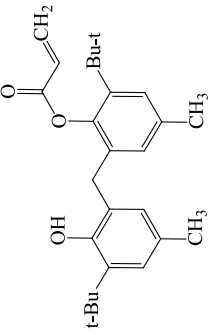
Продолжение таблицы 6.14

1	2	3	4	5	6	7	8
Сложные замещенные фенолы	Ирганокс 1076 (фирма Ciba)		Октадецил-3-(4-гидрокси-3,5-ди-tert-бутилфенил)пропионат	5319	80-88	200-210	Порошок
	Агидол 22 (Россия); Ирганокс 129 (фирма Ciba)		1,1-Бис(2-гидрокси-3,5-ди-tert-бутилфенил)этан		161-163		Порошок
	Агидол 2 (Россия)		Бис(2-гидрокси-5-метил-3-tert-бутилфенил)метан	128			Порошок



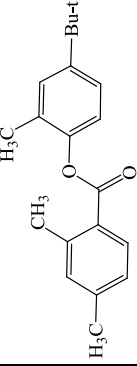
Продолжение таблицы 6.14

Сложные замещенные фенолы	Ирганокс 245 (фирма Ciba) 		587	76-79	260-270	Порошок, обладает высокой стабильностью цвета
Алкил- и арил-фосфиты	Полигارد (Россия) 	Трис(4-нонилфенил)фосфит	689			Жидкость, легко гидролизуется
Алкил- и арил-фосфиты	Иргафос 168 (фирма Ciba) 	Трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфит	647	180-185		Порошок, устойчив к гидролизу
	Иргафос 128 (фирма Ciba) 	Бис[(2,4-ди-трет-бутилфенокси)фосфит] пентаэрит-рита	604			

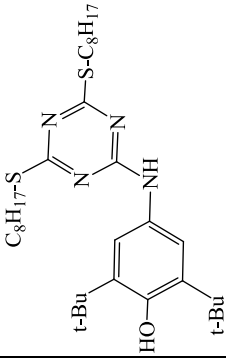
Продолжение таблицы 6.14

1	2	3	4	5	6	7	8
Смеси фосфитов с замещенными фенолами	Ирганокс В-900 (фирма Ciba)	Иргафос 168 – 4 мас. ч Ирганокс 1076 – 1 мас. ч			50-80		Порошки, эффективны как синергические добавки к антиоксидантам
	Ирганокс В-561 (фирма Ciba)	Иргафос 168 – 4 мас. ч Ирганокс 1010 – 1 мас. ч					
Производные эфиров	Ирганокс 3052FF (фирма Ciba)		4-метил-2-трет-бутил-6-(2-гидрокси-5-метил-3-трет-бутил-толил)фенил-акрилат	395	132	180-190	Порошок, рекомендуется для снижения количества остаточного мономера
Производные эфиров	Ирганокс PS800 (фирма Ciba)	$\left[\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\left(\text{CH}_2 \right)_2 \right]_2\text{S}$	Бис(2-лауроксиприл)-сульфид	515	39-41		Порошок

Продолжение таблицы 6.14

1	2	3	4	5	6	7	8
Эпокси- дированные соединения		$\text{C}_{17}\text{H}_{37}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ 	Глицидил- стеарат				
		$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ 	Глицидило- вый эфир этиленглико- ля				
	Цикличе- ские эфиры оксикислот	Синергическая смесь Иргарфос 168 – 57% Ирганокс 1076 – 28% Лактон НР136 – 15% 					Гранулы или таблетки НР- серии антиок- сидантов, со- держащих лак- тоны, облег- чающие пере- работку поли- меров
Алкилаты металлов		$(\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{COO})_2\text{Ca}$	Стеарат Са				Порошки, обес- печивающие переработку полимеров
		$(\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{COO})_2\text{Zn}$	Стеарат Zn				
		$(\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{COO})_2\text{Ba}$	Стеарат Ва				

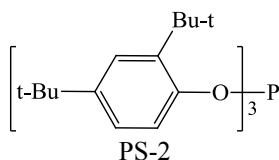
Продолжение таблицы 6.14

1	2	3	4	5	6	7	8
Производные аминов	Ирганокс 565 (фирма Ciba)		2-(4-Гидрокси-3,5-бутиланил)-4,6-дитиооктил-1,3,5-триазин	589	91-96	270-280	Свето стабилизаторы
	Тинувин 765					150	
	Тинувин 622					270-280	
	Химасорб 119					270-280	
	Химасорб 944					240-250	

Контрольные вопросы

1. Назовите известные Вам типы светостабилизаторов и кратко охарактеризуйте принцип их действия. Приведите примеры.
2. В чём заключается принцип действия УФ-адсорберов? Соединения каких классов выступают в роли УФ-адсорберов? Приведите пример.
3. В чём заключается принцип действия экранирующих добавок? Соединения каких классов выступают в роли экранирующих добавок? Приведите пример.
4. В чём заключается принцип светостабилизирующего действия триацетонамина? Напишите схему действия.
5. В чём заключается принцип светостабилизирующего действия 2-(2'-гидроксифенил)-бензтиазола? Напишите схему действия.
6. Какими двумя главными факторами может быть объяснена высокая эффективность стабилизирующего действия HALS?
7. В искусственных условиях (прибор Xenotest 1200, без орошения водой, температура черной панели 50-55 °С) проведено УФ-старение ПП-плёнки, содержащей в качестве УФ-стабилизаторов HALS-2 и ZnO. Полученные данные о времени (t_{50}) сохранения 50% прочности при растяжении приведены в таблице. Дайте заключение о влиянии ZnO в УФ-стабилизирующей композиции на время сохранения 50% прочности ПП. Укажите механизм действия каждого стабилизатора.

Светостабилизатор	Время или энергия сохранения 50% прочности при растяжении	
	t_{50} , час	E_{50} , кДж/см ²
Контроль	360	105
0,2% HALS-2	1710	525
0,2% HALS-2+0,1% ZnO	1180	545
0,2% HALS-2+0,5% ZnO	600	375
0,2% HALS-2+1,0% ZnO	330	250
0,2% HALS-2+2,0% ZnO	240	210
0,2% HALS-2+4,0% ZnO	16	145
Базовая композиция: ПП+0,1% стеарата Ca + 0,05% АО-18 + 0,05% PS-2. Ленты: толщина 50 мкм, степень вытяжки 1:6. T_{50} – время до сохранения 50% прочности при растяжении. E_{50} – время до сохранения 50% прочности при растяжении. Источник: Цвайфель, Х. Добавки к полимерам: справочник.- СПб.: Профессия, 2010.– 1144 с.		



8. В искусственных условиях (везерометр Weather-Ometer WRC 600, без орошения водой, температура черной панели 53 °С) проведено УФ-старение ПЭВП-плёнки, содержащей в качестве УФ-стабилизаторов HALS и TiO₂. Полученные данные о времени (t₅₀) и энергии (E₅₀) сохранения 50% прочности при растяжении приведены в таблице. Дайте заключение о влиянии рутила в УФ-стабилизирующей композиции на время и энергию сохранения 50% прочности ПЭВП. Выберите наиболее эффективную стабилизирующую композицию. Укажите механизм действия каждого стабилизатора.

Свето-стабилизатор	Время или энергия сохранения 50% прочности при растяжении			
	t ₅₀ , ч		E ₅₀ , кДж/см ²	
	Без пигмента	0,4% TiO ₂ (рутил)	Без пигмента	0,4% TiO ₂ (рутил)
Без стабилизатора	945	1025	410	390
0,05% HALS-1	4280	4560	540	750
0,1% HALS-1	6500	9250	880	1090
0,05% HALS-2	2920	3770	630	800
0,1% HALS-2	4370	6100	770	940
0,05% HALS-3	5850	7200	920	1030
0,1% HALS-3	10200	10700	1150	1440
UVA-19	1690	1600	470	420
Базовая композиция: ПЭВП + 0,05% АО-3 + 0,1% стеарата кальция. Источник: Цвайфель, Х. Добавки к полимерам: справочник.- СПб.: Профессия, 2010. – 1144 с.				

9. Пленки ЛПЭНП, включающие стабилизирующие композиции были выдержаны в естественных условиях. Полученные данные о времени и энергии (E₅₀) сохранения 50% прочности при растяжении (T₅₀) приведены в таблице. Выберите наиболее эффективную стабилизирующую композицию.

Предложите механизм действия стабилизаторов. Укажите роль каждого стабилизатора.

Светостабилизатор	Время или энергия сохранения 50% прочности при растяжении	
	t_{50} , месяц	E_{50} , кДж/см ²
0,3% HALS-2	35	1715
0,3% HALS-6	33	1630
0,3% HALS-3	32	1550
Базовая композиция: ЛПЭНП-2 (UNIPOL) + 0,05% стеарата Zn + 0,05% АО-3 + 0,1% PS-2. Толщина образца 5 мм. t_{50} – Время до сохранения 50% прочности при растяжении. E_{50} – Время до сохранения 50% прочности при растяжении. Источник: Цвайфель, Х. Добавки к полимерам: справочник.- СПб.: Профессия, 2010. – 1144 с.		

10. Рукавные плёнки из смеси ПЭНП/ЛПЭНП включающие стабилизирующие композиции были подвергнуты световому старению (Экспозиция: Weather-Ometer Ci 65, температура черной панели 63 °С, без орошения водой). Полученные данные о времени до сохранения 50% удлинения приведены в таблице. Выберите наиболее эффективную стабилизирующую композицию. Предложите механизм действия стабилизаторов.

Светостабилизатор	Время до сохранения 50% удлинения, час
0,1% HALS-11	3010
0,1% HALS-3	2500
0,1% HALS-4	2360
0,1% HALS-31	1570
Базовая композиция: ПЭНП/ЛПЭНП + 0,1% стеарата Са + 0,02% АО-18 + 0,08% PS-2. Толщина образца 50 мкм. Источник: Цвайфель, Х. Добавки к полимерам: справочник.- СПб.: Профессия, 2010. – 1144 с.	

11. Постройте график, отражающий влияние количества HALS-1 на время до сохранения 50% прочности при растяжении плёнок ПЭВП. Сделайте вывод об эффективности их действия. Предложите механизм действия используемых в композиции стабилизаторов.

HALS-1, %мас.	Время и энергия до сохранения 50% прочности при растяжении	
	T ₅₀ , час	E ₅₀ , кДж/см ²
-	1170	440
0,05	7200	985
0,1	9600	1215
0,2	15950	1550
Базовая композиция: ПЭВП + 0,05% АО-3 + 0,1% стеарат кальция. Толщина ленты 50 мкм, степень вытяжки 1:8,5. Экспозиция: везерометр Weather-Ometer WRC 600, без орошения водой, температура черной панели 53 °С. Источник: Цвайфель, Х. Добавки к полимерам: справочник.- СПб.: Профессия, 2010. – 1144 с.		

12. Плёнки из ПП, включающие различное количество стабилизатора HALS-1, были подвергнуты световому старению (Экспозиция: Weather-Ometer WRS 600, температура черной панели 53 °С, без орошения водой). Полученные данные о времени до сохранения 50% прочности при растяжении приведены в таблице. Сделайте вывод о влиянии количества HALS-1 на эффективность действия стабилизаторов. Предложите механизм их действия.

Концентрация HALS-1	Время до сохранения 50% удлинения, час
0	495
0,05	1500
0,1	2760
0,30	6720
0,60	11300
1,20	16050
Базовая композиция: ПП+0,1% стеарата Са+0,05% АО-18 + 0,05% PS-2. Толщина образца 50 мкм. Степень вытяжки 1:6.	

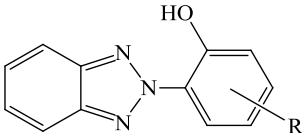
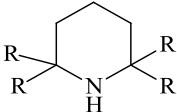
13. Дополните таблицу

Характеристика	Формула	Действие
Отражение	Сажа	
Поглощение	2-гидроксibenзофенон	
Тушение	2(2'-гидроксифенил)-бензтиазол	
Образование стабильных радикалов	Пиперидины	

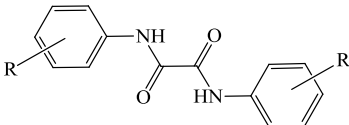
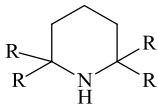
14. Дополните таблицу

Характеристика	Формула	Действие
Отражение	Сажа	
Поглощение	Пентахлорфенил-салицилат	
Тушение	2(2'-гидроксифенил)- бензтиазол	
	HALS-1	

15. Дополните таблицу

Характеристика	Формула	Действие
	Оксид цинка	
Экранирование	Комплексы переходных металлов ML_n	
Тушение		
Образование ста- бильных радикалов		

16. Дополните таблицу

Характеристика	Формула	Действие
Экранирование	Диоксид титана	
	Ni-1	
Тушение		
Образование ста- бильных радикалов		

Литература

1. Сорока, Л. С. Промышленная органическая химия. Основной органический синтез: учебное пособие / Л.С. Сорока, Т.Н. Волгина. – Томск: Том.политех.ун-т, 2006. – 180 с.
2. Сафонов, В. В. Фотохимия полимеров и красителей. – Изд-во ТОН, 2014. – 296с. <http://ft-publishing.ru/content/books/46.shtml>
3. Карасёва, С. Я. Химические реакции полимеров: учеб. пособие / С.Я. Карасёв, В.С. Саркисова, Ю.А. Дружинина – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – 125 с.
4. Цвайфель, Х. Добавки к полимерам: Справочник. / Х. Цвайфель, Р.Д. Маер, М. Шиллер. – СПб.: Профессия, 2010. – 1144 с.
5. Рэнби, Б. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров / Б. Рэнби, Я. Рабек. – Москва: Мир. 1978. – 675 с.
6. Франческо, Л. М. Вторичная переработка пластмасс. – СПб.: Профессия, 2007. – 400 с.
7. Николаев, А. Ф. Технология полимерных материалов: учеб. пособие / А.Ф. Николаев [и др.] – СПб.: Профессия, 2008. – 544 с.
8. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия тепла и света. – Л.: Химия, 1972. – 544 с.
9. Потехин, В. М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: учебник для вузов/ В.М. Потехин, В.В. Потехин – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2007. – 944 с.
10. Справочное руководство по испытаниям пластмасс и анализу причин их разрушения / пер. с англ. под ред. А.Я. Малкина. – 2009. – 736 с.
11. Михайлин, Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы.— СПб.: Профессия, 2006.—624 с.

7 ПРИНЦИПЫ ЗАЩИТЫ ПОЛИМЕРОВ ОТ БИОДЕГРАДАЦИИ

Среди различных видов биоповреждений³¹ микробиологические являются наиболее распространенными и приносят наибольший ущерб. Биоповреждение материалов микроорганизмами происходит с участием всех существующих видов микроорганизмов (бактерий, мицелиальных грибов, дрожжей и т.д.).

7.1 Виды воздействия микроорганизмов на полимерные материалы

Повреждения иногда носят поверхностный характер и проявляются только в обрастании мицелием, который может быть удален, а, следовательно, не окажет заметного влияния на рабочие характеристики материала или изделия в целом. В других случаях биоповреждения могут носить более глубокий характер, когда наряду с изменением внешнего вида изменяются физико-химические, физико-механические и другие свойства материалов (изменение вязкости, прочности, твердости, электроизоляционных и т.д.).

Различают 3 вида воздействия микроорганизмов на полимерные материалы:

- 1 – биозасорение;
- 2 – механическое воздействие, разрушение;
- 3 – химическая деструкция под действием продуктов метаболизма (органических кислот, ферментов, аминокислот, пигментов).

Биологическое засорение (*биозасорение*) - состояние объекта, связанное с присутствием биофактора, после удаления которого восстанавливаются функциональные свойства объекта. В данном случае, микроорганизмы развиваются на поверхности полимерных материалов только за счет пыли, минеральных и органических загрязнений, не затрагивая самого материала.

³¹ Биоповреждение — это любое изменение (нарушение) структурных и функциональных характеристик объекта, вызываемое биологическим фактором. Под биологическим фактором подразумевают организмы или их сообщества, воздействие которых на объект техники нарушает его исправное или работоспособное состояние.

Механическое разрушение полимерных материалов происходит за счет разрастания гиф мицелия гриба, развивающих высокое тургорное давление (напряжённое состояние оболочек живых клеток).

Разрушение полимерных материалов под воздействием продуктов *метаболизма* микроорганизмов наступает в результате различных реакций окисления, восстановления, декарбоксилирования, этерификации, гидролиза и т.д. При этом имеется четкое соответствие между категорией поражаемого полимерного материала и ферментативными свойствами присутствующей на нём микрофлоры.

Наиболее жизнеспособными среди микроорганизмов являются микроскопические грибы³². Это объясняется быстротой роста мицелия, мощностью и лабильностью их ферментных систем, позволяющих грибам использовать в качестве источников питания различные материалы, в том числе и полимерные.

Вред от грибов заключается не столько в обрастании материалов мицелием, а, главным образом, в разрушающем действии метаболитов грибов. Т.е. судить об эффективности деструктивного действия надо не по оценке обрастания, а по интенсивности выделения метаболитов, способствующих разрушению материалов, и по возникающей в результате этого биокоррозии.

Важно подобрать биоциды против грибов, начинающих процесс деструкции.

Технологию формирования биохимически стойких полимерных материалов следует разрабатывать с учётом ступенчатого механизма заселения их бактериями и грибами. Сначала поселяются наименее требовательные к влаге виды грибов, а затем более требовательные к влажности. Первые в процессе жизнедеятельности выделяют дополнительную влагу. Активность компонентов отдельных ассоциаций определяет интенсивность разрушения полимерного изделия ассоциацией в целом.

При последовательном заселении большую роль играют биохимические особенности грибов. Продукты развития некоторых видов грибов тормозят жизнедеятельность других, сохраняя за собой пространство обитания.

³² Тело гриба, называемое *мицелием*, или *грибницей*, составляет разветвленные длинные нити, или *гифы*. Грибы значительно крупнее бактерий. Диаметр их гиф колеблется от 5 до 50 мкм и более.

С учётом способности одних видов грибов вытеснять другие можно разработать способы биологической защиты материалов, используя для этой цели микробы-антагонисты или продукты их жизнедеятельности. Перспективно создание биопрепаратов типа антибиотиков или других метаболитов грибов-антагонистов. Такие препараты, защищая материал, безвредны для окружающей среды.

В качестве добавок рекомендуют использовать оксиды тяжёлых металлов, а также присадки, предотвращающие заселение грибами или ингибирующие их вредное воздействие. В качестве метаболитов, вызывающих разрушение, применяют органические кислоты, окислительно-восстановительные и гидролитические ферменты.

7.2 Методы защиты материалов от биоповреждений

Повышение микробиологической стойкости изделий представляет собой комплекс мероприятий, направленных на предотвращение или снижение интенсивности повреждающих процессов взаимодействия микроорганизмов с объектами техники. Наибольший эффект достигается при увязывании этих мероприятий в единую систему, охватывающую все этапы жизненного цикла изделий (проектирование, производство и эксплуатацию). Составляющие такого подхода приведены на рис. 7.1.

В общем случае ингибирование процессов микробиологического повреждения может осуществляться с помощью следующих 4-х групп воздействия:

- на среду — изменение состава и характеристик среды, в том числе содержания в ней благоприятных для микроорганизмов примесей и возможных загрязнений, температуры и влажности;
- на микроорганизмы — изменение их видового состава и количественного содержания в среде, введение в среду веществ, ингибирующих процессы жизнедеятельности микробных клеток, удаление или уничтожение микроорганизмов-деструкторов, находящихся на поверхностях (в объеме) материалов, деталей;
- на объект техники — рациональное конструирование, препятствующее возникновению и развитию микробиологических повреждений, очистка объекта от способствующих развитию микроорганизмов загрязнений;

- комплексное — различное сочетание приведенных выше групп.

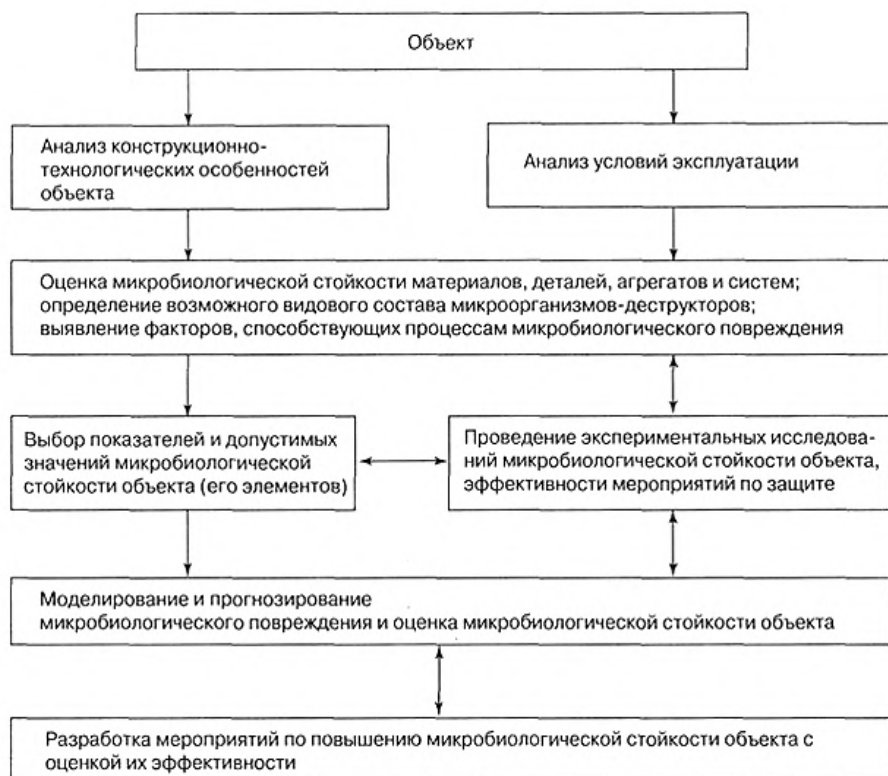


Рисунок 7.1. Схема системного подхода к повышению микробиологической стойкости изделий техники

Существующие средства и методы защиты могут быть классифицированы с учетом их воздействия на процессы взаимодействия микроорганизмов с материалом, приводящие к повреждению последнего.

Процесс биоповреждения может быть представлен состоящим из *трех основных этапов* – взаимодействий материала с микроорганизмом: 1 – закрепление (адгезия); 2 – рост биодеструктора на материале; 3 – изменение свойств последнего.

На этапе распространения и переноса микроорганизмов защиту можно осуществлять: выбором районов эксплуатации, минимизирующих возможность заражения объекта микроорганизмами-деструкторами; стерилизацией воздушных потоков; изоляцией (частичной или полной) объекта от заражения микроорганизмами.

Адгезия может регулироваться: изменением гидрофильно-гидрофобного баланса и водопоглощения; ингибированием клеточных процессов продуцирования метаболитов-адгезивов; изменением шероховатости поверхности и условий внешней среды, минимизирующим силы адгезии.

Интенсивность микробиологического ростового процесса снижают:

- за счет уменьшения содержания в материале компонентов, используемых микроорганизмами в качестве источника питания,
- за счет уменьшения влагопоглощения и гидрофильности материала, введением в состав материалов веществ, ингибирующих процессы обмена веществ в клетке (биоцидов),
- созданием неблагоприятных для роста микроорганизмов условий внешней среды.

На активность продуцируемых грибами ферментов оказывают влияние материалы, на которых они развиваются. Например, в присутствии поливинилхлоридных смол оксиредуктазы аспергиллов активирует медь, а эстеразы, наоборот, снижают свою активность.

Эффект изменения свойств материала под воздействием микроорганизмов регулируется:

- изменением структуры материала (увеличением степени кристалличности и ориентации полимеров, сшиванием макромолекул с образованием сетчатых структур),
- изменением химического строения (введением в макромолекулы полимеров заместителей, стерически затрудняющих подход агрессивных метаболитов к химически нестойким связям,
- изменением состава материала (введением минеральных наполнителей, способных диффундировать к поверхности и создавать на границе раздела защитный слой,
- модификацией поверхности материала формированием на ней изолирующего слоя (слоев) с другими физико-химическими свойствами, стойкого к метаболитам,
- изменением характера напряженного состояния поверхностных слоев материала, детали, изделия, например,

- созданием остаточных напряжений сжатия, препятствующих облегчению растрескивания материала в присутствии метаболитов,
- изменением условий внешней среды в целях минимизации скоростей протекания сорбционных, химических (электрохимических) процессов.

Существует несколько способов борьбы с биодеструкцией, т.е. методов, уничтожающих или угнетающих жизнедеятельность микробиологических объектов на поверхности различных материалов.

К основным методам защиты материалов от биоразрушения микроорганизмами относят:

- механическое удаление загрязнений;
- поддержание правильного санитарно-гигиенического и температурно-влажностного режима;
- физические методы (бактериальные фильтры, электромагнитное и радиоактивное облучение, ультрафиолет, ультразвук, электрохимическая защита);
- гидрофобизирование поверхности;
- предотвращение проникновения микроорганизмов к объекту биоповреждений (герметизация, очистка воздуха, вакуум, биоцидная газовая среда);
- введение в состав конструкционных материалов и защитных покрытий веществ-антибиотиков,
- удаление одного из элементов, необходимых для роста микробов (использование хелатных соединений железа и магния, связывающих один из металлов нужных для роста микроорганизмов);
- биологическая защита (антагонизм, конкуренция микроорганизмов, отрицательный хемотаксис грибов и бактерий);
- создание материалов с заданными свойствами по их биостойкости (один или несколько компонентов материала обладают биоцидными свойствами);
- химические средства защиты (биоциды), обработка естественных и технологических сред различными бактерицидными препаратами (хлором и его соединениями, формалином и др.).

Применение биоцидных соединений — один из наиболее эффективных и распространенных способов защиты. Биоциды, используемые для уничтожения микроорганизмов, можно разделить на две группы:

- фунгициды, применяемые для защиты материалов и изделий от повреждения грибами (главным образом плесневыми);

– бактерициды - для защиты от гнилостных, слизиобразующих, кислотообразующих и других бактерий.

Защита полимерных материалов и покрытий осуществляется введением в их состав антимикробных и антигрибковых добавок. В качестве биоцидов и фунгицидов используют соединения разных классов: галогенсодержащие, металлоорганические, сульфо- и нитросоединения. При выборе фунгицидов и биоцидов полимерного назначения необходимо учитывать то, что они должны обладать широким спектром антибактериального и антигрибкового действия и низкой токсичностью для человека. Эффективность их применения зависит также от совместимости с компонентами связующих, они не должны влиять на цвет покрытий, реологические свойства, режим сушки, должны быть стойкими к воздействию света, тепла, гидролизующих веществ, не должны выщелачиваться, иметь запах, образовывать пятна на поверхностях, а также быть экономически эффективными.

Механизм действий фунгицидов обусловлен их способностью проникать в клетку гриба или накапливаться на ее поверхности, управляя тем или иным жизненно важным процессом жизнедеятельности микроорганизмов и, в конечном счете, ингибировать их ферментные системы.

Металлоорганические фунгициды, содержащие атомы тяжелых металлов, вызывают у микроорганизмов снижение активности дыхательных ферментов, которые в своем составе имеют сульфогидрильные группы. Органические фунгициды, содержащие атомы меди, свинца и олова, снижают активность дыхательных ферментов, в каталитическом центре которых находится сукцинатдегидрогеназа, а также активность таких дыхательных ферментов, как изоцитрат дегидрогеназа, каталаза и пероксидаза, в результате чего у грибов тормозится синтез органических кислот.

Токсичность неорганических фунгицидов определяется в основном взаимодействием катионов тяжелых металлов (Hg, Co, Pb, Ag) с функциональными группами полипептидов, что приводит, к денатурации белков и нарушению структуры белковой молекулы.

Токсичное действие на микроорганизмы оказывают антибиотики (стрептомицин, биомицин, тетрамицин). Оно проявляется в торможении этими соединениями биосинтеза белка. Применяющиеся в качестве фунгицидов полиеновые антибиотики

(нистатин, фунгимицин) изменяют структуру мембран, что влечет за собой разрушение клеток и освобождение белка.

Существенный недостаток вводимых в полимерные покрытия биоцидов — сравнительно короткий срок их действия и загрязнение биосферы из-за низкой молекулярной массы этих веществ. Устранение этих недостатков возможно при использовании в полимерных покрытиях высокомолекулярных биоцидов, в которых активное токсическое начало представлено функциональными группами, химически связанными с основными макромолекулярными цепями. В присутствии влаги и ферментов, выделяемых микроорганизмами, функциональные группировки расщепляются и образуют токсичные для микроорганизмов соединения.

Наиболее эффективны составы комплексного действия, включая ПАВ, ингибиторы коррозии, которые обладают фунгицидными свойствами. К их числу могут быть отнесены ароматические альдегиды и иодаллилуротропин, полиэтиленмин, дихлораминохлориминохлорметан, кетимины, алкилфосфиновые кислоты и эфиры, содержащие связь C—P—N. К эффективным бактерицидам, снижающим скорость биокоррозии стали в присутствии сульфатредуцирующих бактерий, относят сульфаммониевые соли, сульфаты алифатических и ароматических аминопроводных.

Многие биоциды на основе органортутных соединений, несмотря на их большое практическое значение для защиты покрытий, не используются из-за вредного воздействия на организм человека и загрязнения окружающей среды, также, как и соли свинца.

Высокими биоцидными свойствами обладают органические соединения мышьяка и сурьмы. К распространенным биоцидам относят также сорбиновую, бензойную, дихлоризоциануровую, амидхлоруксусную кислоты и др. Высокой токсичностью по отношению к микроорганизмам обладают оловоорганические соединения на основе трибутилолова, а также при сочетании их с соединениями бора. Многие биоциды избирательно воздействуют на определенные микроорганизмы в зависимости от условий среды.

Высокий эффект биостойкости достигается при смешении сернокислой меди и нитрофенолов в соотношении 1:1 при суммарной концентрации 1 г/л, который объясняется синергетическим эффектом. Для защиты водоразбавляемых лакокрасочных материалов

используют соединения трибутилолова в комбинации с четвертичными аммониевыми основаниями, а также с эмульгирующими агентами неионногенного типа.

Многие из указанных неорганических и органических фунгицидов используют в составах необрастающих красок для судов и других подводных сооружений.

Много внимания уделяется получению и изучению полимерных биоцидов, которые характеризуются меньшими летучестью, растворимостью в воде, токсичностью для окружающей среды, в частности, полимерные биоциды на основе трифенилгидроксида олова, пентахлорфенола, сульфамидов и акрилатов. Разработана биоцидная композиция на основе полиорганосилоксанов, модифицированных боратами, для защиты строительных материалов от поражения грибами.

Положительные результаты по предотвращению биоповреждений получены при включении в композицию резины добавок, обладающих фунгицидным действием: дибутилдитиокарбамат свинца, меркаптобензотиазол и его цинковая соль, бензотиазолдисульфид, тетраметилтиурамдисульфид, эфиры дитиокарбаминовой кислоты, цинковая и никелевая соли салициланилида, метилнафтол и некоторые изометилловые производные тиафена. Присутствие в резине солей меди также защищает её от воздействия микроорганизмов. В качестве фунгицидов применяют диметилдитиокарбамат цинка и хлорирование резины, введение тетраметилтиурамдисульфида защищает резину от биоповреждения несколько слабее.

В качестве биоцидов для лакокрасочных покрытий общего назначения, предназначенных для наружного и внутреннего применения, могут применяться следующие соединения:

1) неорганические пигменты - оксид цинка, оксид меди (I), метаборат бария и др.;

2) органические фунгициды - 8-оксихинолят меди (придает лакокрасочным покрытиям окраску от желто-зеленой до коричневой, может применяться в пищевой промышленности из-за низкой токсичности), салициланилид, бромтан, п-нитрофенол, тетра- и пентахлорфенол, фталан (трихлор-метилтиофталимид) и др.;

3) металлоорганические фунгициды: оловоорганические (гексабутилдистанноксан, трибутилоловоакрилат), мышьякорганические (хлорфеноксарсин), ртутьорганические

(фенилмеркуролеат и др.), последние из-за высокой летучести и токсичности для человека имеют ограниченное применение.

Используются самодезинфицирующиеся краски для отделки помещений лечебных учреждений, в других общественных местах, т.е. там, где потенциально существует повышенная опасность возникновения и распространения инфекционных заболеваний. Бактерицидные и фунгицидные свойства таких красок, сохраняющиеся более двух лет, обеспечиваются введением в их состав в качестве биоцидного препарата 2, 3, 5, 6-тетрахлор-4-(метилсульфонил) пиридина.

Следует учесть, что биоциды надо испытывать на грибах, взятых с конкретных материалов, иначе будут выявлены не виновники разрушения, а их сапротрофные аналоги. Биоциды, эффективные против грибов, указанных в стандартах, могут быть не способны защищать материалы вследствие специфичности грибов, часто не входящих в состав гостированных видов. Вначале исследования надо испытывать биоциды на биоразрушение данного конкретного материала, затем отбирать наиболее эффективные биоциды и испытывать их для защиты самого материала от биоразрушения. При выборе биоцидов необходимо учитывать эффективность их против тех разрушителей, которые или начинали процесс, или преобладают в том комплексе, который изолируется из материала, подлежащего защите.

Контрольные вопросы

1. Что такое биологическое повреждение материала?
2. Какие существуют виды воздействия микроорганизмов на полимерные материалы?
3. Как структура полимерного материала влияет на его биостойкость?
4. Какова микробиологическая стойкость компонентов, входящих в состав полимерных материалов?
5. Какова микробиологическая стойкость полиэтилена, полистирола, поливинилхлорида, полиуретана?
6. Каковы микробиологические признаки поражения лакокрасочных покрытий?
7. Какие факторы влияют на биологическое повреждение лакокрасочных покрытий?
8. Назовите методы защиты материалов от воздействия микроорганизмов.
9. Каков механизм действия фунгицидов на микроскопические грибы?
10. Каков механизм действия высокомолекулярных биоцидов?

Литература

1. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / под ред. Г.Е. Заикова. – Изд-во: Научные основы технологии, 2008. – 422 с.
2. Сахно, О. Н. Биологическая устойчивость полимерных материалов / О.Н. Сахно, О.Г. Селиванов, В.Ю. Чухланов, под общ. ред. Т.А. Трифионовой; Владимир: Владим. гос. ун-т. им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, 2014. – 64 с.
3. ГОСТ 9.102-91 ЕСЗКС. Воздействие биологических факторов на технические объекты. Термины и определения.
4. Емцев, В. Т. Микробиология: учебник для вузов / В.Т. Емцев, Е.Н. Мишустин. – М.: Дрофа, 2005. – 445 с.
5. Легонькова, О. А. Тысяча и один полимер от биостойких до биоразлагаемых / О.А. Легонькова, Л.А. Сухарева. - М.: РадиоСофт, 2004. – 272 с.
6. Пехташева, Е.А. Биоповреждения и защита непродовольственных товаров: учебник для бакалавров / Е. А. Пехташева. – 2-е изд. – М.: Дашков и Ко, 2012. – 332 с.
7. Деструкция микромицетами композиционных материалов на основе природных и синтетических полимеров. Смирнов В.Ф. [и др.] // Поволжский экологический журнал. – 2011. — №4. – С. 537-541.
8. Исследование биологической стойкости эпоксидных покрытий. Богатова С.Н. [и др.] / Лакокрасочные материалы и их применение – 2011. – № 3. – С. 42-45.
9. ГОСТ 9.049-91 ЕСЗКС. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов.
10. ГОСТ 9.050-86 ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Методы лабораторных испытаний на устойчивость к воздействию плесневых грибов.
11. Санитарно-гигиеническая оценка полимерных и полимерсодержащих строительных материалов и конструкций, предназначенных для применения в строительстве жилых, общественных и промышленных зданий. Методические указания. МУ 2.1.2.1829-04. Минздрав России.
12. СП 28.13330.2012. Свод правил. Защита строительных конструкций от коррозии.
13. Гейвандов Э.А. Экология: словарь-справочник: в 2 т. – М.: Культура и традиции, 2002. – 384 с.

8 МЕТОДЫ ВВЕДЕНИЯ СТАБИЛИЗАТОРОВ

Количество стабилизатора, вводимое в полимеры для достижения необходимой стабильности, обычно составляет 0,05-0,5%. В специальных случаях для получения изделий, работающих в сложных условиях, количество стабилизатора может возрастать до 1-2%. Введение большего количества нецелесообразно из-за увеличения стоимости полимерного изделия.

Степень стабилизации полимеров зависит от типа полимера, способа полимеризации, условий переработки. Например, полистирол и сополимеры стирола с акрилонитрилом, альфа-метилстиролом или метилметакрилатом перерабатываются и применяются практически без введения стабилизаторов. При необходимости небольшое количество стабилизатора вводится на стадии смешения перед экструзией материала. Соплимеры стирола с полибутадиеном отличаются малой стабильностью и в зависимости от температуры получения и количества эластомера требуют введения антиоксиданта уже на стадии синтеза и дополнительного введения перед переработкой.

Введение стабилизаторов в полимеризующуюся систему. Этот метод получил распространение при организации производства получения ударопрочного полистирола блочным методом с неполным превращением мономера. Особенностью этого процесса является наличие высокотемпературных стадий (240-260°C). В этих условиях введение стабилизатора на ранней стадии синтеза крайне необходимо.

При введении стабилизатора в процессе полимеризации достигаются равномерное распределению стабилизатора в полимере. Это способствует повышению эффективности действия стабилизатора.

Введение стабилизатора в форпродукт. Введение стабилизатора осуществляется в частично заполимеризованный продукт (форполимер). Это способ применяется в тех случаях, когда введение стабилизатора может затормозить реакцию полимеризации.

Введение стабилизатора после окончания полимеризации. Этот способ обеспечивает равномерное распределение стабилизатора в полимере, но может применяться только для жидких полимеризующихся систем (эмульсионная или суспензионная полимеризация). В этом случае стабилизатор добавляют перед сушкой во время коагуляции (со)полимера в виде эмульсии или суспензии. Высаживаясь на частицах полимера, стабилизатор равномерно распределяется в его массе.

Введение стабилизатора в порошковый полимер. Этот способ наиболее широко применяется для введения стабилизаторов. Порошковый или жидкий стабилизатор тщательно перемешивают с порошковым полимером в смесителе. Такой способ смешения не обеспечивает достаточно равномерного распределения стабилизатора. Дополнительная гомогенизация смеси осуществляется при последующем плавлении полимера во время грануляции. Распределение стабилизатора в полимере улучшается при использовании концентрата стабилизатора.

Введение стабилизатора в расплав полимера. Этот способ применяется в непрерывных производствах. Стабилизатор вводят непрерывно в расплав полимера непосредственно в экструдер. Более производительно введение в нестабилизированный расплав полимера концентрата стабилизатора (маточная смесь, системная добавка).

Введение стабилизатора через концентрат. Применение концентратов стабилизаторов позволило получать стабилизированный продукт, как в процессе производства полимера, так и в процессе его переработки в изделие.

В зависимости от требований потребителя к композиции, концентрат имеет различный состав. В его рецептуру может входить только термостабилизатор или термо- и светостабилизатор; в некоторых случаях концентрат может содержать наполнитель и краситель.

Концентраты можно получать в двух выпускных формах: в виде порошка и гранул.

Технология и аппаратное оформление получения порошкового концентрата просты. Полимер-носитель смешивают в смесителях любого типа с добавками. Для лучшего диспергирования в полимере полимер-носитель должен иметь более низкую вязкость, благодаря чему концентрат особенно легко гомогенизируется.

Процесс получения гранулированного концентрата требует затрат большого количества электроэнергии и дорогого оборудования. Однако концентрат в гранулах более равномерен по составу, легко транспортируется на дальние расстояния, более точно дозируется, может долго храниться без расслоения.

Работать с пылящими порошковыми добавками часто бывает нелегко. Некоторые добавки в распылённом виде в смеси с воздухом взрывоопасны, поэтому обращение с ними требует известных мер предосторожности. Другие продукты, например, стерически затрудненные амины, вызывают раздражение кожи и слизистой, а некоторые

фосфиты склонны к гидролизу и разлагаются на открытом воздухе при контакте с влагой. Все эти трудности ликвидируются при использовании гранулированных концентратов.

Приготовление гранулированного концентрата осуществляется следующим образом. Стабилизатор (или его смесь с наполнителями, красителями) перемешивают с гранулами или бисером полимера в скоростном или тихоходном смесителе. Время перемешивания в скоростном смесителе 5-10 мин, тихоходном 30-40 мин. Для лучшего налипания добавок на гранулы полимера добавляют небольшое количество (до 0,05%мас.) пластификатора. Для лучшей гомогенизации смесь полимера с добавками экструдируют в двухшнековом экструдере при 180-220°C с последующей грануляцией.

Введение стабилизатора в жидкой фазе. Этот способ введения стабилизатора прост по технологии и аппаратному оформлению, не требует больших энерго- и трудозатрат. Стабилизация осуществляется введением в полимер дисперсии стабилизаторов и пластификаторов или смеси пластификатора с жидким стабилизатором.

Контрольные вопросы

1. Назовите преимущества введения стабилизатора в процессе полимеризации?
2. В каких случаях введение стабилизатора осуществляется в частично заполимеризованный продукт?
3. В каких случаях может применяться способ введения стабилизатора после окончания полимеризации?
4. Назовите преимущества введения стабилизатора через концентрат.

Литература

1. Михайлин, Ю. А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. СПб: НОТ, 2011. – 416 с.

Приложение 1
ГОСТ 9.710-84 Единая система защиты от коррозии и старения
(ЕСЗКС). Старение полимерных материалов.
Термины и определения

1	2
1. Полимерный материал	Материал, состоящий из полимеров и добавок. Примечание. Добавки (наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, красители и т.п.) вводят в полимеры для придания им требуемых свойств и облегчения переработки
2. Старение полимерного материала	Совокупность физических и химических процессов, происходящих в полимерном материале и приводящих к необратимым изменениям свойств
3. Условия старения полимерного материала	Совокупность факторов, действующих на полимерный материал при производстве и применении
4. Внешние факторы старения полимерного материала	Факторы внешней среды, вызывающие старение полимерного материала
5. Внутренние факторы старения полимерного материала	Факторы, обусловленные структурой и составом полимерного материала, вызывающие и(или) влияющие на старение
6. Старение полимерного материала в искусственных условиях	Старение полимерного материала в условиях, создаваемых с целью моделирования и(или) ускорения старения
7. Характерный показатель старения полимерного материала	Показатель, характеризующий свойство полимерного материала, по изменению значения которого контролируют старение
8. Стойкость полимерного материала к старению	Свойство полимерного материала сохранять значение характерного показателя (или показателей) старения в пределах, установленных в нормативно-технической документации, при старении в заданных условиях

ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ СТАРЕНИИ ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА	
1	2
9. Деструкция полимерного материала	Процесс, протекающий в полимерном материале с разрывом химических связей в основной цепи макромолекулы и приводящий к уменьшению степени полимеризации и(или) числа поперечных химических связей
10. Деполимеризация	Отщепление молекул мономера от макромолекулы
11. Сшивание макромолекул Ндп. <i>Структурирование</i>	Образование поперечных химических связей между макромолекулами
12. Полимераналогичная реакция	Превращение группы атомов макромолекулы при сохранении исходной степени полимеризации
13. Сорбция полимерным материалом	Поглощение вещества полимерным материалом
14. Адсорбция полимерным материалом	Сорбция поверхностью полимерного материала
15. Абсорбция полимерным материалом	Сорбция объемом полимерного материала
16. Десорбция из полимерного материала	Удаление вещества из полимерного материала
17. Пластификация полимерного материала	Повышение эластичности и(или) пластичности полимерного материала в результате введения в него или возникновения в нем при старении низкомолекулярных веществ
18. Миграция добавок в полимерном материале	Диффузионное перемещение добавок в полимерном материале
19. Изменение надмолекулярной структуры полимерного материала	Перестройка физической структуры полимерного материала, характеризуемая различными видами взаимного упорядочения макромолекул

1	2
20. Кристаллизация полимерного материала	Фазовый переход 1-го рода, приводящий к пространственному упорядочению макромолекул полимерного материала и возникновению дальнего порядка
21. Полиморфное превращение полимерного материала	Фазовый переход 1-го рода одной кристаллической модификации макромолекул полимерного материала в другую
22. Аморфизация полимерного материала	Фазовый переход 1-го рода, приводящий к пространственному разупорядочению макромолекул полимерного материала и исчезновению дальнего порядка
23. Стеклование полимерного материала	Переход полимера из высокоэластичного и(или) вязкотекучего состояний в стеклообразное
24. Ориентация полимерного материала	Перестройка структурных элементов полимерного материала под воздействием направленного внешнего или внутреннего напряжения, приводящая к возникновению преимущественного расположения осей макромолекул и (или) частиц наполнителя вдоль направления действующих сил
ВИДЫ СТАРЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА	
25. Термическое старение полимерного материала <i>Ндп. Тепловое старение</i>	Старение полимерного материала при воздействии температуры
26. Световое старение полимерного материала	Старение полимерного материала при воздействии светового излучения ультрафиолетовой и(или) видимой частей спектра
27.Окислительное старение полимерного материала	Старение полимерного материала при воздействии кислорода

1	2
28. Озонное старение полимерного материала	Старение полимерного материала при воздействии озона
29. Радиационное старение полимерного материала	Старение полимерного материала при воздействии ионизирующих излучений
30. Химическое старение полимерного материала	Старение полимерного материала при воздействии химических агрессивных сред
31. Старение полимерного материала при воздействии биологических факторов	-
32. Электрическое старение полимерного материала	Старение полимерного материала при воздействии электрического поля
33. Ультразвуковое старение полимерного материала	Старение полимерного материала при воздействии ультразвукового излучения
34. Абляционное старение полимерного материала	Старение полимерного материала при воздействии потоков газа, жидкости, твердых частиц
35. Старение полимерного материала при воздействии механических факторов	-
36. Климатическое старение полимерного материала	Старение полимерного материала при воздействии климатических факторов в искусственных и природных условиях
37. Старение полимерного материала в космосе	-
38. Старение полимерного материала в воде	-
39. Старение полимерного материала во влажной среде	Старение полимерного материала при воздействии паров воды
40. Старение полимерного материала в живом организме	Старение полимерного материала в тканях и(или) органах животных или человека
41. Старение полимерного материала в почве	-
42. Старение полимерного материала в грунте	-

СТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА К СТАРЕНИЮ	
1	2
43. Стойкость полимерного материала к термическому старению	-
44. Стойкость полимерного материала к световому старению Светостойкость	-
45. Стойкость полимерного материала к окислительному старению	-
46. Стойкость полимерного материала к озонному старению Озоностойкость	-
47. Стойкость полимерного материала к радиационному старению	-
48. Стойкость полимерного материала к химическому старению Химическая стойкость	-
49. Стойкость полимерного материала к воздействию биологических факторов	-
50. Стойкость полимерного материала к электрическому старению	-
51. Стойкость полимерного материала к ультразвуковому старению	-
52. Стойкость полимерного материала к абляционному старению	-
53. Стойкость полимерного материала к старению при воздействии механических факторов	-
54. Стойкость полимерного материала к климатическому старению	-
55. Стойкость полимерного материала к старению в космосе	-
56. Стойкость полимерного материала к старению в живом организме	-
57. Стойкость полимерного материала к старению в воде	-

1	2
58. Стойкость полимерного материала к старению во влажной среде	-
59. Стойкость полимерного материала к старению в почве	-
60. Стойкость полимерного материала к старению в грунте	-
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СТАРЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА	
61. Прогноз старения полимерного материала	Научно обоснованное заключение о предполагаемом состоянии полимерного материала после заданной продолжительности старения в заданных условиях
62. Прогнозирование изменения показателя свойства полимерного материала	Определение изменения показателя свойства полимерного материала в заданных условиях после заданной продолжительности старения на основании предварительно проведенных испытаний
63. Скорость старения полимерного материала	Изменение значения показателя свойства полимерного материала при старении в единицу времени
64. Функция старения полимерного материала	Математическое описание старения полимерного материала на основании результата испытаний
65. Коэффициент старения полимерного материала	Относительное изменение значения показателя свойства полимерного материала, соответствующее заданной продолжительности старения
66. Модель старения полимерного материала	Предполагаемый механизм старения полимерного материала

ЗАЩИТА ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА ОТ СТАРЕНИЯ	
67. Защита полимерного материала от старения	Повышение стойкости полимерного материала к старению введением стабилизаторов, модификацией или нанесением защитного покрытия
68. Модификация полимерного материала	Повышение стойкости полимерного материала к старению изменением физической структуры и(или) химического строения полимера
69. Стабилизатор полимерного материала Стабилизатор	Вещество, повышающее стойкость полимерного материала к старению при введении его в материал
70. Эффективность стабилизатора полимерного материала	Количественная характеристика способности стабилизатора повышать стойкость полимерного материала к старению
71. Критическая концентрация стабилизатора полимерного материала	Концентрация стабилизатора в полимерном материале, ниже которой резко ослабевает его стабилизирующее действие
72. Дезактиватор металлов в полимерном материале	Стабилизатор, подавляющий действие примесей металлов или их соединений в полимерном материале
73. Синергизм при стабилизации полимерного материала	Совместное стабилизирующее действие смеси добавок, эффективность которого больше или равна эффективности наиболее активного компонента смеси, взятого в концентрации, равной суммарной концентрации смеси
74. Антагонизм при стабилизации полимерного материала	Ослабление или потеря защитного действия, присущего данному стабилизатору, в результате введения в состав полимерного материала одной или нескольких добавок
75. Термостабилизатор полимерного материала	Стабилизатор, повышающий стойкость полимерного материала к термическому старению
76. Акцептор свободных радикалов в полимерном материале	Стабилизатор, образующий со свободными радикалами стабильные продукты, комплексы или малоактивные радикалы

77. Акцептор продуктов старения полимерного материала	Стабилизатор, дезактивирующий каталитически действующие продукты старения
78. Светостабилизатор полимерного материала	Стабилизатор, повышающий стойкость полимерного материала к световому старению
79. Антиоксидант полимерного материала	Стабилизатор, повышающий стойкость полимерного материала к окислительному старению
80. Антиозонант полимерного материала	Стабилизатор, повышающий стойкость полимерного материала к озонному старению
81. Антирад для защиты полимерного материала	Стабилизатор, повышающий стойкость полимерного материала к радиационному старению
82. Структурообразователь полимерного материала	Вещество, регулирующее физическую структуру полимерного материала
82. Противоутомитель полимерного материала	Стабилизатор, повышающий стойкость полимерного материала к многократным механическим воздействиям

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ ТЕРМИНОВ

Абсорбция полимерным материалом	15
Адсорбция полимерным материалом	14
Акцептор продуктов старения полимерного материала	77
Акцептор свободных радикалов в полимерном материале	76
Аморфизация полимерного материала	22
Антагонизм при стабилизации полимерного материала	74
Антиозонант полимерного материала	80
Антиоксидант полимерного материала	79
Антирад для защиты полимерного материала	81
Дезактиватор металлов в полимерном материале	72
Деполимеризация	10
Десорбция из полимерного материала	16
Деструкция полимерного материала	9
Изменение надмолекулярной структуры полимерного материала	19
Концентрация стабилизатора полимерного материала критическая	71
Кристаллизация полимерного материала	20

Коэффициент старения полимерного материала	65
Материал полимерный	1
Миграция добавок в полимерном материале	18
Модель старения полимерного материала	66
Модификация полимерного материала	68
Озоностойкость	46
Ориентация полимерного материала	24
Пластификация полимерного материала	17
Показатель старения полимерного материала характерный	7
Превращение полимерного материала полиморфное	21
Прогноз старения полимерного материала	61
Прогнозирование изменения показателя свойства полимерного материала	62
Противоутомитель полимерного материала	83
Реакция полимераналогичная	12
Светостойкость	44
Светостабилизатор полимерного материала	78
Синергизм при стабилизации полимерного материала	73
Скорость старения полимерного материала	63
Сорбция полимерным материалом	13
Стабилизатор полимерного материала	69
Стабилизатор	69
Защита полимерного материала от старения	67
Старение полимерного материала	2
Старение полимерного материала при воздействии биологических факторов	31
Старение полимерного материала во влажной среде	39
Старение полимерного материала в воде	38
Старение полимерного материала в грунте	42
Старение полимерного материала в живом организме	40
Старение полимерного материала в космосе	37
Старение полимерного материала в искусственных условиях	6
Старение полимерного материала в почве	41
Старение полимерного материала климатическое	36
Старение полимерного материала озонное	28
Старение полимерного материала окислительное	27
Старение полимерного материала при воздействии механических факторов	35
Старение полимерного материала абляционное	34
Старение полимерного материала радиационное	29
Старение полимерного материала световое	26
<i>Старение тепловое</i>	25
Старение полимерного материала термическое	25

Старение полимерного материала ультразвуковое	33
Старение полимерного материала химическое	30
Старение полимерного материала электрическое	32
Стеклование полимерного материала	23
Стойкость полимерного материала к абляционному старению	52
Стойкость полимерного материала к воздействию биологических факторов	49
Стойкость полимерного материала к климатическому старению	54
Стойкость полимерного материала к старению при воздействии механических факторов	53
Стойкость полимерного материала к окислительному старению	45
Стойкость полимерного материала к озонному старению	46
Стойкость полимерного материала к радиационному старению	47
Стойкость полимерного материала к световому старению	44
Стойкость полимерного материала к старению	8
Стойкость полимерного материала к старению в воде	57
Стойкость полимерного материала к старению во влажной среде	58
Стойкость полимерного материала к старению в грунте	60
Стойкость полимерного материала к старению в живом организме	56
Стойкость полимерного материала к старению в космосе	55
Стойкость полимерного материала к старению в почве	59
Стойкость полимерного материала к термическому старению	43
Стойкость полимерного материала к ультразвуковому старению	51
Стойкость полимерного материала к химическому старению	48
Стойкость химическая	48
Стойкость полимерного материала к электрическому старению	50
<i>Структурирование</i>	11
Структурообразователь полимерного материала	82
Сшивание макромолекул	11
Термостабилизатор полимерного материала	75
Условия старения полимерного материала	3
Факторы старения полимерного материала внешние	4
Факторы старения полимерного материала внутренние	5
Функция старения полимерного материала	64
Эффективность стабилизатора полимерного материала	70

Термины и определения общих понятий, применяемых в смежных областях науки и техники (Справочно).

Термин	Определение
1. Дальний порядок	Упорядоченность в расположении структурных частиц вещества (атомов, молекул, ионов), повторяющаяся на неограниченно большом расстоянии
2. Внутреннее напряжение в полимерном материале	Механическое напряжение, возникающее в материале вследствие протекания релаксационных или других процессов
3. Высокоэластическое состояние	Физическое состояние полимерного материала, характеризующееся развитием больших обратимых деформаций под воздействием внешних напряжений
4. Степень полимеризации	Среднее число звеньев мономера, приходящееся на одну молекулу полимера
5. Фазовый переход первого рода	Переход вещества из одной фазы в другую, при котором скачком изменяются его термодинамические характеристики
6. Физическая структура полимерного материала	Взаимное расположение структурных элементов полимерного материала в пространстве, их внутреннее строение и характер взаимодействия между ними
7. Свободный радикал	Активная частица, обладающая свободной валентностью

Приложение 2

Методы испытаний, определение свойств полимеров

№	Защита полимеров и резины от коррозии и старения. Методы испытаний	Код ОКС	Номер стандарта
1	2	3	4
1	Есзкс. изделия резиновые технические для районов с тропическим климатом. общие требования (с изменениями п 2-6)	19.040	ГОСТ 15152-69
2	Есзкс. материалы полимерные для изделий, работающих в условиях радиационного старения. общие требования к выбору	83.020	ГОСТ 9.711-85
3	Есзкс. материалы полимерные и их компоненты. методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов	83.020	ГОСТ 9.049-91
4	Есзкс. материалы полимерные, древесина, ткани, бумаги, картон. метод лабораторных испытаний на устойчивость к повреждению грызунами (с изменением 1)	83.020	ГОСТ 9.057-75
5	Есзкс. материалы полимерные, древесина, ткани, бумаги, картон. методы испытаний на устойчивость к повреждению термитами	83.020	ГОСТ 9.058-75
6	Есзкс. материалы полимерные. метод определения защитной эффективности антиоксидантов	83.020	ГОСТ 9.718-93
7	Есзкс. материалы полимерные. метод определения массовой доли химически и физически связанной воды	83.020	ГОСТ 9.717-91
8	Есзкс. материалы полимерные. методы испытаний на старение при воздействии влажного тепла, водяного и соляного тумана	83.020	ГОСТ 9.719-94
9	Есзкс. материалы полимерные. методы испытаний на стойкость к воздействию температуры	83.020	ГОСТ 9.715-86

1	2	3	4
10	Есзкс. материалы полимерные. методы испытаний на стойкость к радиационному старению (с изменениями п 1, 2)	83.020	ГОСТ 9.706-81*
11	Есзкс. материалы полимерные. методы определения изменения содержания пластификатора при старении	83.020	ГОСТ 9.716-91
12	Есзкс. материалы полимерные. методы ускоренных испытаний на климатическое старение	83.020	ГОСТ 9.707-81
13	Есзкс. материалы полимерные. методы ускоренных испытаний на коррозионную агрессивность (с изменением п 1)	83.020	ГОСТ 9.902-81
14	Есзкс. пластмассы. методы испытаний на старение при воздействии естественных и искусственных климатических факторов	19.040	ГОСТ 9.708-83
15	Есзкс. резины для изделий, работающих в жидких агрессивных средах. технические требования (с изменениями п 1, 2)	83.060	ГОСТ 9.071-76
16	Есзкс. резины для изделий, работающих в условиях термического и светозонного старения. технические требования (с изменениями п 1, 2)	83.060	ГОСТ 9.067-76
17	Есзкс. резины пористые. метод ускоренных испытаний на стойкость к термическому старению (с изменением п 1)	83.060	ГОСТ 9.709-83
18	Есзкс. резины. метод испытаний на стойкость к воздействию жидких агрессивных сред при постоянном растягивающем напряжении (с изменениями п 1, 2)	83.060	ГОСТ 9.065-76
19	Есзкс. резины. метод испытаний на стойкость к радиационному старению (с изменениями п 1, 2)	83.060	ГОСТ 9.701-79
20	Есзкс. резины. метод испытаний на стойкость к старению при воздействии естественных климатических факторов (с изменениями п 1, 2, 3)	83.060	ГОСТ 9.066-76 (СТ СЭВ 984-89)

1	2	3	4
21	Есзкс. резины. метод прогнозирования изменения свойств при термическом старении	83.060	ГОСТ 9.713-86
22	Есзкс. резины. методы испытаний на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред (с изменениями п 1-4)	83.060	ГОСТ 9.030-74
23	Есзкс. резины. методы испытаний на стойкость к воздействию жидких агрессивных сред при статической деформации сжатия (с изменениями п 1, 2)	83.060	ГОСТ 9.070-76
24	Есзкс. резины. методы испытаний на стойкость к старению при статической деформации сжатия (с изменением п 1)	83.060	ГОСТ 9.029-74 (СТ СЭВ 1217-78)
25	Есзкс. резины. методы испытаний на стойкость к термическому старению (с изменениями п 1-5)	83.060	ГОСТ 9.024-74 (СТ СЭВ 2049-79, СТ СЭВ 2048-79)
26	Есзкс. резины. методы определения работоспособности уплотнительных деталей неподвижных соединений при радиационно-термическом и термическом старении (с изменениями п 1, 2)	83.060	ГОСТ 9.704-80
27	Есзкс. резины. методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию жидких агрессивных сред при вращательном движении в режиме трения (с изменениями п 1, 2, 3)	83.060	ГОСТ 9.061-75
28	Есзкс. резины. методы ускоренных испытаний на стойкость к озонному и термосветозонному старению (с изменениями п 1-4)	83.060	ГОСТ 9.026-74
29	Есзкс. старение полимерных материалов. термины и определения	01.040.25	ГОСТ 9.710-84

Российские ученые, внесшие вклад в развитие вопросов стабилизации полимеров и полимерных материалов

Арбузов Александр Ерминингельдович (30.08 (11.09) 1877 г., село Арбузов-Баран Спасского уезда Казанской губернии – 21.01 1968 г., г. Казань) – основатель отечественной научной школы химии форфорорганических соединений.



1885–1886 г.г. – Арбузов-Баранская трёхклассная школа (закончил досрочно благодаря домашнему образованию).

1886–1896 г.г. – Первая Казанская Гимназия.

1896–1900 г.г. – Императорский Казанский университет.

После окончания университета А.Е. Арбузов поступил в Петровско-Разумовский сельскохозяйственный институт в Москве. Выпускников Казанского университета принимали сразу на третий курс. Отучившись в институте год, вернулся в Казань. По ходатайству начальника лаборатории Зайцева, А.Е. Арбузова оставили при университете для подготовки к профессорскому званию. Из-за материальных затруднений Арбузов отправился в Польшу, где стал ассистентом на кафедре органической химии и сельскохозяйственного химического анализа в Ново-Александрийском сельскохозяйственном институте.

В 1902 г. А. Арбузов вернулся работать в Казанский университет, где должен был получить степень магистра, защитив диссертацию. Арбузов выбрал темой для диссертации органические соединения фосфора³³. В 1903 г. появилась первая статья по заявленной теме в Журнале Русского физико-химического общества «О соединениях полугалоидных солей меди с эфирами фосфористой кислоты». Реакция превращения средних эфиров фосфористой кислоты в эфиры алкилфосфиновых кислот стала известна как реакция Арбузовской перегруппировки³⁴. В 1905 г. вышла из печати работа химика, где были собраны все результаты по диссертационной теме «О строении фосфо-

³³ Одни химики считали фосфористую кислоту трёхосновной с симметрическим расположением гидроксильных групп у атома Р(III), а другие – двухосновной с двумя гидроксильными группами у атома Р(V). Арбузов решил найти решение в области органических производных фосфористой кислоты, прежде всего, в виде её эфиров.

³⁴ Впоследствии Арбузов расширил реакцию, применив в ней вместо галоидных алкилов эфиры галоидкарбоновых кислот, и получил новый класс фосфорорганических соединений – фосфонкарбоновые кислоты и их эфиры. Совместно с учениками Г.Х. Камаем, А.И. Разумовым разработана методика получения и изучены свойства фенилфосфинистых и фенилфосфиновых кислот, а также осуществлен ряд синтезов соответствующих замещенных фосфонуксусных эфиров. В 1914 г. опубликована работа, выполненная совместно с А.А. Дувдышым, „О действии галоидзамещенных эфи-

ристой кислоты и её производных». Защита состоялась в том же году. В 1906 г. за эту работу Арбузов был удостоен премии имени Зинина-Воскресенского.

В 1910 г. Арбузов снова побывал за границей (у Адольфа фон Байера). В августе 1911 г. он возвращается в Казанский университет, где становится заведующим кафедрой (с условием, что в течение трёх лет защитит докторскую диссертацию). В 1915 г. А.Е. Арбузов защищает диссертацию «О явлениях катализа в области превращений некоторых соединений фосфора. Экспериментальное исследование».

Во время Первой мировой войны Арбузов наладил сотрудничество с химическим заводом братьев Крестовниковых, где руководил фенолосалициловым производством.

После победы Октябрьской революции А.Е. Арбузов продолжает свою преподавательскую деятельность.

В октябре 1929 г. А.Е. Арбузов стал директором научно-исследовательского института им. А.М. Бутлерова при Казанском университете, который он возглавлял более тридцати лет.

Ученый развивает идею создания в Казани крупного вуза химикотехнологического профиля. В 1930 г. был организован Казанский химикотехнологический институт, где А.Е. Арбузов стал заведовать кафедрой органической химии.

В 1941 г., в первые же дни войны, А.Е. Арбузов перестраивает на военный лад всю деятельность возглавляемых им коллективов. Ученые и педагоги были ориентированы на срочный выпуск инженеров для оборонных заводов, на переподготовку кадров, на проведение срочных исследований для нужд фронта. В его лаборатории выполняются срочные заказы Государственного оптического института, Отделения химических наук АН СССР и др. организаций. Химики помогали наладить выпуск материалов для аэрофотосъемок, веществ, необходимых для производства оптических приборов, боеприпасов. За эти работы в 1943 г. А.Е. Арбузов был удостоен Государственной премии СССР, денежную сумму которой он передал в фонд обороны.

Открытием ряда новых, до сих пор неизвестных классов фосфорорганических соединений, ознаменовались исследования А.Е. Арбузова в области изучения строения хлорангидрида Бойда³⁵.

ров жирных кислот на эфиры фосфористой кислоты". В результате описанных в этой работе опытов были впервые синтезированы эфиры фосфонуксусной, β -фосфонпропионовой и α -фосфонмасляной кислот.

³⁵ Аналоги хлорангидрида Бойда с различными триарилметильными радикалами были получены и изучены А.Е. Арбузовым совместно с К.В. Никоноровым. На основании своих опытов А.Е. Арбузов пришел к выводу, что хлорангидрид Бойда и все другие аналогичные соединения являются производными не трехвалентного, а пятиявалентно-

В марте 1932 г. А. Е. Арбузов был избран членом-корреспондентом АН СССР по отделению математических и естественных наук. В мае 1942 г. А.Е. Арбузов был избран действительным членом Академии наук СССР. Позже академик Арбузов возглавил ИОХАН, созданный в 1959 г. в Казани.

Многие его ученики в дальнейшем сами возглавили работы ряда научных направлений. Это – член-корреспондент АН Белоруссии П.С. Пищимука, академик РАН Б.А. Арбузов, член-корреспондент РАН А.Н. Пудовик, С.Р. Рафиков, Б.М. Михайлов, профессора А.И. Разумов, Г.Х. Камай. Общее число научных работ А. Е. Арбузова – более 200.

Некоторые публикации

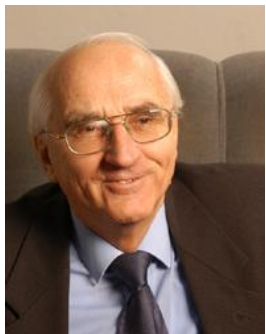
1. Арбузов, А. Е. О строении фосфористой кислоты и ее производных. Гл. 1, 2 / А.Е. Арбузов // ЖРФХО. Часть химическая. Отд. первый. – 1906. – Т. 38. – Вып. 2. – С. 161–228.
2. Арбузов, А. Е. Краткий очерк развития органической химии в России / А.Е. Арбузов. – М.: Изд-во АН СССР, 1948. – 223 с.
3. Арбузов, А. Е. Избранные труды по химии фосфорорганических соединений. – М.: Наука, 1976. – 559 с.
4. Арбузов, А. Е. О свободных радикалах / А.Е. Арбузов // Успехи химии. – 1932. – Т.1. – В.2–3.

Источники

1. Академик Александр Ерминингельдович Арбузов: Мировоззрение, наука, жизнь / Сост. и лит. запись А.С. Лозового. – 2-е изд., доп. и перераб. – Казань: Татар. кн. издательство, 1985. – 240 с.
2. Гречкин, Н. П. Александр Ерминингельдович Арбузов, 1877–1968 / Н.П. Гречкин, В.И. Кузнецов. – М.: Наука, 1977. – 229 с.
3. Пудовик, А. Н. Реакция Арбузова и ее развитие в работах Казанской школы химиков / А.Н. Пудовик, Т.Х. Газизов // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1977. – Вып. 9. – С. 1945-1964.
4. Лозовой, А. С. Реакция Арбузова / А.С. Лозовой, В.В. Москва. – М.: Знание, 1987. – 32 с.
5. Москва, В. В. Реакция Арбузова. Александр Ерминингельдович Арбузов / В.В. Москва. – М.: Наука, 1989. – С. 54-72.
6. Камай, Г.Х. Академик А.Е. Арбузов / Г.Х. Камай. – Казань: Татгосиздат, 1952. – 31 с.

го фосфора. Позднее этот вывод был окончательно подтвержден Хаттом, учеником Бойда. Изучаются реакции взаимодействия треххлористого фосфора с двухатомными о-фенолами (с Ф.Г. Валитовой), в результате которых были получены и изучены пирокатахиновые эфиры фосфористой кислоты и ряд других подобных исследований.

Бучаченко Анатолий Леонидович (род. 7.09 1935 г., Няндомы, Архангельская область) – специалист в области физической химии, химической физики, профессор, академик РАН, доктор химических наук.



В 1958 г. окончил Горьковский (ныне – Нижегородский) университет. Кандидатскую и докторскую диссертации защитил в Институте химической физики им. Н.Н. Семенова (г. Москва), в котором он прошел должности от младшего научного сотрудника до заведующего лабораторией (1958–1994 гг.), заместителя директора и директора института (1994–1996 гг.), зав. отделом динамики химических и биологических процессов и зав. лабораторией спиновой химии (1996–2002) Института химической физики РАН. Советник РАН; заведующий кафедрой химической кинетики химфака МГУ с 1989 по 2013 г.

Важнейшие работы ученого посвящены теории строения, химической кинетике, радиоспектроскопии и химической физике. Он является одним из создателей новой области науки – физики и химии магнитно-спиновых явлений, в 1976 году открыл (совместно с Ю.Н. Молиным, Р.З. Сагдеевыми др.) новое явление фундаментальной важности – магнитный изотопный эффект – зависимость скорости радикальных реакций от магнитного момента и спина ядер реагирующих радикалов, сформулировал новый принцип разделения изотопов, предсказал важные следствия этого эффекта для геологии, геохимии, космохимии (1970–1980 гг.). Он обнаружил микроволновое излучение при протекании химической реакции (химический мазер, 1978 г.) и сформулировал принципы радиофизики.

Бучаченко внес вклад в разработку химии магнитно-спиновых эффектов – химической поляризации ядер и влияния внешнего магнитного поля на реакции, в создание «магнитных» принципов управления химическими процессами и «магнитных» методов диагностики механизмов химических реакций. Им была разработана ЯМР-спектроскопия парамагнетиков, установлена динамика и энергетика комплексов, их электронная структура, реакционная способность и пространственная организация партнеров в комплексах. Ученый решил ряд проблем теории радикальных реакций: установил влияние спиновой и зарядовой плотности в радикалах на их реакционную способность; зависимость типа реакции и реакционной способности от природы электронно-возбужденного состояния радикалов; влияние сольватации радикалов на механизмы и кинетику реакций. Он выявил спиновую селективность различных типов химических реакций, разработал (совместно с Н.М. Эмануэлем) химическую физику молекулярного разрушения и стабилизации поли-

меров, сформулировал принципы и практические способы обеспечения их долговременной стабильности.

Основатель и руководитель научной школы по физике и химии спин-селективных процессов. Член-корреспондент с 1987 г., академик с 1992 г. Подготовил несколько десятков докторов и кандидатов наук. Опубликовал более 300 научных статей и 10 монографий.

Некоторые публикации

1. Buchachenko, A.L. Chemical Generation and Reception of Radio- and Microwaves / A.L. Buchachenko, E.L. Frankevich. – N.Y.: VCH Publishers, 1994. – 196 p.

2. Emanuel, N. Chemical Physics of Aging and Stabilization of Polymers / N. Emanuel, A. Buchachenko. – Netherlands: VNU Science Press, 1987. – 339 p.

3. Tarasov V. Magnetic Isotope Effect / V. Tarasov, A. Buchachenko // Nature. – 1990. – V. 345. – P. 25.

4. Buchachenko, A. Magnetic and Spin Effects in Photoreduction of Uranyl Salts / A. Buchachenko, I. Khudyakov // Acc. Chem. Res. – 1991. – V.24. – P. 177.

5. Step, E. The Cage Effect in the Photolysis of Deoxybenzoin: Can Triplet Radical Pair Undergo Geminate Recombination? / E. Step, A. Buchachenko, N. Turro // J. Org. Chem. – 1992. – V. 57. – P. 70-18.

6. Tarasov, V. Examination of the Exchange Interaction through Micelle Size. 2. Isotope Separation / V. Tarasov, N. Ghatlia, N. Avdievich, I. Shkrob, A. Buchachenko, N. Turro // J. Am. Chem. Soc. – 1994. – V. 116. – P. 2281.

7. Step, E. An "Antiscavenging" Effect / E. Step, A. Buchachenko, N. Turro // J. Amer. Chem. Soc. – 1994. – V. 116. – P. 5462.

8. Buchachenko, A. Magnetic and Classical Oxygen Isotope Effects in Chain Oxidation Processes: a Quantitative Study / A. Buchachenko, L.Yasina // J. Phys. Chem. – 1995. – V. 99. – P. 4964.

9. Бучаченко, А. Л. Химия на рубеже веков: свершения и прогнозы / А.Л. Бучаченко // Успехи химии. – 1999. – Т. 68. – С. 99.

10. Бучаченко, А. Л. Новые горизонты химии: одиночные молекулы / А.Л. Бучаченко // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – С. 1.

Источники

1. Химический факультете МГУ. Бучаченко Анатолий Леонидович [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.chem.msu.ru/rus/people/buchach.html>, свободный.

2. Российская Академия Наук. Академику Бучаченко Анатолию Леонидовичу - 75 лет! [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ras.ru/news/shownews.aspx?id=63732dc5-6e32-4a1a-9ccb-20687b14d331>, свободный.

Денисов Евгений Тимофеевич (род. 19.07 1930 г., г. Калуга) – специалист в области исследования механизма обрыва цепей в окисляющихся системах.

В 1953 г. окончил химический факультет Московского государственного университета (кафедру химической кинетики) по специальности физическая химия. С 1953 по 1956 гг. был аспирантом МГУ (научный руководитель Н.М. Эмануэль),



В 1957 году на Ученом Совете химфака МГУ защитил кандидатскую диссертацию. С 1956 г. работал младшим и старшим научным сотрудником Института химической физики Российской Академии Наук в Черноголовке. Вскоре он стал руководителем группы, выросшей в дальнейшем в лабораторию в составе отдела химико-биологических исследований (зав. отделом академик Н.М. Эмануэль).

Молодой научный коллектив приступил к изучению радикальных реакций жидкофазного окисления, что привело к решению принципиальных вопросов механизма этого класса реакций, имеющих большое значение для химической технологии. В частности, учеными было показано, что зарождений цепей в окислении не всегда осуществляется по бимолекулярному механизму. Возможны реакции, в которых цепи зарождаются с участием одной молекулы кислорода и двух (!) молекул субстрата. Был раскрыт сложный механизм распада гидропероксидов – первичных продуктов окисления углеводов. Под научным руководством Е.Т. Денисова были получены многочисленные результаты, которые составляют фундаментальную основу теории и практики реакций жидкофазного окисления органических соединений, ингибирования радикальных процессов, окислительной деструкции и стабилизации полимеров. В 1963 г. совместно с В.В. Харитоновым был открыт циклический механизм обрыва цепей на антиоксидантах, который был обнаружен при окислении первичных и вторичных спиртов в присутствии ароматического амина. Доказаны уникальные свойства оксипероксидных и гидропероксидных радикалов, которые проявляют двойственную реакционную способность: они могут окислять молекулу ингибитора и восстанавливать его исходную структуру. Цикл исследований, проведенный Евгением Тимофеевичем вместе с коллегами и учениками, был представлен им в качестве докторской диссертации, которая была защищена на Ученом Совете химфака МГУ в 1964 г.

В 1969 г. по инициативе лауреата Нобелевской премии академика Н.Н. Семенова при химическом факультете Башкирского государственного университета (БГУ) была организована кафедра химической кинетики, заведующим которой был назначен Евгений Тимофеевич. Организация этого учебного подразделения, а также группы химической кинетики в Институте химии Башкирского филиала АН СССР (ИХБФАН), которой руководил ученик про-

фессора Денисова Е.Т. Комиссаров В. Д., оказало значительное влияние на развитие химической науки в Уфе и Башкирии. В Уфу из филиала Института химической физики были приглашены ученики профессора Денисова Е.Т.: Мартемьянов В.С., Дегтярева Т.Г., Герчиков А.Я.

При активной поддержке профессора Е.Т. Денисова в Уфе выросли доктора наук Шерешовец В.В., Сафиуллин Р.Л., Борисов И.М., Хурсан С.Л., Кабальнова Н.Н.

Под руководством профессора Денисова Е.Т. были защищены 46 кандидатских и 11 докторских диссертаций. Денисовым Е.Т. подготовлено и издано 13 монографий, 5 из которых переведены за рубежом, 6 учебников, 7 справочников, среди которых только один издан в России, остальные – за рубежом.

Некоторые публикации

1. Денисов, Е. Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров / Е.Т. Денисов. – Ленинград: Химия, 1990. – 286 с.

2. Денисов, Е. Т. Химическая кинетика: учебник для вузов по направлению и спец. «Химия» / Е.Т. Денисов, О.М. Саркисов, Г.И. Лихтенштейн. – М.: Химия, 2000. – 566 с.

3. Денисов, Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций: учебное пособие для химических спец. ун-тов / Е.Т. Денисов. – М. : Высш. шк., 1978. – 367 с.; Денисов, Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций: учебное пособие для химических спец. ун-тов / Е.Т. Денисов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 1988. – 391 с.

4. Денисов, Е. Т. Геометрия переходного состояния реакций радикального отрыва атома водорода / Е.Т. Денисов, А.Ф. Шестаков, Т.Г. Денисова // Усп. хим. – 2012. – Т. 81. - №12. – С. 1117–1132.

5. Денисов Е.Т. Согласованный молекулярный распад непредельных и кислородсодержащих соединений / Е.Т. Денисов, Т.С. Покидова // Усп. хим. – 2012. – Т. 81. – № 5. – С. 415–434.

6. Денисов, Е. Т. Реакции атомов и радикалов друг с другом в жидкой фазе / Е. Т. Денисов // Усп. хим. – 1970. – Т. 39. – № 1. – С. 62–93.

7. Денисов, Е. Т. Циклические механизмы обрыва цепей в реакциях окисления органических соединений / Е.Т. Денисов // Усп. хим. – 1996. – Т. 65. – № 6. – С. 547–563.

8. Денисов, Е.Т. Элементарные реакции ингибиторов окисления / Е.Т. Денисов // Усп. хим. – 1973. – Т. 42. - № 3. – С. 361–390.

9. Эмануэль, Н.М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Н.М. Эмануэль, Е.Т. Денисов, Э.К. Майзус. – М.: Наука, 1965. – 374 с.

Источники

1. Cyberleninka. Денисов Евгений Тимофеевич (К 80-летию со дня рождения) [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://cyberleninka.ru/article/n/denisov-evgeniy-timofeevich-k-80-letiyu-so-dnya-rozhdeniya>, свободный.

2. Math-Net.ru. Персоналии. Денисов Евгений Тимофеевич [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.mathnet.ru/rus/person74161>, свободный.

Журков Серафим Николаевич (3 (16).05.1905 г., дер. Трубетчино, Лебедянский уезд, Тамбовская губерния) – 13.09.1997 г.) – обосновал справедливость предположения,



что локальные дефекты являются причиной низкой практической прочности.

В 1929 г. окончил Воронежский университет. С 1930 г. работал в Ленинградском физико-техническом институте, с 1947 г. – профессор Ленинградского университета.

Совместно с П.П. Кобеко и А.П. Александровым заложил основы учения о физико-механических и релаксационных свойствах полимеров. В развитой им теории установил, что процесс разрушения является атомно-кинетическим процессом и прочность тела определяется не только силами межатомного сцепления, но и интенсивностью теплового движения. В результате возникло представление о кинетической природе прочности твердых тел. Получил данные об истинных локальных напряжениях на межатомных связях, о разрыве этих связей, об инициируемых такими разрывами вторичных молекулярно-деструктивных процессах, о возникновении зародышевых разрывов сплошности.

Развил теорию отвердения полимеров, предложил и экспериментально обосновал молекулярный механизм их стеклования. Исследуя механизм разрушения твердых тел, вывел формулу для температурно-силовой зависимости долговечности и радикально изменил представления о механизме разрушения. Создал школу в области физики прочности. Основные труды по природе прочности хрупких материалов и полимеров, закономерностям их разрушения, молекулярному механизму стеклования; разработал теорию пластификации полимеров.

Некоторые публикации

1. Журков, С.Н. Молекулярный механизм отвердевания полимеров / С.Н. Журков // Доклады Академии наук СССР. – 1944. – Т. 17. - № 7. – С. 493.

2. Журков, С.Н. Изучение макрорадикалов, образующихся при механическом разрушении полимеров / С.Н. Журков, Э.Е. Томашевский, В.А. Закревский // Физика твердого тела. – 1961. – Т.3. – С. 2841-2847.

3. Журков, С.Н. Температурная и временная зависимость прочности полимерных волокон / С.Н. Журков, С.А. Абасов // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 1961. – Т.3. – С. 441-449.

4. Журков, С.Н. Связь между механической прочностью и термической деструкцией полимеров / С.Н. Журков, С.А. Абасов // Высокомолекулярные соединения. – 1962. – Т. 4. - № 11. – С. 1703.

5. Журков, С.Н. Связь между температурно-временной зависимостью прочности и характером термической деструкции полимеров / С.Н. Журков, В.Р. Регель, Т.П. Санфирова / Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 1964. – Т.6. – С. 1092-1097.

6. Журков С.Н. Образование свободных радикалов при разрушении и деформировании полимеров, содержащих сульфидные связи / С.Н. Журков, В.А. Закревский, Э.Е. Томашевский // Физика твердого тела. – 1964. – Вып. 6. – С. 1912-1914.

7. Журков, С.Н. Изучение механизма разрушения полимеров методом ЭПР / С.Н. Журков // Доклады академии наук СССР. – 1964. – Т. 159. – № 2. – С. 303.

Источники

1. Академику С.Н. Журкову 80 лет// Вестник АН СССР. – 1985. – № 11. – С. 140.

2. Константинов Б.П. Серафим Николаевич Журков (К шестидесятилетию со дня рождения) // УФН. – 1965. – 87. С.367–372.

3. Константинов Б.П. Серафим Николаевич Журков (К шестидесятилетию со дня рождения) / Б.П. Константинов // Успехи физических наук. – 1965. – Том 87. – Вып. 2. – С.367-372.

4. Российская Академия наук. Журков Серафим Николаевич [электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.ras.ru/win/db/show_per.asp?P=.id-50473.ln-ru.dl-pr-inf.uk-11, свободный.

5. Википедия. Журков Серафим Николаевич [электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org>, свободный.

Заиков Геннадий Ефремович (7.01. 1935 г., г. Омск). Доктор химических наук, профессор, заведующий отделом биологической и химической физики полимеров, Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН.



Научные интересы: химическая кинетика, старение и стабилизация полимеров (термораспад, окисление, озонолиз, фото- и радиационное разрушение, гидролиз, биодеструкция, механодиструкция), прогнозирование сроков эксплуатации, горение полимеров, кинетические закономерности в химии. Открыл фундаментальные особенности жидкофазного и газофазного окисления органических соединений. Установил на количественном уровне роль среды в радикально-цепных реакциях окисления. Разработал теорию гидролитической деструкции гетерогенных полимеров. Внес суще-

ственный вклад в теорию и практику окисления, озонолиза и горения органических соединений, а также в проблему влияния механических напряжений на реакционную способность полимеров и низкомолекулярных аналогов.

В 1952 г. Геннадий Ефремович окончил школу в Омске и поступил на химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, который окончил в декабре 1957 г. Его дипломная работа была посвящена проблеме разделения изотопов Li^6 и Li^7 .

В феврале 1958 г. Геннадий Ефремович был принят на работу в Институт химической физики (г. Москва) в лабораторию профессора Н.М. Эмануэля. Кандидатскую диссертацию «Сравнение процессов окисления бутана в жидкой и газовой фазах» защитил 4 января 1964 г. Докторскую диссертацию на тему «Роль среды в радикально-цепных процессах окисления» защитил 16 апреля 1968 г. В 1970 г. получил звание профессора химии.

С 1966 г. начал работать в области деструкции и стабилизации полимеров, а затем занялся горением полимеров и снижением их горючести. После смерти Н. М. Эмануэля Геннадий Ефремович возглавил направление, связанное с проблемами старения полимеров. После разделения ИХФ в 1996 г. на 4 института Заиков работает в ИБХФ РАН.

С 1989 г. по совместительству работает в МИТХТ: разработал учебный курс «Деструкция и стабилизация полимеров», специальный лабораторный практикум по физико-химическим методам анализа полимеров на базе ИХФ РАН.

Подготовил 25 кандидатов наук. Автор и соавтор более 900 научных работ, в том числе 54 монографий (из них 23 изданы в США, Англии, Германии и Голландии) и около 4 000 оригинальных статей (из них 2 500 на русском и 1 500 на английском).

Некоторые публикации

1. Михеев, Ю.А. Гетерофазные механизмы автоокисления полимеров. Новые горизонты / Ю.А. Михеев, Г.Е. Заиков // Успехи химии. – 2000. – Т. 63. – № 3. – С. 249–282.
2. Михеев, Ю.А. Особенности протекания гетерофазных цепных реакций макромолекул с участием антиоксидантов в некристаллической полимерной матрице Ю.А. Михеев, Л.Н. Гусева, Г.Е. Заиков // Успехи химии. – 1997. – Т. 66. – № 1. – С. 3–30.
3. Гумаргалиева, К.З. Макрокинетические аспекты биосовместимости и биodeградируемости полимеров / К.З. Гумаргалиева, Г.Е. Заиков, Ю.В. Моисеев // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – № 10. – С. 905–921.
4. Рубан, Л.В. Влияние добавок металлов и их производных на термораспад полимеров / Л.В. Рубан, Г.Е. Заиков // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – № 4. – С. 373–382.
5. Заиков, Г.Е. Новые аспекты проблемы старения и стабилизации полимеров / Г.Е. Заиков, А.Я. Полищук // Успехи химии. – 1993. – Т. 62. – № 6. – С. 644–664.
6. Заиков, Г.Е. Старение и стабилизация полимеров / Г.Е. Заиков // Успехи химии. – 1991. – Т. 60. – № 10. – С. 2220–22249.
7. Иванова, С.Р. Каталитическая деструкция полиолефинов. Перспективный метод регенерации мономеров / С.Р. Иванова, Э.Ф. Гумерова, А.А. Берлин, К.С. Минскер, Г.Е. Заиков // Успехи химии. – 1991. – Т. 60. – № 2. – С. 430–447.
8. Моисеев, Ю.В. Химическая деструкция полимеров в агрессивных жидких средах / Ю.В. Моисеев, В.С. Маркин, Г.Е. Заиков // Успехи химии. – 1976. – Т. 45. – № 3. – С. 510–547.
9. Разумовский, С.Д. Кинетика и механизм реакции озона с двойными связями / С.Д. Разумовский, Г.Е. Заиков // Успехи химии. – 1980. – Т. 49. – № 12. – С. 2344–2376.
10. Заиков, Г.Е. Кинетическое изучение деструкции и стабилизации полимеров / Г.Е. Заиков // Успехи химии. – 1975. – Т. 44. – № 10. – С. 1805–1829.

Источники

1. Заиков Г.Е. Мой жизненный и научный путь («Curriculum vitae») в течение 80 лет / Г.Е. Заиков // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. – 2014. – № 6. – С. 115–118.
2. Монаков Ю.Б. Профессор Геннадий Ефремович Заиков: более полувека в науке / Ю.Б. Монаков // Башкирский химический журнал. – 2009. – Том 16. – № 4. – С. 7–11.

Каргин Валентин Алексеевич (10(23).01 1907 г., г. Екатеринославль – 21.10. 1969 г., г. Москва).



В 1922 г. – окончил среднюю школу в Клину; 1924 г. – практикант в аналитической лаборатории Научно-исследовательского физико-химического института имени Л.Я. Карпова; 1925–1926 гг. – помощник химика, химик в группе по радиоактивным рудам академика А.Е. Ферсмана в тресте «Рудметаллторг» (1926 г.). 1926–1927 гг. – старший химик в тресте «Русские самоцветы».

1925–1930 гг. – учеба на химическом отделении физико-математического факультета Московского государственного университета.

С 1927 г. он был сотрудником лаборатории коллоидной химии НИФХИ, далее возглавлял это подразделение, оставаясь там до конца жизни.

В 1936 г. Высшая аттестационная комиссия присвоила В. А. Каргину ученую степень доктора химических наук без защиты диссертации по совокупности опубликованных работ. В 1946 г. он был избран членом-корреспондентом, а в 1953 г. – действительным членом Академии наук СССР.

В работах В. А. Каргина и его школы последовательно развито учение о полимерах как единой и самостоятельной области науки. В.А. по праву считается одним из основоположников современной физикохимии полимеров. В. А. Каргин внес существенный вклад почти во все важные разделы химии и физики полимеров:

- природа полимерного состояния вещества и теория растворов, деформационные процессы в полимерах
- строение макромолекул и природа надмолекулярных образований, возникающие в процессе полимеризации,
- химические превращения макромолекул и образования полимерных тел из растворов и расплавов

С 1963 г. В.А. Каргин активно занимался химической модификацией полимеров с помощью металлоорганических соединений и синтезом полимеров, содержащих в цепях фрагменты-стабилизаторы деструкции.

Работами Каргина с сотрудниками доказано, что полимеры образуют истинные растворы, найдены основные данные о полимерах как сорбентах. Большое значение имеют проведенные им структурные исследования высокомолекулярных соединений, касающиеся природы фазового состояния полимеров, и в особенности работы по механическим свойствам полимеров и природе их текучести. Работы Каргина нашли широкое применение в промышленности искусственного волокна, пластических масс, каучука и резины, в целлюлозно-бумажном производстве.

В составе некоторых исследовательских институтов АН СССР по инициативе В.А. были организованы крупные подразделения и отделы, в частности, отдел стабилизации полимеров в Институте химической физики.

В 1955 г. В.А. Каргин организовал и возглавил первую в СССР университетскую кафедру высокомолекулярных соединений на химическом факультете Московского государственного университета им М.В. Ломоносова.

В 1961 г. В.А. Каргин стал членом коллегии Государственного комитета Совета Министров СССР по науке и технике. Здесь он возглавил Научный совет по проблеме «Полимерные материалы в народном хозяйстве». Совет сыграл существенную роль в координации научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по внедрению результатов исследований в области термостойких каучуков, стабилизаторов.

Основал выдающуюся российскую (советскую) полимерную школу. В числе его учеников академики В. А. Кабанов, Н.А. Платэ, Н.Ф. Бакеев, члены-корреспонденты РАН А.Б. Зезин, А.Л. Волынский и другие видные учёные.

Под его руководством свыше 100 исследователей защитили кандидатские диссертации, 25 его непосредственных учеников стали докторами наук.

Некоторые публикации

1. Каргин, В.А. О кристаллическом состоянии полимеров / В.А. Каргин, Г.Л. Слонимский // Успехи химии. – 1955. – Т. 24. – Вып. 7. – С. 12.
2. Каргин, В.А. Основные проблемы химии полимеров / В.А. Каргин. – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – 18 с.
3. Каргин, В.А. Структура и механические свойства полимеров / В.А. Каргин. – М.: Наука, 1979. – 451 с.
4. Каргин, В.А. Проблемы науки о полимерах / В.А. Каргин. – М.: Наука, 1986. – 277 с.
5. Каргин, В.А. Краткие очерки по физико-химии полимеров / В.А. Каргин, Г.Л. Слонимский. – М.: Химия, 1967. – 232 с.

Источники

1. Богуненко, Н. Н. Каргин Валентин Алексеевич. Герои атомного проекта / Н.Н. Богуненко, А.Д. Пелипенко, Г.А. Соснин. – Саров: Росатом, 2005. – С. 176–177.
2. Академик Валентин Алексеевич Каргин: Воспоминания. Материалы / Под ред. Н.А. Платэ. – М.: НПИО ИОХ РАН, 1996. – 240 с.
3. Валентин Алексеевич Каргин. Материалы к биобиблиографии ученых СССР. Сер. хим. – М.: Изд-во АН СССР, 1960, Вып. 29. – 81 с.
4. Библиографическая энциклопедия. Каргин Валентин Алексеевич [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.biografija.ru/biography/kargin-valentin-alekseevich.htm>, свободный.
5. Академик. Словари и энциклопедии [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://dic.academic.ru>, свободный.

Кирпичников Пётр Анатольевич (5.01.1913 г., г. Царёвосанчурск Вятской губернии (ныне Санчурск, Кировская обл.) – 26.03.1997 г., г. Казань).



Научное направление работы Кирпичникова П.А.: химия и химическая технология высокомолекулярных соединений. Им создано новое оригинальное научно-техническое направление «Стабилизация полимеров фосфорорганическими соединениями», получившее широкое признание в стране и за рубежом и представляющее собой новое развитие традиционных для Казанской химической школы исследований в области фосфорорганической химии.

В 1930 г. окончил Санчурскую среднюю школу. В 1930 г. поступил в Пермский химико-технологический институт, в котором я проучился недолго, так как вскоре перевёлся в Московский химико-технологический институт. В 1935 г., опасаясь репрессий, переводится в Казанский химико-технологический институт (КХТИ), где под влиянием Е.А. Арбузова определился со своей специализацией в химии – синтетическим каучуком (СК). В 1936 г. он стал первым и единственным выпускником кафедры технологии синтетического каучука. Затем Кирпичников в течение четырех лет работал на заводе синтетического каучука в Казани.

В 1940 г. его призвали в Красную Армию, после демобилизации (1946 г.) приехал в Казань и был принят Е.А. Арбузовым на работу в КХТИ (кафедра основного органического синтеза под руководством Г.Х. Камая).

В 1947–1954 г.г. он работал главным инженером, советником на нефтехимическом комбинате «Буна» в г. Шкопау (ГДР). В 1954 г. он вновь вернулся в КХТИ, в 1956 г. защитил кандидатскую диссертацию, получил звание доцента на кафедре технологии синтетического каучука, декан технологического факультета с 1957 года, заведующий кафедрой технологии синтетического каучука (1960–1987), одновременно проректор (с 1961 г.), ректор (с 1964 г.), советник ректора и (1988–1997).

Возглавляемый в течение 24 лет (1964–1988 гг.) П. А. Кирпичниковым Казанский государственный химико-технологический институт вошел в ряд крупнейших вузов страны. За эти годы были созданы новые факультеты, кафедры, филиалы, подготовлены научно-педагогические кадры высшей квалификации. Институт стал центром проведения крупных конференций, симпозиумов, семинаров, школ, всесоюзных, российских и республиканских олимпиад.

Кирпичников П.А. химик, член-корреспондент АН СССР (1976), доктор технических наук (1972), в 1982–1987 г.г. – председатель Президиума Казанского филиала АН СССР.

Кирпичников создал научные основы стабилизации мономеров и полимеров фосфорорганическими соединениями, разработал фосфоросодержащие антиоксиданты, противоутомители, ингибиторы, стабилизаторы. Внёс большой вклад в исследование полисульфидных и уретановых эластомеров, разработал методы синтеза олигомеров с реакционноспособными функциональными группами.

П.А. Кирпичниковым создана школа высококвалифицированных специалистов, среди его учеников более 60 докторов и кандидатов наук. Пётр Анатольевич Кирпичников – автор более 500 печатных работ, 12 учебников, учебных пособий для высшей школы, монографий и обзоров, 330 авторских свидетельств на изобретения и патентов

Некоторые публикации

1. Кирпичников, П.А. Химия и технология синтетического каучука / Кирпичников П.А., Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О. – Л.: Химия, 1975. – 424 с.

2. Кирпичников, П.А. Химия и технология мономеров для синтетических каучуков / А.Г. Ликумович, Д.Г. Победимский, Л.М. Попова. – Л.: Химия, 1981. – 264 с.

3. Аверко-Антонович, Л.А. Полисульфидные олигомеры и герметики на их основе / Л.А. Аверко-Антонович, П.А. Кирпичников, Р.А. Смылова – Ленинград: Химия, 1983. – 128 с.

4. Кирпичников, П.А. Фосфорорганические стабилизаторы полимеров: эффективность и механизм действия / П.А. Кирпичников, Н.А. Мукменева, Д.Г. Победимский // Успехи химии. – 1983. – Т. 52. – № 11. – С. 1831.

5. Курбатов, В.А. Практика использования фенольных ингибиторов в процессах получения мономеров / В.А. Курбатов, А.Г. Ликумович, П.А. Кирпичников // Нефтехимия. – 1983. – Т. 23. – № 1. – С. 118.

6. Мукменева, Н.А. Производные 2,4-бис(3,5-дитретбутил-4-гидроксифенил)-1,3-дитио-2,4-дитиоксацидифосфетана в качестве ингибиторов окисления / Н.А. Мукменева, О.А. Черкасова, Е.Н. Черезова, П.А. Кирпичников // Журнал прикладной химии. – 1991. – Т. 64. – № 9. – С. 1967.

7. Mukmeneva, N.A. Reaction of oxochloroalkenes with phosphorous acid esters / N.A. Mukmeneva, E.N. Cherezova, L.N. Yamalieva, S.V. Kolesov, K.S. Minsker, P.A. Kirpichnikov // Russian Chemical Bulletin. – 1985. – Т. 34. – № 5. – С. 1009-1011.

8. Кирпичников, П.А. Синтез и антиокислительные свойства фосфорорганических соединений / П.А. Кирпичников, Н.А. Мукменева, Е.Н. Черезова // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 1999. – № 1. – С. 83.

Источники

1. Петр Анатольевич Кирпичников. Избранные труды. Воспоминания. Материалы / сост. Л.А. Зенитова, А.П. Кирпичников, [и др.]. – Казань: Бутлеровские сообщения, 2003. – 483 с.
2. Петр Анатольевич Кирпичников. Очерки. Воспоминания. Материалы / сост. А.В.Кириченко, Н.Н. Денисенко, А.С. Лозовой, Л.А. Зенитова. – Казань: Новое знание, 2000. – 224 с.
3. Татарская энциклопедия / Под ред. М. Х. Хасанова. – Казань: Институт Татарской энциклопедии АН РТ, 2006. – Т. 3. – 664 с.
4. Башкирская энциклопедия / Под ред. М. А. Ильгамова. – Уфа: Башкирская энциклопедия, 2007. – Т. 3. – 672 с.

Коварская Берта Михайловна³⁶ (1912 – 2006, Москва), д.х.н., профессор, специалист в области старения и стабилизации пластмасс.



В 1935 г. окончила МИТХТ им. М.В.Ломоносова, затем работала на кафедре физики и химии каучуков того же института, а также в Институте физической химии АН СССР. Принадлежала к научной школе акад. П.А. Ребиндера. Использовала в своих работах фундаментальные подходы физической и коллоидной химии к исследованию полимерных систем, в частности, механизма взаимодействия наполнителей с полимером. Практическим результатом этих исследований стала разработка способов повышения активности наполнителей с помощью специальных добавок.

В 1960 г. Б.М. Коварская организовала первую в стране отраслевую лабораторию по изучению старения и стабилизации пластмасс. В лаборатории были разработаны и внедрены в промышленность стабилизирующие добавки к большому количеству выпускавшихся в то время полимерных материалов: полиацеталей, поликарбоната, полиамидов и др. Были также разработаны методы высокотемпературной стабилизации полимеров.

Б.М. Коварская автор более 200 научных трудов и изобретений.

³⁶ Родословная Б.М.Коварской приведена в биографии ее сына – профессора А.Л.Коварского
[http://www.kovarski.ru/index.php?option=com_content&task=view&id=78&Itemid=312]

Некоторые публикации

1. Коварская, Б.М. Термическая стабильность гетероцепных полимеров / Б.М. Коварская, Л.Б. Блюменфельд, И.И. Левантовская. – М.: Химия, 1977. – 264 с.
2. Рубцова И.К., Коварская Б.М., Кирилович В.И. и др. // Пластические массы. – 1975. - № 1. – С. 34.
3. Голубенкова, Л.И. О механизме отверждения эпоксидных смол аминами / Л.И. Голубенкова, Б.М. Коварская, И.И. Леваптовский // Высокомолекулярные соединения. – 1959. – Т. 1. – С. 103.

Источник

Электронная библиотека Росатома [электронный ресурс]. – Режим доступа: http://elib.biblioatom.ru/text/dubovitskiy_institut-himicheskoy-fiziki_1992/go,812/, свободный.

Лиакумович Александр Григорьевич (5.03.1931 г., г. Бобруйск Могилевской области БССР – 16.12.2013 г., г. Казань).



В 1947 г. закончил школу в с. Уварово Тамбовской области.

В 1954 г. – окончил Московский институт тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, химик-технолог.

1954-1959 гг. – младший научный сотрудник, старший научный сотрудник, руководитель группы в НИИ “Типрокаучук”, г. Москва.

1959-1960 гг. – заведующий лабораторией “Типрокаучук” (г. Стерлитамак Башкирской АССР). Лаборатория разработывала новые методы получения сырья и усовершенствование про-

цессов для синтеза мономеров (изопрена, дивинила) для каучуков.

1960–1975 гг. – заместитель главного инженера, заместитель директора по науке (с 1966 г.) Стерлитамакского опытного завода синтетического каучука (ЗАО «Каучук»). При участии А.Г. Лиакумовича были разработаны и внедрены процессы очистки изопрена от циклопентадиена, гидрирование ацетиленовых соединений в изопрене, разработаны катализаторы дегидрирования изоамиленов и ряд других, освоены производства синтетических каучуков. В период пуска и освоения мощности заводом под руководством А.Г. Лиакумовича был выполнен ряд работ по усовершенствованию процесса очистки н-бутиленов от изобутилена, синтез п-третбутилфенола и много других. Эти работы легли в основу защищенных диссертаций: в 1964 г. на соискание ученой степени кандидата технических наук, в 1968 г. на соискание ученой степени доктора технических наук.

Одновременно на заводе под руководством А.Г. Ликумовича начал осуществляться комплекс исследований по созданию светлых нетоксичных фенольных антиоксидантов на основе 2,6-дигретбутилфенола. Необходимость в них была вызвана потребностью создания отечественных светлых резин для военной техники. В результате этих исследований был разработан процесс синтеза Агидола-1 (аналог ионола) через основание Манниха, а также целой серии Агидолов.

В 1975 г. по приглашению ректора КХТИ П.А. Кирпичникова А.Г. Ликумович переехал в Казань. Работал заведующим кафедрой общетеоретических дисциплин Нижнекамского филиала КХТИ. В Нижнекамске А.Г. Ликумович стал научным консультантом ОАО «Нижнекамскнефтехим» (1975–1986 гг.), научным руководителем многих работ, направленных на повышение эффективности производств этого предприятия. Следует упомянуть работы по пиролизу прямогонного бензина, дегидрированию изоамиленов, процессам получения оксида пропилена, предотвращение полимеризации непредельных и диеновых углеводородов в процессах их выделения. В 1989 г. авторам за цикл исследований по разработке новых методов выделения мономеров была присуждена Государственная премия СССР.

1989–2002 г.г. – заведующий кафедрой технологии ТСК КХТИ (ныне КНИТУ). 2002–2013 г.г. – профессор кафедры ТСК.

В 1989 г. по представлению Миннефтехимпрома СССР был организован в КХТИ центр по разработке эластомеров во главе с А.Г. Ликумовичем.

В списке научных трудов около 850 работ, в том числе более 500 авторских свидетельств и патентов, 4 лицензии, 2 учебных пособия для вузов, более 10 тематических обзоров. Им подготовлено 11 докторов наук, 44 кандидата наук.

Некоторые публикации

1. Кирпичников, П.А. Химия и технология мономеров для синтетических каучуков / П.А. Кирпичников, Д.Г. Победимский, Л.М. Попова, А.Г. Ликумович. – Л.: Химия, 1981 – 264 с.

2. Патент 1824394 СССР, МПК С 07 С 319/24. Способ получения 4,4-дигтио-бис-(2,6-дигрет.-бутилфенола) / Б.М. Мусин, В.Б. Иванов, Я.Д. Самуилов, В.В. Крохин, Б.Е. Иванов, А.Г. Ликумович; заявитель и патентообладатель ИОФХ им. А.Е. Арбузова и Центр по разработке эластомеров при КХТИ им. С.М. Кирова. – №4954493/04; заявл. 17.06.1991; опубл. 30.06.1993, Бюл. № 24.

3. Патент 1816752 СССР, МПК С 07 С 39/06. Стабилизатор для синтетического изопренового каучука и способ его получения / С.В. Бухаров, В.Х. Кадырова,

Ю.В. Чугунов, А.Г. Ликумович и др.; заявитель и патентообладатель КХТИ им. С.М. Кирова. – №4950025/04; заявл. 28.06.1991; опубл. 23.05.1993, Бюл. № 19.

4. Патент 1810325 СССР, МПК 4839157/04. Способ получения 3,3',5,5'-тетратрет-бутил-4,4'-дифенохинона / А.А. Кутырев, Б.И. Пантух, М.В. Журавлева, И.Ю. Логотов, А.Г. Ликумович, Г.И. Рутман; заявитель и патенто-обладатель КХТИ им. С.М. Кирова. – №4839157/04; заявл. 04.04.1990; опубл. 23.04.1993, Бюл. № 15.

5. Якупов, А.А. Ингибирование образования кокса при пиролизе углеводородов воздействием микроволнового излучения / А.А. Якупов, В.М. Бусыгин, Х. Гильманов, А.М. Екимова, А.Ш. Зиятдинов, А.Г. Ликумович, Р.А. Ахмедьянова, Р.С. Яруллин, Х.В. Мустафин, Р.Ф. Мюллер // Химическая промышленность сегодня. – 2009. – № 1. – С.20–25.

6. Shalyminova, D.P. Styrylation of phenol in the presence of cation-exchange resins. Influence of the product composition on its stabilizing performance in rubber / D.P. Shalyminova, E.N. Cherezova, A.G. Liakumovich // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2009. – Т. 82. – № 5. – С. 875.

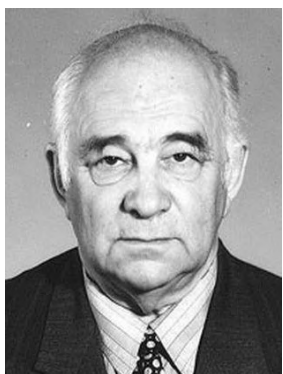
7. Сайгитбаталова, С.Ш. Синтез 2,6-ди(3,3',5,5'-ди-трет-бутил-4,4'-оксибензил)-циклогексан-1-она и его стабилизирующая эффективность в ПВХ / С.Ш. Сайгитбаталова, Е.Н. Черезова, Ф.Б. Балабанова, А.Г. Ликумович, Р.М. Ахметханов, Д.С. Салимгареева // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 36. – № 10. – С. 60–64.

Источники

1. Ахмедьянова, Р.А. К 75-летию Ликумовича Александра Григорьевича. очерк о жизни и деятельности / Р.А. Ахмедьянова // Бутлеровские сообщения. – 2005. Т.7. – №4. – С. 87.

2. Ликумович Александр Григорьевич: биобиблиография / Составители Н.Ю. Поникарова и др. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2006. – 150 с.

Минскер Карл Самойлович (14.06. 1929 г., г. Киев – 25.05.2003, г.Уфа).



С 1930 по 1952 г. К.С. Минскер проживал в г. Москве, где получил среднее образование. После окончания средней школы в 1947 г. он поступает в Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова на факультет технологии тонкого неорганического синтеза. На третьем курсе К. С. Минскер перешел на факультет технологии основного органического синтеза. По окончании института (1952 г.) К.С. Минскер был направлен на химический завод в г. Дзержинск Горьковской области, где работал в цехе спецпроизводства в должности начальника смены. За полгода была разработана теория процесса хлорирования реаген-

та, повышен выход продукта с 60-65% до 98%, технически усовершенствован промышленный процесс. Менее чем за год им было подано и реализовано в цехе 21 рационализаторское предложение и техническое усовершенствование.

В 1953 г. по представлению Министерства химической промышленности СССР он был переведен в отраслевой научно-исследовательский институт (ныне ФГУП «НИИ химии технологии полимеров имени академика В. А. Каргина с опытным заводом» (ФГУП «НИИ Полимеров»)), где проработал на различных должностях: младшего научного сотрудника (1953–1959 г.г.), заведующего лабораторией материалов и изделий из поливинилхлорида (1964–1965 г.г.), начальника лаборатории жестких материалов из поливинилхлорида (1965–1968 г.г.).

С 1956 г. Минскер начал работать под руководством академика Г.А. Разуваева, в соавторстве с которым были выполнены ряд работ по окислительному и иницирующему действию перекисей при возбуждении свободно-радикальных реакций. В 1958 г. К. С. Минскер успешно защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему «Исследование реакции окисления хлористого винила. Роль кислорода в процессе полимеризации», а в 1967 г. ему была присвоена ученая степень доктора химических наук.

В 1968 г. К.С. Минскер был приглашен на должность заведующего кафедрой высокомолекулярных соединений в Башкирский государственный университет, а с 1978 г. был назначен руководителем Проблемной научно-исследовательской лаборатории «Деструкция и стабилизация галоидсодержащих полимеров». С 1968 по 1983 г. он одновременно работал в должности научного руководителя лаборатории ионной полимеризации в Институте химии Башкирского филиала Академии наук СССР (ныне Институт органической химии УНЦ РАН). С 1991 по 2003 г. – он профессор кафедры, заведующий проблемной лабораторией (1978–2003) Башкирского государственного университета; научный руководитель лаборатории Института химии БФАН СССР (1968–1983), академик-секретарь Отделения химии АН РБ (1999–2003).

Под руководством К.С. Минскера были разработаны теория деструкции хлорсодержащих полимеров, множество высокоэффективных химикатов-добавок к полимерам и композиций для материалов и изделий; впервые описано явление модифицирования катализаторов Циглера-Натта электродными соединениями при полимеризации олефинов, разработана теория о механизме стереорегулирования при полимеризации олефинов и диенов на катализаторах Циглера-Натта; выявлены закономерности механизма катионной полимеризации олефинов; разработан новый раздел химической физики и теоретической технологии протекания быстрых процессов в турбулентных потоках, что позволило создать и внедрить в промышленное производство ряд энерго- и ресурсосберегающих высокопроизводительных технологий на основе малогабаритных трубчатых турбулентных реакторов.

Результаты научных разработок были внедрены на предприятиях Минхимпрома в городах Сумгаите, Ефремове, Владимире, Тернополе, Таллине.

Минскер К.С. создал научную школу по химии и технологии полимеров: среди его учеников 11 докторов и 54 кандидата наук. Автор более 1100 научных работ, в том числе 16 монографий, 25 зарубежных патентов и более 300 авторских свидетельств и патентов РФ.

Некоторые публикации

1. Минскер, К. С. Изобутилен и его полимеры / К.С. Минскер. – М.: Химия, 1986. – 221 с.
2. Минскер, К. С. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида / К.С. Минскер, Г.Т. Федосеева – М.: Химия, 1972. – 424 с.
3. Минскер, К. С. Механизм и кинетика процесса дегидрохлорирования поливинилхлорида/ К.С. Минскер [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1977. – Т. 19. – № 1. – С. 32.
4. Биглова, Р. З. Полимераналогичные реакции полиолефинов с фенолами и аминофенолами / Р.З. Биглова, В.П. Малинская, К.С. Минскер // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1994. – Т. 36А. – № 8. – С. 1276.
5. Минскер, К. С. Достижения и задачи исследований в области старения и стабилизации ПВХ / К.С. Минскер, Г.Е. Заиков // Пластические массы. – 2001. – № 4. – С. 27.

Источники

1. Сираева, И. Н. Карл Самойлович Минскер (К 70-летию со дня рождения) / И.Н. Сираева – Уфа: Гилем, 1999. – 89 с.
2. Залилов Р. Р. Вклад К.С. Минскара в развитие химии полимеров / Р.Р. Залилов, Р.В. Кунакова, Р.С. Бахтиярова // Вестник Башкирского университета. – 2013. – Т. 18. – №4. – С.1357.



Мукменева Наталия Александровна (урожденная Семёнова) (род. 26.08.1933 г. в г. Казани). Н.А. Мукменева и ее школа внесли крупный вклад в решение важной научно-технической проблемы в области химической стабилизации и модификации полимеров.

В 1941–1951 г.г. – училась в Казанской средней школе №3.

В 1951 г. – поступила в Казанский государственный университет имени В.И. Ульянова-Ленина, на химический факультет.

В 50-е годы на химфаке преподавали такие авторитетные ученые, как Б.А. Арбузов, А.Н. Пудовик, А.Ф. Богоявленский, Е.Г. Катаев, Л.М. Катаева, А.А. Попель, В.Ф. Торопова и другие.

По окончании университета в 1956 г. Наталия Александровна поступила на работу в Казанский химико-технологический институт им. С.М. Кирова на кафедру технологии синтетического каучука, навсегда связав свою научную творческую деятельность с этой кафедрой. Исследования под руководством химика-фосфорорганика В.С. Абрамова, в то время заведовавшего кафедрой технологии синтетического каучука³⁷, способствовали формированию интереса Н.А. Мукменёвой к фосфорорганической химии.

В 1957–1959 г.г. Наталия Александровна (теперь уже Мукменёва), работала младшим научным сотрудником в Институте химии АН Узбекской ССР, г. Ташкенте, по месту службы мужа, (сокурсника) Мукменёва Энмара Тагировича.

Вернувшись в Казань, в КХТИ, Наталия Александровна поступила в аспирантуру на кафедру технологии синтетического каучука. Ставший с 1960 года заведующим кафедрой П.А. Кирпичников³⁸ предложил ей заняться изучением фосфорорганических соединений в качестве стабилизаторов полимеров. Эта тема, представляющая собой своеобразный симбиоз фосфорорганической и полимерной химии, стала главной во всей последующей научной деятельности Наталии Александровны.

После защиты кандидатской диссертации (1965 г.) на тему: «Синтез дифосфитов и изучение некоторых их свойств» Наталия Александровна продолжил работать на кафедре ТСК в должности ассистента (1963–1967 г.г.), по предложению П.А. Кирпичникова с 1967 года переходит в ПНИЛ на должность старшего научного сотрудника и одновременно осуществляет научное руководство этим подразделением.

Н.А. Мукменёвой с сотрудниками были разработаны и выполнены основополагающие исследования по созданию нового класса эффективных уникальных фосфорорганических стабилизаторов полимеров. Обобщение исследований в этой области позволило Н.А. Мукменёвой в 1981 г. защитить диссертацию на соискание степени доктора химических наук на тему «Стабилизация цвета полимеров органическими фосфитами». Впоследствии эти ра-

³⁷ Ею были впервые изучены реакции трифенилфосфита с альдегидами и кетонами и показано, что эти реакции могут быть осуществлены методом сопряженного омыления трифенилфосфита и конденсации карбонильных соединений с образующейся *in situ* дифенилфосфористой кислотой. Полученные новые экспериментальные результаты позволили расширить диапазон именно этой реакции В.С. Абрамова, а также разработать доступный метод синтеза различных фениловых эфиров α -оксифосфоновых кислот.

³⁸ Наталия Александровна была его первой аспиранткой.

боты легли в основу написанных совместно с учениками и коллегами фундаментальных монографий. В 1985 г. Наталии Александровне было присвоено звание профессора.

Под руководством Н.А. Мукмёновой защищено 15 кандидатских и 2 докторских диссертации. Н.А. Мукменёва – автор более 500 трудов и изобретений, глав, обзоров и статей в отечественных и зарубежных изданиях, а также трех монографий (одна из которых издана в США):

Некоторые публикации

1. Mukmeneva, N. A. Polyfunctional Stabilizers of Polymers / N.A. Mukmeneva, S.V. Bukharov, G.N. Nugumanova, A.M. Kochnev. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2009. – 280 p.

2. Мукменева, Н. А. Фосфорорганические антиоксиданты и цветостабилизаторы: монография / Н.А. Мукменева [и др.] – Казань: КГТУ, 2010. – 287 с.

3. Бухаров, С. В. Фенольные стабилизаторы на основе 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилацетата»: монография / С.В. Бухаров, Н.А. Мукменева, Г.Н. Нугуманова. – Казань: КГТУ, 2006. – 198 с.

4. Победимский, Д.Г. Реакции радикалов $RO\cdot$, $RS\cdot$ и $RO_2\cdot$ с фосфитами и фосфинами / Д.Г. Победимский, Н.А. Мукменева, П.А. Кирпичников // Успехи химии. – 1972. – Т. 41. – № 7. – С.1242.

5. Кирпичников, П.А. Фосфорорганические стабилизаторы полимеров: эффективность и механизмы действия / П.А. Кирпичников, Н.А. Мукменева, Д.Г. Победимский // Успехи химии. – 1983. – Т. 52. – № 11. – С. 1831.

6. Ахмадуллин, Р. М. Особенности стабилизирующего фенольного антиоксиданта 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенол) в процессах старения каучуков / Р.М. Ахмадуллин, Г.Н. Нугуманова, Н.А. Мукменева // Каучук и резина. – 2006. – № 3. – С. 17.

Источники

1. Инфопедия. Мукменева Наталия Александровна [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://infopedia.su/13x96e0.html>, свободный.

2. Профессор Мукменева Наталия Александровна : биобиблиография / сост.: Е. Е. Павлова [и др.] – Казань : Изд-во Казанского гос. технологического ун-та, 2011. – 124 с.

Нейман Моисей Борисович (10.04.1898 местечко Ветка под Гомелем – 22.10.1967 г., г. Москва), физико-химик, доктор химических наук. Труды в области кинетики окисления углеводов, деструкции и стабилизации полимеров, полярографии, химии свободных радикалов.



В 1923 г окончил физико-математический факультет Ленинградского государственного университета одновременно по отделениям физики и химии.

С 1929 г. Нейман работал в Лаборатории электронных явлений Н.Н. Семенова (с 1931 г. – в ИХФ).

М.Б. Нейман являлся представителем школы Нобелевского лауреата академика Н.Н. Семенова. Научные интересы включали разработку теории двухстадийного воспламенения горючих смесей - основы теории горения в двигателях, исследование теплового взрыва газокислотных смесей, формулировку теории холодного пламени и доведение ее до практической реализации. В 1935 г. Нейману была присуждена степень кандидата физико-математических наук (без защиты диссертации).

В 1939 г. Нейман переехал в г. Горький, где возглавил кафедру физической химии ГГУ. С именем М.Б. Неймана связаны исследования цепных реакций с вырожденным разветвлением, первоначально - газофазных, а затем и жидкофазных (окисление жирно-ароматических углеводов с промежуточным накоплением гидроперекисей), создание теории холодного пламени. В рамках темы "Кинетика окислительных процессов" также исследовалось накопление продуктов окисления диизопропилового эфира, как одного из компонентов высокоценных сортов моторного топлива с целью подбора веществ, препятствующих преждевременному окислению топлива и повышающих его свойства.

Разносторонен был круг педагогических интересов Неймана. Он разработал курсы лекций до него не читаемые в ГГУ или читаемых не в полном объеме: кинетика и катализ, статическая термодинамика, спектроскопия.

В 1940 г. Нейман защитил докторскую диссертацию. Начиная с 1941 г., М.Б. Нейман активно отстаивает перед руководством страны идею создания при ГГУ НИИ химии. В период 1941–1942 гг. на кафедре были выполнены договора, по которым организованы лаборатории на горьковских заводах. Еще на нескольких заводах города и области был внедрен полярографический метод анализа. Высокие результаты научной деятельности кафедры, возглавляемой М.Б. Нейманом, послужили основанием для создания НИИ химии. Профессор М.Б. Нейман был назначен директором созданного НИИ химии (26.06.1943). В 1946 г. он возглавил также в ИХФ Лабораторию радиоактивных изотопов (в дальнейшем Лабораторию меченых атомов).

В 1949 г. Нейман переехал в Москву, работал в Московском институте химической физики АН СССР, где продолжил разработки в сферах кинетики окисления углеводов, деструкции и стабилизации полимеров, полярографии, химии свободных радикалов. В 1957 г. после вынужденного перерыва (1953–1957) Нейман стал вновь заведующим лабораторией, на этот раз Лабораторией структурных методов стабилизации полимеров. М.Б. Нейман прославился разработкой кинетического варианта метода меченых атомов для анализа механизмов сложных реакций. Впервые появилась возможность определять скорости накопления и расходования промежуточных продуктов процессов с последовательными и параллельными стадиями.

Некоторые публикации

1. Нейман, М. Б. Магнетизм и электромагнитная индукция / М.Б. Нейман. – Ленинград: Василеостровск. рабоч. ун-т ЛОСПС, 1929. – 69 с.
2. Нейман, М. Б. Применение радиоактивных изотопов в промышленности: стенограмма публичной лекции / М.Б. Нейман. – Москва: Знание, 1955. – 40 с.
3. Нейман, М. Б. Радиоактивные изотопы и их применение / М.Б. Нейман. – Москва: Знание, 1959. – 47 с.
4. Нейман, М. Б. Термоядерное оружие / М.Б. Нейман. – Москва: Воениздат, 1958. – 237 с.

Источники

1. Храмов, Ю. А. Физики: Библиографический справочник / под ред. А.И. Ахиезера. – М.: Наука. 1983. – 400 с.
2. Всемирный биографический энциклопедический словарь / Редкол.: Бородулин В. И., Кузнецов Н. М., Ланда Н. М. и др.; Гл. ред. Горкин А. П. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. – 926 с.
3. Дубовицкий, Ф.И. Институт химической физики (Очерки истории) / Ф.И. Дубовицкий. – Черноголовка: ИФХЧ РАН, 1992. – 812 с.
4. Кессених, А. В. Из истории химической радиоспектроскопии ЯМР в Советском Союзе (воспоминания, документы, материалы) / А.В. Кессених // Вопросы истории естествознания и техники. – 2014. – № 1. – С. 119-141.
5. Страницы биографии ученого. Нейман Моисей Борисович [электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.museum.unn.ru/contfs/paper/2007/2052_1.phtml, свободный.
6. Из истории химической радиоспектроскопии ЯМР в Советском Союзе (Воспоминания, документы, материалы) [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://naukarus.com/iz-istorii-himicheskoy-radiospektroskopii-yamr-v-sovetskom-soyuze-vospominaniya-dokumenty-materialy>, свободный.

Платэ Николай Альфредович (4.11.1934 г., г. Москва – 16.03.2007 г., г. Мо-



сква) – создатель количественной теории реакционной способности функциональных групп макромолекул как научной основы модификации полимерных материалов, открыл термотропные жидко-кристаллические полимеры с мезогенными группами, что привело к созданию нового поколения жидко-кристаллических полимеров и композитных материалов для оптики, электроники и других отраслей высоких технологий.

Отец, Альфред Феликсович Платэ – профессор, заведующий кафедрой химии нефти и органического катализа химического факультета

МГУ. Дедушка Николая Альфредовича по материнской линии академик Николай Дмитриевич Зелинский – химик-органик, основатель Института органической химии АН СССР (ныне РАН), с 1953 года носящего имя Н.Д. Зелинского.

1951–1956 г.г. Студент химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (МГУ). Его дипломная работа «Физико-химические свойства полимера хлоропрена» выполнена под руководством академика В.А.Каргина. В 1960 г. он защитил кандидатскую диссертацию «Привитые сополимеры и их физико-химические свойства», а в 1966 – докторскую «Структурно-химические эффекты при синтезе и модификации полимеров».

С 1956 г. – младший научный сотрудник, с 1960 г. доцент, 1967–1985 г. заведующий лабораторией химических превращений полимеров кафедры высокомолекулярных соединений МГУ, с 1985 г. профессор кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ (по совместительству).

2001–2007 гг. вице-президент Российской академии наук.

2006–2007 гг. Член Межведомственной рабочей группы по вопросам координации работ в области нанотехнологий и nanoиндустрии.

В 1959–1963 гг. Николай Альфредович (совместно с В.А. Каргиным, В.П. Шибаевым и др.) впервые разрабатывают задачу установления основных закономерностей физико-химического поведения привитых и блок-сополимеров в твердом состоянии. Николай Альфредович делает фундаментальный вывод: свойства привитых и блок-сополимеров, состоящих из несовместимых или мало совместимых друг с другом полимерных компонентов, как правило, аддитивно складываются из свойств составляющих их компонентов. Причина этого – микрогетерогенность привитых сополимеров. Практически важным следствием из этих фундаментальных положений явилось представление о расширении температурного интервала высокоэластического состояния – поскольку температура стеклования привитого сополимера опре-

деляется температурой стеклования наиболее низкоразмягчающегося компонента, а температура текучести – температурой текучести наиболее высокотекучего компонента. Сегодня это представление принимается всеми исследователями, особенно после того как в промышленности появились термоэластопласты – блок-сополимеры, проявляющие свойства вулканизированной резины ниже температуры стеклования одного из компонентов и перерабатываемые литьем под давлением при температурах выше температуры течения другого компонента.

В развитие этого направления исследований Николай Альфредович (совместно с В.П. Шибаевым и др.) поставил несколько пионерских работ по изучению особенностей структурообразования в привитых сополимерах, когда один из компонентов способен к кристаллизации. Было показано, что наличие некристаллизующегося компонента приводит к подавлению структурообразования на ранней стадии; в системе не возникает сферолитов и единичных кристаллов как наиболее совершенных форм надмолекулярной организации полимеров. Регулирующая роль прививки позволяет сохранить температуру плавления кристаллической фазы и одновременно обеспечить большую деформируемость всего материала в целом; это явление можно использовать для практических целей химической модификации полимеров.

Совместно с В.П. Шибаевым и др. Николай Альфредович продемонстрировал возможности контроля процессов структурообразования в стереорегулярных полимерах путем введения так называемых звеньев-нарушителей строения цепи. Так, при хлорировании полиэтилена и транс-1,4-полиизопрена по мере увеличения содержания хлорированных звеньев-нарушителей, изменяется кристалличность полимера и постепенно вырождаются высшие формы надмолекулярных структур с сохранением наиболее простых форм – вплоть до перехода к полностью аморфному полимеру. Эти работы выявили взаимосвязь химических и структурных процессов в нерегулярных полимерах и возможности определенного нарушения пространственной и химической регулярности строения цепей с целью управления свойствами материала в блоке.

В конце 60х годов Николай Альфредович анализирует взаимосвязи между строением цепи, надмолекулярной структурой полимеров и их химическими свойствами, рассматривая также зависимость реакционной способности звеньев и функциональных групп макромолекул от полимерной природы реагента.

Совместно с Л.Д. Ужиновой, С.И. Бандурян и др. были исследованы структурные эффекты в процессах синтеза макромолекул. Так, было показано, что полимеризация кристаллических мономеров и их двумерно-упорядоченных адсорбционных слоев на твердых поверхностях неорганических солей или окислов металлов может сопровождаться существенным изменением реакционной способности мономеров, а также одновременным

формированием надмолекулярных структур, определяющих комплекс физико-химических свойств образующихся полимеров.

Еще одно направление научных работ Николая Альфредовича было связано с чисто химическими проблемами модификации некоторых крупнотоннажных полимеров, таких как поливинилхлорид и полиолефины, а именно, с введением в макромолекулы металлоорганических группировок для повышения их реакционной способности и устойчивости к действию различных факторов. Развитие этих исследований (совместно с С.Л. Давыдовой, К.С. Минскером и др) привело, в частности, к синтезу «самостабилизированных» полимеров, содержащих химически встроенные в полимерную цепь фрагменты стабилизаторов. А исследования (совместно с С.Л. Давыдовой) процессов комплексообразования переходных металлов смакромолекулярнымилигандами легли в основу создания полимерных катализаторов и новых комплексных соединений.

Разработанные Николаем Альфредовичем и его школой принципы структурно-химической модификации полимеров, заложили основы направленного изменения свойств практически важных полимерных материалов. Впоследствии эти работы явились научной базой технологических процессов структурно-химической модификации пластических масс, волокон и эластомеров (прививка на поверхности волокон, получение наполненных полимеров и композитов).

В 40 лет Н.А. Платэ был избран членом-корреспондентом АН СССР, в 53 года – действительным членом Академии СССР наук (ныне РАН), с 1996 по 2001 исполнял обязанности главного ученого секретаря, а с 2001 года был вице-президентом и членом Президиума Российской академии наук. Н.А. Платэ был членом Европейской академии наук, являлся членом редколлегий пяти крупнейших международных журналов, награжден медалями и орденами.

Н.А. Платэ создал научную школу, подготовив 89 кандидатов и 16 докторов наук, опубликовав 8 монографий и более 600 статей и получив 150 патентов, зарегистрированных как в России, так и за рубежом. Им написано в соавторстве 6 книг, в том числе «Comb-Shaped Polymers and Liquid Crystals» (1987, соавт. Шибаев В.П.); «Macromolecular reactions» (1995, соавт. Литманович А.Д., Ноа О.В.), «Физиологически активные полимеры» (1986, соавт. А.Е.Васильев).

Некоторые публикации

1. Платэ, Н.А. Макромолекулярные реакции / Н.А. Платэ, А.Д. Литманович, О.В. Ноа. – М.: Химия, 1977. – 256 с.
2. Платэ, Н.А. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы / Н.А. Платэ, В.П. Шибаев. – М.: Химия, 1980. – 303 с.
3. Платэ, Н.А. Физиологически активные полимеры / Н.А. Платэ, А.Е. Васильев. – М.: Химия, 1986. – 293 с.

4. Платэ, Н.А. Основы химии и технологии мономеров: Учебное пособие / Н.А. Платэ, Е.В. Сливинский – М.: Наука, 2002. – 696 с.

Источники

1. Губарев, В.С. Секретные академики. Кто сделал СССР сверхдержавой / Губарев В.С. – М.: Вече, 2015. – 320 с.

2. Платэ Николай Альфредович // Профессора и доктора наук МГУ им. М.В.Ломоносова. – М.: Книжный дом "Университет", 1998, – с. 426. [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://chemnet.ru/rus/history/acad/plate.html>, свободный.

3. Памяти ученого. Николай Альфредович Платэ. Доклады академии наук Республики Таджикистан. – 2007. – Т50. – №7. – С.644-646. [электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/v/nikolay-alfredovich-plate-1934-2007>, свободный.

4. Научная деятельность Николая Альфредовича Платэ [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://plate.ips.ac.ru/scientist1.htm>, свободный.

Разуваев Григорий Алексеевич (11.08. 1895г., Москва – 12.02.1989 г., г. Нижний Новгород).



Основатель Института Металлоорганической Химии (в настоящее время Институт Металлоорганической Химии им. Г.А. Разуваева РАН).

Окончил 1-ю мужскую гимназию (г. Москва). Уже в 13 лет у него возник интерес к химии, серьезное изучение которой он начал самостоятельно по учебникам, так как преподавание этого предмета в гимназии не велось. Окончив гимназию, Разуваев поступил в 1917г. на естественное отделение физико-математического факультета МГУ (по специальности «химия»). Наряду с занятиями Г.А. Разуваев начал работать в лаборатории на кафедре Н.Д. Зелинского. После окончания двух курсов в связи с революцией и гражданской войной обучение пришлось прервать. Вслед за матерью он переехал в Полтавскую область на территорию, контролируемую Белой Армией, где жил в селе Карпиловка и работал учителем иностранных языков и химии в средней школе. После установления Советской власти на Украине в 1922 г. переехал в Петроград, поступил на химический факультет Петроградского университета и через три года (1925 г.) получил высшее образование. Со студенческих лет Г.А. приступил к научным исследованиям в области свободных радикалов. Этой теме была посвящена его дипломная работа «Диссоциация гексаметилэтана» (руководитель академик А.Е. Фаворский).

С 1924 г. он работал в Лаборатории высоких давлений АН СССР (ЛВВД), сначала химиком - под руководством В.Н. Ипатьева в области металлоорганических соединений, затем – старшим химиком (1928 г.), заместителем директора. В 1931 г. был назначен зав. кафедрой военно-химической обороны Ленинградского технологического института.

В 1929 –1930 г.г. научная стажировка в Баварской Академии наук (Мюнхен, Германия) в лаборатории профессора Г. О. Виланда.

В 1932–1934 г.г. заведующий кафедрой отравляющих и взрывчатых веществ Ленинградского технологического института им. Ленсовета.

В 1934 г. по ложному доносу осужден по статье 584,7,11 – контрреволюционная деятельность, 4- помощь европейской буржуазии, 7 – вредительство, 11 – группировки. В 1934—1942 гг. отбывал срок в УХТПЕЧЛАГЕ. Он был отправлен в лагерь в Ухту, где вместе с Ф. А. Тороповым возглавил технологические работы по добыче радия. Впоследствии ими была написана монография "Методы получения радия кристаллизацией, обогащение до чистого радия". Освобожден 18 июля 1942 года постановлением Особого совещания при НКВД СССР 24 июня 1942 года (Судимость снята постановлением Президиума ВС СССР от 9.08.1955 г.).

В феврале 1945 года защитил кандидатскую диссертацию в Институте органической химии АН СССР на тему "Мерихиноидные производные фенарсазинового ряда".

В июле 1945 года защитил докторскую диссертацию в Институте органической химии АН СССР на тему "Свободные радикалы в реакциях металлоорганических соединений".

В декабре 1946г он был направлен в г. Горький, где работает (1946 –1974 г.г.) заведующим кафедрой органической химии Горьковского государственного университета (ГГУ) им. Н.И. Лобачевского.

Еще в 40-е годы Г.А. Разуваев завязал тесную связь с промышленными предприятиями. Он являлся постоянным консультантом ряда горьковских предприятий. При его непосредственном участии внедрены в производство новые инициаторы полимеризации, ингибиторы для мономеров и эффективные стабилизаторы полимерных соединений.

С февраля 1956 по май 1962 год он являлся директором Научно-исследовательского института химии при Горьковском университете.

В 1963г. Г.А. Разуваеву поручено создать лабораторию стабилизации полимеров АН СССР — первого академического учреждения в Горьком-, которую он возглавил.

В 1969г. лаборатория была реорганизована в Институт химии АН СССР, директором которого он становится. Разуваев с июля 1969 по октябрь 1988 года работал в должности директора Института химии АН СССР (г. Горький).

В 1963г. в Лаборатории стабилизации полимеров АН СССР Разуваев начал обширные исследования области полимеризации непредельных соединений, инициированной свободными радикалами (из перекисей и азосоединений), повышения термостойкости полимеров и композиций на их основе. Был синтезирован и исследован целый ряд элементарноорганических соединений и их синергические смеси с органическими фосфитами, которые показали себя активными стабилизаторами поливинилхлорида (1972-1978г.г.). Разработаны стабилизаторы прозрачного винилпласта для промышленного и сельскохозяйственного строительства. Г.А. разработал методы получения металлических пленок более высокого качества на основе металлорганических соединений различных металлов.

20.06.1958 г. Разуваев избран членом-корреспондентом АН СССР.
01.07.1966 г. - избран действительным членом АН СССР.

Разуваев создал в г. Горьком крупную школу советских металлоргаников. В числе его учеников 10 докторов более 80 кандидатов наук. Его учениками стали такие известные личности в науке как Абакумов, Глеб Арсентьевич (академик РАН) Домрачев Георгий Алексеевич (член-корреспондент РАН). Им опубликовано около 900 научных работ.

Некоторые публикации

1. Разуваев, Г.А. Металлоорганические соединения в электронике / Г.А. Разуваев, Б.Г. Грибов, Г.А. Домрачев, Б.А. Саламатин. – М.: Наука, 1972. – 480 с.

2. Razuvaev, G.A. Reactions of Organometallic Compounds with Organic peroxides / G.A. Razuvaev, V.A. Shushunov, V.A. Dodonov, T.G. Brilkina // In: Organic Peroxides. – N.Y.: J. Wiley and Sons., 1972. – V. 3, – P. 141-270.

3. А.с. 124113 СССР. Способ стабилизации полимеров винилхлорида / Е.Н. Зильберман, З.В. Попова, Г.А. Разуваев, С.В. Светозарский, М.Д. Яновский. - № 624066/23; заявл. 02.04.1959; опубл. Бюл. № 22 за 1959 г.

4. Патент 1271042 РФ, МПК С 07 F 7/30. Карбофункциональные германийорганические производные сим-триазина, обладающие свойствами иммунодепрессантов / Г.А. Разуваев, А.С. Гордцев, Н.Ф. Черепенникова, Т.Н. Бревнова, В.Н. Латыева, В.В. Перешеин, В.Ф. Давыдов, Н.И. Соловьева; заявитель и патентообладатель Горьковский государственный медицинский институт им. С.М. Кирова. - № 3856015/04; заявл. 12.02.1985; опубл. 10.11.1996, Бюл. № 1.

Источники

1. Воспоминания об академике Григории Алексеевиче Разуваеве / Отв. ред. О.М. Нефедов. – М.: Наука, 1992. – 352 с.

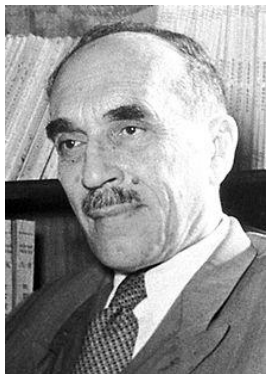
2. Ольдекоп Ю.А. Григорий Алексеевич Разуваев (К 70-летию со дня рождения и 40-летию научной и педагогической деятельности) / Ю.А. Ольдекоп, Н.А. Маеир // Журнал общей химии. – 1966. – Т. 36. – вып. 2. – С. 3-6.

3. Нижегородский некрополь. Григорий Алексеевич Разуваев [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://niznov-nekropol.ucoz.ru/index/razuvaev_ga/0-392, свободный.

4. Патриотический интернет проект «Герои Страны». Григорий Алексеевич Разуваев [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://warheroes.ru/hero/hero.asp?Hero_id=16120, свободный.

5. Разуваев Г.А. Рассказы без подробностей / Г.А. Разуваев // Химия и жизнь. – 1988. – № 2. – С. 15–19.

Семёнов Николай Николаевич (15.04.1896 г., г. Саратов – 25.09.1986 г., г. Москва).



Основные научные достижения включают количественную теорию химических цепных реакций, теорию теплового взрыва, горения газовых смесей.

В 1913 г. – окончил реальную школу в Самаре. В 1913–1917 гг. – студент отделения физико-математического факультета Петроградского университета, где, занимался научной работой у известного русского физика Абрама Иоффе.

1918–1920 гг. Н.Н. Семёнов работал на кафедре физики в Томском императорском университете и в Томском технологическом университете.

те.

В мае 1920 г. по личному приглашению А.Ф. Иоффе возвратился в Петроград для работы в Физико-техническом рентгенологическом институте. В эти годы Семёнов в сотрудничестве с Петром Капицей Семёнов предложил способ измерения магнитного момента атома в неоднородном магнитном поле, описав экспериментальный процесс в статье, которая была опубликована в 1922 году. Этот метод был позднее успешно развит Отто Штерном и Вальтером Герлахом.

В 1922 году Иоффе назначил Семёнова на должность заместителя директора института.

В 1928 г. Семёнов был назначен профессором Ленинградского физико-технического института, где он помог организовать физико-механическое отделение, а также ввел обучение физической химии. По его настоянию и с помощью его коллег лаборатория физики электрона превратилась в 1931 году

в Институт химической физики Академии наук СССР, и Семёнов стал его первым и бессменным директором института до конца жизни³⁹.

Н.Н. Семёнов открыл (1927) новый тип химических процессов — разветвленные цепные реакции, теорию которых впервые сформулировал в 1930–1934 гг., показав их большую распространенность. Доказал экспериментально и обосновал теоретически наиболее важные представления теории цепных реакций: о реакционной способности свободных атомов и радикалов, малой энергии активации реакций, сохраняемости свободной валентности при взаимодействии радикалов с молекулами, о лавинообразном наращивании числа свободных валентностей, об обрыве цепи на стенках и в объеме сосудов, о возможности вырожденных разветвлений, о взаимодействии цепей. Установил механизм сложных цепных реакций, изучил свойства свободных атомов и радикалов, осуществляющих их элементарные стадии⁴⁰.

Теория разветвленных цепных реакций, пополненная им и А.Е. Шиловым в 1963 г. положением об энергетическом цепном разветвлении, позволила управлять хим. процессами: ускорять их, замедлять, подавлять вовсе, обрывать на любой желаемой стадии (теломеризация).

В годы войны Семёнов, как и многие советские известные ученые, эвакуировался в Казань. Здесь он работает над задачами, связанными с проблемами горения и взрыва. В 1943 г. ученый переезжает в Москву⁴¹.

Н.Н. Семёнов осуществил (1950–1960 гг.) большой цикл работ в обл. как гомогенного, так и гетерогенного катализа, в результате чего открыл новый тип катализа – ионно-гетерогенный. Совместно с В.В. Воеводским и Ф.Ф. Волькенштейном развил (1955 г.) цепную теорию гетерогенного катализа.

Школой Семёнова выдвинуты статистическая теория каталитической активности, теория топохимических процессов и кристаллизации.

³⁹ После того как в 1990 году Институт химической физики Российской академии наук переехал в Москву, он получил имя своего основателя — Николая Николаевича Семёнова.

⁴⁰ В 1934 г. Семёнов опубликовал монографию "Химическая кинетика и цепные реакции", в которой доказал, что многие химические реакции, включая реакцию полимеризации, осуществляются с помощью механизма цепной или разветвленной цепной реакции. В последующие десятилетия Семёнов и другие ученые, признавшие его теорию, продолжали работать над прояснением деталей теории цепной реакции, анализируя относительные опытные данные, многие из которых были собраны его студентами и сотрудниками. В 1954 г., была опубликована его книга "О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности", в которой ученый обобщил результаты открытий, сделанных им за годы работы над своей теорией.

⁴¹ В Москву по постановлению правительства был переведен Институт химической физики.

На основе теоретических представлений, развитых школой Семенова, впервые осуществлены многие процессы – избирательное окисление и галогенирование углеводородов, в частности окисления метана до формальдегида, строго направленная полимеризация, процессы сгорания в потоке, разложение взрывчатых веществ и т. д.

В 1956 г. Семёнову совместно с Хиншелвудом была присуждена Нобелевская премия по химии «За исследования в области механизма химических реакций».

Некоторые публикации

1. Semenov, N.N. Chemical Kinetics and Chain Reactions / N.N. Semenov. – London: Oxford Univ. press., 1935. – 480 p.

2. Semenov, N.N. Kinetische Methode zur Untersuchung von Zwischenproducten Autokatalytischer Reaktionen / N.N. Semenov, N.M. Emanuel // Compt. Rend. Acad. URSS. – 1940. – V.28. – № 3. – P. 219-223.

3. Semenov, N.N. Some Problem of Chemical Kinetics and Reactivity / N.N. Semenov – London: New York, Paris etc., 1958. – 305 p.

4. Семёнов, Н. Н. Цепные реакции / Н.Н. Семенов. – М.: Госхимтехиздат, 1934. – 535 с.

5. Семёнов, Н.Н. Механизм цепного распада галоидопроизводных парафинов / Н.Н. Семенов // Успехи химии. – 1952. – Т.21. – № 6. – С. 641-731.

6. Семёнов, Н.Н. О цепных реакциях и теории горения / Н.Н. Семенов. – М.: Знание, 1957. – 31 с.

7. Семёнов, Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности / Н.Н. Семенов. – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – 686 с.

8. Семёнов, Н.Н. Критические явления в цепно-разветвленных реакциях / Н.Н. Семёнов, Н.М. Эмануэль, А.Б. Гагарина // Успехи химии. – 1966. – Т.35. – № 4. – С. 619-656.

9. Семёнов, Н.Н. Некоторые проблемы цепных реакций и теории горения: Нобелевская лекция / в кн. Цепные реакции: исторический аспект. – М.: Наука, 1989. – С. 280-305.

Источники

1. Биографии великих химиков / под ред. К. Хайнига. – М.: Мир, 1981. – 386 с.

2. Воспоминания об академике Николае Николаевиче Семёнове / сост. Н. Горбунова. – М.: Наука, 1993. – 304 с.

3. Арнолд К.Р. Лауреаты Нобелевской премии: Энциклопедия: / К.Р. Арнолд, М.Д. Берема, Р. Доэл. – М.: Прогресс, 1992. – 862 с.

4. Самин Д.К. 100 великих ученых / Д.К. Самин. – М.: Вече, 2000. – 592 с.

5. Сергеев Г.Б. К столетию со дня рождения великого естествоиспытателя XX в. академика Н.Н. Семенова / Г.Б. Сергеев // Вестник МГУ. Сер.2. Химия. – 1996. – Т.37. – № 3. – с. 298.

Эмануэль Николай Маркович (18.09 (1.10) 1915 г., поселок Тим, Курская область – 8.12.1984 г., г. Черногловка, Московская область).



В 1931 г. после школы с химическим уклоном и химического фабзавуча, Н.М. Эмануэль поступил на работу в качестве препаратора в лабораторию ионных и электронных преобразователей Ленинградского физико-технического (электрофизического) института. Электрофизический институт был одним из группы НИИ, созданных по инициативе академика А.Ф. Иоффе на базе секторов и отделов Ленинградского

физико-технического института.

Одновременно Н.М. поступил учиться в Ленинградский политехнический институт на физико-механический факультет по специальности «химическая физика».

Основные работы посвящены исследованию кинетики химических реакций и биологических процессов, старению и стабилизации полимеров. Внёс существенный вклад в теорию и практику процессов жидкофазного окисления органических соединений, в изучение механизма действия ингибиторов, гомогенных и гетерогенных катализаторов этих процессов, в исследование кинетики деструкции и стабилизации полимеров⁴².

⁴² Нашел (1953-1965) оригинальные пути использования реакций окисления углеводов в нефтехимии. Предложил (1956) новый принцип перевода газофазных реакций окисления углеводов на режимы низкотемпературного жидкофазного окисления, обеспечивающего большие выходы целевых продуктов. Разработал (1956-1957) научные основы окисления бутана при температурах и давлениях, близких к критическим, для производства уксусной кислоты, метилэтилкетона, этилацетата. Показал возможность использования сопряжённых цепных окислительных реакций для получения оксидов олефинов. Развил теорию действия ингибиторов в процессах окисления, получившую широкое практическое применение. Проводил (с 1967, совместно с А. Л. Бучаченко) исследования молекулярного разрушения и стабилизации полимеров, предложил методы тестирования эффективности стабилизаторов и количественные критерии стойкости полимеров к различным видам деструкции. Применил (1964-1970) кинетические методы в экспериментальной и клинической онкологии для количественного анализа эффективности лечения рака и оценки действия противоопухолевых препаратов. Открыл (1976-1978) явление интенсификации свободно-радикальных

В 1938 г. после успешной защиты дипломной работы, получив рекомендацию в аспирантуру, Н.М. Эмануэль был направлен в Институт химической физики (ИХФ тогда был в Ленинграде), в котором он проработал всю жизнь. Руководителем аспиранта стал Н.Н. Семёнов.

С началом Великой Отечественной войны он ушел на фронт и сражался в Эстонии. По решению руководства страны талантливые учёные, среди них Н.М. Эмануэль, были демобилизованы и отправлены в исследовательские центры для помощи фронту в проведении прикладных исследовательских работ.

В 1942 г., вскоре после демобилизации из армии, будучи в Казани, он защитил кандидатскую диссертацию на тему «Окисление сероводорода». Итоги этих исследований были им обобщены в книге «Промежуточные продукты сложных газофазных реакций» (Москва-Ленинград, издательство АН СССР, 1946), где впервые было показано, что такие промежуточные продукты как оксид серы, обладают свойствами свободных радикалов и могут вести цепи окисления.

С 1944 г. Эмануэль руководил лабораторией кинетики промежуточных веществ ИХФ (г. Москва), которая 1956 году была переименована в лабораторию окисления органических веществ.

В 1949 г. он защитил докторскую диссертацию, а 1950 г. получил звание профессора.

С 1954 г. под руководством Эмануэля развиваются работы по исследованию кинетики и механизма окисления углеводородов и других органических веществ в жидкой фазе. В результате этих исследований была создана и экспериментально обоснована цепная теория жидкофазного окисления органических веществ, и на ее основе был предложен ряд оригинальных методов получения важных химических продуктов.

В 1958 г. за работы в области исследования свойств и особенностей цепных реакций Н.М. Эмануэлю была присуждена Ленинская премия по химии, и в том же году его избрали членом-корреспондентом АН СССР. В 1966 г. он был избран действительным членом Академии Наук СССР.

Большую педагогическую практику Н.М. Эмануэль проводил на кафедре химической кинетики химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. С момента образования кафедры (декабрь 1944 г.), читал студентам курсы лекций по химической кинетике. Написанный им совместно с академиком Дмитрием Георгиевичем Кнорре «Курс химической кинетики» (Москва, «Высшая школа», 1962 г.) выдержал несколько изданий и переведен на иностранные языки.

процессов в опухолях на начальных стадиях их развития. Предложил (1975-1979) ряд противоопухолевых препаратов, нашедших практическое применение. Изучил роль свободных радикалов при лучевом поражении и обнаружил (1976) защитное действие ингибиторов свободно-радикальных реакций.

В 1966 г. академик Валентин Алексеевич Каргин, который возглавлял науку о полимерах в нашей стране, предложил Николаю Марковичу возглавить исследования по старению и стабилизации, а затем и по горению полимеров. Под руководством Николая Марковича были разработаны критерии прогнозирования стойкости (времени жизни) полимерных изделий в условиях их эксплуатации и хранения, вскрыты механизмы старения полимеров, разработано количественное описание этих процессов, предложены новые механизмы снижения горючести полимерных материалов, создано новое поколение антипиренов и т.д. и т.п.

Усилиями Николая Марковича и его сотрудников-синтетиков (В.В. Ершов, Г.А. Никифоров, А.А. Володькин и многие другие) в нашей стране было создано производство стабилизаторов (ФЕНОЗАНов). ФЕНОЗАНЫ – это фенолы завода и Академии Наук. Первое производство было пущено в Капотне. Потом появился еще ряд производств, большинство из которых при распаде СССР оказалось в странах ближнего зарубежья.

Н.М. Эмануэль был одним из основателей нового направления науки – физико-химической биологии. Он сначала предположил, а затем экспериментальными работами доказал, что многие биохимические процессы идут при участии свободных радикалов, и исследовал роль развития патологических состояний и процесса естественного старения.

Он впервые предложил в качестве противоопухолевых и радиозащитных средств ингибиторы радикальных реакций (антиоксиданты).

Институт биохимической физики - научное учреждения РАН (ИБХФ РАН), созданное в 1994г. носит с 1995 г. имя Николая Марковича Эмануэля.

Среди учеников Николая Марковича более 300 кандидатов наук, 50 докторов, несколько членов Академии наук СССР. Н.М. Эмануэль - автор многих монографий, сотен обзоров, более трехсот статей, 20 книг, сорока патентов.

Некоторые публикации

1. Теория и практика жидкофазного окисления / Отв. ред.: Эмануэль Н.М. – М.: Наука, 1974. – 330 с.

2. Эмануэль, Н. М. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе / Н.М. Эмануэль, Е.Т. Денисов, З.К. Майзус. – М.: Наука, 1965. – 375 с.

3. Эмануэль, Н. М. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров / Н.М. Эмануэль, А.Л. Бучаченко. – М.: Наука, 1988. – 367 с.

4. Эмануэль, Н. М. Кинетика регрессии некоторых экспериментальных опухолей при воздействии имифоса и циклофосфана / Н.М. Эмануэль, Н.П. Коновалова, Е.Г. Киселева, Л.С. Васильева // Экспериментальная и клиническая фармакотерапия. – 1970. – вып. 1. – С. 65-72.

5. Эмануэль, Н. М. Биофизика рака / Н.М. Эммануэль, Б.Н. Тарусов, Р.Е. Кавецкий. – Киев: Наукова думка, 1976. – 296 с.

6. Эммануэль, Н. М. Макроскопические стадии, особая роль начального периода и механизм действия ингибиторов и положительных катализаторов в цепных реакциях / в кн. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. – М.: Изд-во АН СССР, 1955. – С. 117-136.

Источники

1. Российская Академия наук. Эммануэль Н.М. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.photonics.ru/common/history/jemanujelnm.aspx>, свободный. – Проверено 11.09.2017.

2. Универсальная энциклопедия Кирилла и Мефодия. Эммануэль Н.М. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://megabook.ru/article>, свободный.

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

Ответственный за выпуск доц. Ф. Б. Балабанова

Подписано в печать 29.12.2017

Формат 60×84 1/16

Бумага офсетная

Печать ризографическая

13,25 усл. печ. л.

14,25 уч.-изд. л.

Тираж 100 экз.

Заказ

Издательство Казанского национального исследовательского
технологического университета

Отпечатано в офсетной лаборатории Казанского национального
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68