

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПРОМЫШЛЕННЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

А.И. Смирнова, Н.А. Жук

**Функциональные
материалы в производстве
пластмасс:
Стабилизаторы**

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2016

УДК 678.5 (075)

ББК 35.71

С-506

Смирнова А.И., Жук Н.А. Функциональные материалы в производстве пластмасс: Стабилизаторы: учебное пособие/ВШТЭСБГУПТД. – СПб., 2016. – 48 с.

Учебное пособие содержит основные сведения о стабилизаторах, их видах и применении в производстве различных пластмасс, а также перспективы развития данной отрасли.

Рекомендовано для магистров, обучаемых по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология» и бакалавров по направлению 18.03.01 «Химическая технология» по профилю «Технология и переработка полимеров».

Рецензенты:

профессор кафедры физической и коллоидной химии ВШТЭСБГУПТД, канд. хим. наук И.И. Осовская;
профессор кафедры общей и неорганической химии СПбПУ Петра Великого, д-р хим. наук И.А. Соколов.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом ВШТЭСБГУПТД в качестве учебного пособия.

© Смирнова А.И., Жук Н.А., 2016

© Высшая школа технологии
и энергетики СПбГУПТД, 2016

Введение

В общем смысле стабилизаторами называют органические и неорганические соединения, способные замедлять процессы, ухудшающие эксплуатационные показатели полимеров под действием внешних условий (тепло, свет, действие озона, радиация, механические нагрузки). Под влиянием этих факторов снижается эластичность, ухудшаются электроизоляционные и другие свойства. Эти явления, называемые в совокупности старением, приводят к необратимым изменениям свойств полимерных материалов и сокращают срок службы изделий из них. Стабильность полимера можно повысить лишь за счет внесения соответствующих изменений в его химическую структуру. Под действием света в полимерных материалах протекают первичные фотохимические и вторичные термические и фотохимические процессы, в результате которых происходит разрушение материала. Для уменьшения этого воздействия применяются светостабилизаторы или УФ-стабилизаторы (фотостабилизаторы). Это вещества, которые снижают скорость одной или нескольких стадий процесса.

При их введении повышается стойкость полимера к внешним воздействиям, расширяются области применения изделий из полимеров и увеличиваются сроки их эксплуатации.

1. Классификация стабилизаторов

Системы для стабилизации полимеров в процессе переработки удобно классифицировать следующим образом:

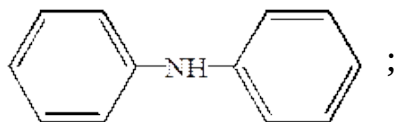
- первичные стабилизаторы – антиоксиданты (фенолы с объемными заместителями или ароматические амины);
- вторичные стабилизаторы – воздействие на полимер сводится к удалению перекисных радикалов и разложению гидроперекисей при их образовании (соединения серы и фосфора – сульфиды, простые тиозфиры, фосфиты и фосфонаты);
- хелатирующие агенты – дезактивация металлов, способствующих деструкции полимера за счет ускорения разложения гидроперекисей с образованием активных радикалов (органические производные фосфинов и фосфитов и азотсодержащие органические соединения, например, меламин);
- стабилизаторы для галогенсодержащих полимеров – препятствующие термоокислительной, термической деструкции и процессу дегидрогалогенирования (основные соли свинца, слабые основные мыла, карбоксилаты тяжелых металлов, кадмиевые и цинковые мыла и меркаптиды).

Также известный в настоящее время ассортимент стабилизаторов классифицируют по химическим признакам, техническим свойствам и по областям применения.

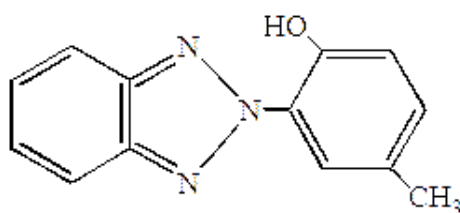
В основу химической классификации положен тип функциональных групп, играющих основную роль при ингибировании процессов деструкции полимеров. Химическая классификация удобна в области синтеза, изучения свойств, механизма действия и эффективности стабилизаторов, а также при изучении химии и технологии стабилизаторов.

По химическому строению стабилизаторы можно разделить на 7 основных классов:

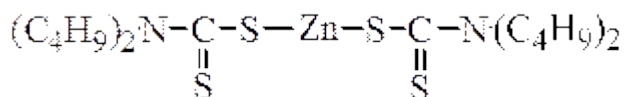
- 1) производные ароматических аминов характеризуются наличием в молекуле атома азота, связанного с ароматическим ядром, например, дифениламин



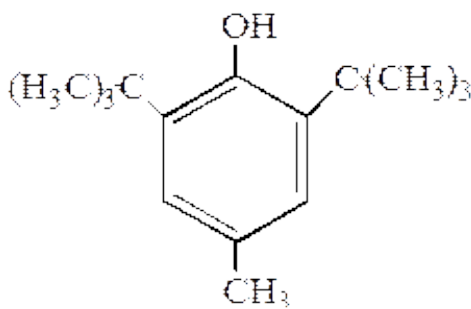
- 2) гетероциклические азотсодержащие соединения, например, 2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)бензотриазол



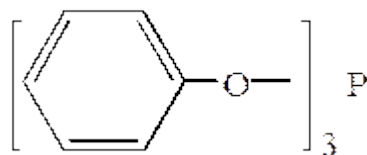
- 3) производные тиокарбамида и дитиокарбаминовой кислоты характеризуются наличием группировки $—C(=S)N<$ (например, дибутилдитиокарбаматцинка)



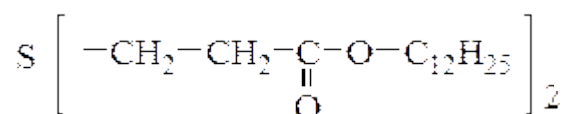
- 4) производные фенолов характеризуются наличием в молекуле одной или нескольких пространственно затрудненных гидроксильных групп (например, это одноядерные алкилированные фенолы, замещенные бисфенолы, многоядерные фенолы, *o*-карбонилзамещенные фенолы), 2,6-ди-*tert*-бутил-4-метилфенол



- 5) фосфорсодержащие соединения, важнейшими из которых являются фосфиты, которые характеризуются наличием атомов фосфора, связанных с группировкой $-O-Ar$, например, трифенилфосфит



- 6) тиио(диалкил)пропионаты характеризуются наличием атома серы, связанного с группировкой $-CH_2-CH_2-COOR$, например, тиио(дилаурилпропионат)



- 7) металлсодержащие соединения – различные соли органических и неорганических кислот (например, стеарат кальция), оловоорганические соединения (например, диалкилкарбоксилат олова).

При классификации по областям применения (техническая классификация) можно разделить стабилизаторы на 6 групп. Деление это условно потому, что некоторые соединения могут защищать полимер от нескольких видов старения:

1. Термостабилизаторы, или антиоксиданты, защищают полимер от термической и термоокислительной деструкции (производные дифениламина, фенолов, фосфиты, оловоорганические соединения и др.).
2. Антиозонаты защищают резины от озонового и светоозонового старения (никелевые соли карбоминовых кислот и некоторые производные фенолов).
3. Светостабилизаторы защищают полимер от действия УФ-лучей и в целом от влияния естественных погодных условий (производные гидроксibenзофенона, серосодержащие оловоорганические соединения).

4. Противоутомители защищают полимерные материалы (главным образом резины) от растрескивания при действии переменных нагрузок (производные дифениламина).
5. Пассиваторы поливалентных металлов защищают полимеры от разрушающего действия металлических «ядов», от примесей продуктов разложения катализаторов, используемых при полимеризации (все производные ароматических аминов).
6. Антирады защищают полимерные материалы от разрушающего действия γ -излучения (ароматические углеводороды с конденсированными ядрами, фенолы и ароматические амины).

Наряду с химической и технической классификациями в практике применения стабилизаторов сложилось их деление на группы *по некоторым специфическим признакам*:

- окрашивающие и неокрашивающие стабилизаторы. Ароматические амины и их производные относятся к группе окрашивающих стабилизаторов. Фенольные стабилизаторы практически не окрашивают полимерные материалы как при введении в них, так и после действия на них УФ-излучения. Фосфорсодержащие стабилизаторы типа фосфитов сами по себе не окрашивают полимер, но продукты их гидролиза – замещенные фенолы – могут в определенных условиях изменять окраску полимера. Среди оловоорганических соединений только серосодержащие могут вызвать легкое пожелтение поливинилхлоридных композиций. Соли карбоновых и неорганических кислот (бариевые, кадмиевые, цинковые) обычно позволяют получить белые и светлоокрашенные изделия из ПВХ.

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

- токсичные и нетоксичные стабилизаторы. Ароматические амины, оловоорганические соединения, содержащие серу, все свинцовые соли относятся к токсичным соединениям. Гетероциклические соединения аминного типа, производные фенола, фосфиты относятся к малотоксичным веществам. Стеараты кальция и цинка разрешены для контакта с пищевыми продуктами;
- летучие и нелетучие стабилизаторы. Способность к образованию водородных связей, обеспечивающая межмолекулярное взаимодействие, в известной степени определяет летучесть стабилизатора. Имеющиеся в молекуле фенола или амина заместители, экранирующие НО- или НN-группу, создают препятствия образованию водородных связей.

2. Механизмы действия стабилизаторов

Стабилизация за счет ингибирования достигается по одному из двух механизмов:

- непосредственное вмешательство в реакцию разложения путем образования неактивных частиц и снижения концентраций активных, приводящее к уменьшению общей скорости процесса деструкции;
- удаление, дезактивация веществ, которые оказывают каталитическое действие на деструктивный процесс, или промотирование конкурирующих реакций.

В основе современных представлений о стабилизации полимеров и механизме действия стабилизаторов лежит теория цепных разветвленных и вырожденно-разветвленных реакций.

Термоокислительное воздействие

При эксплуатации большинство полимерных материалов находятся в контакте с O_2 воздуха, т.е. в окислительной среде. Реакции, протекающие при старении в естественных условиях, в большинстве случаев носят характер окислительной деструкции и представляют собой радикально-

цепной окислительный процесс. Этот процесс активируется различными внешними воздействиями – тепловым, радиационным, химическим, механическим.

Характерная особенность радикально-цепных окислительных процессов – возможность резкого замедления путем введения небольших количеств ингибиторов (стабилизаторов). Добавление стабилизаторов – наиболее эффективное средство защиты полимеров от старения. Стабилизаторы с высокой скоростью реагируют с пероксидными радикалами, обрывая цепной процесс окисления.

Механизм окисления углеводородов можно представить схемой:

1. Образование активных центров или инициирование процесса:

термическая активация, вплоть до разрыва связи C–Сили раскрытия двойной связи, происходит, как это общепризнано, с участием и под влиянием кислорода воздуха и заканчивается появлением свободных полимерных радикалов по схеме:



где RH – макромолекулы, содержащие RH -связи, ослабленные или имеющие повышенную активность, а также α -метиленовые группы $-CH_2-$, третичные атомы углерода и т.д.

2. Рост цепи (развитие цепной реакции) в результате взаимодействия активных центров с молекулой полимера:



Перекисный радикал стабилизируется за счет отрыва атома H от другой макромолекулы, появляется новый полимерный радикал, способный взаимодействовать с молекулой кислорода.

3. Вырожденное разветвление цепи или автокаталитическое ускорение процесса по цепному механизму:

а) $ROOH \rightarrow RO\cdot + OH\cdot$ (возникновение перекисного радикала с образованием нового радикала - передачи цепи); (5)

б) $ROOH + RH \rightarrow RO\cdot + R\cdot + H_2O$; (6)

в) $2ROOH \rightarrow ROO\cdot + RO\cdot + H_2O$. (7)

Получившиеся радикалы (т.е. продукты реакции) сами способны отрывать водород от макромолекул и возбуждать дипольные цепи окисления, например:

а) $RO\cdot + RH \rightarrow ROH + R\cdot$; (8)

б) $HO\cdot + RH \rightarrow R\cdot + H_2O$. (9)

В результате этого реакция приобретает автокаталитический характер.

4. Обрыв цепи:

а) $R\cdot + R\cdot \rightarrow R-R$; (10)

б) $R\cdot + RO_2\cdot \rightarrow ROOR$; (11)

в) $RO_2\cdot + RO_2\cdot \rightarrow ROOR + O_2$. (12)

Наиболее эффективные ингибиторы, в частности, производные аминов и фенолов, с высокой скоростью реагируют с пероксидными радикалами, обрывая цепной процесс окисления. Другие соединения, например, диалкилпропионаты, взаимодействуют с гидропероксидами, разрушая их без образования свободных радикалов.

В присутствии ингибиторов эту совокупность необходимо дополнить реакциями линейного обрыва цепей на ингибиторе InH

а) $RO_2\cdot + InH \rightarrow ROOH + In\cdot$; (13)

б) $R\cdot + InH \rightarrow RH + In\cdot$; (14)

в) $RO_2\cdot + InH \rightarrow \text{молекулярные продукты}$; (15)

г) $R\cdot + In\cdot \rightarrow RIn$; (16)

д) $ROOH + InH \rightarrow \text{молекулярные продукты}$. (17)

Взаимодействуя с $RO_2\cdot$ по реакции (13), стабилизатор снижает концентрацию пероксидных радикалов и замедляет окисление. Образующийся при этом радикал $In\cdot$ может вступать в реакцию с другими

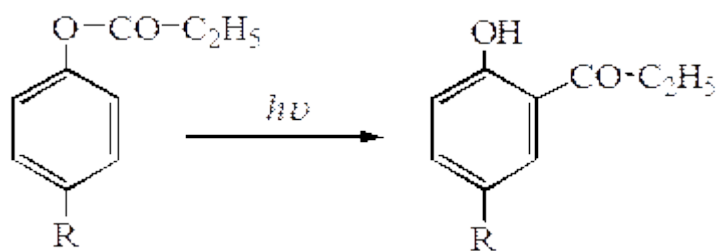
свободными радикалами, давая молекулярные продукты. По реакции (17) гидропероксид разрушается. Эта реакция уменьшает скорость вырожденного разветвления цепей окисления и тем самым тормозит процесс.

Практическое значение для защиты от окисления имеют ингибиторы, обрывающие цепи при реакции с пероксидными радикалами (фенолы, ароматические амины), и ингибиторы, разрушающие пероксиды (азот-, серо- и фосфорсодержащие органические соединения). Молекула, содержащая несколько функциональных групп, например, гидроксильную группу и атом серы, может оказаться ингибитором смешанного типа, реагирующим и с пероксидным радикалом, и с гидропероксидами. Чаще всего в качестве разрушителей используют монофункциональные соединения, например органические сульфиды, не содержащие других функциональных групп, широко используемые в сочетании с фенольными антиоксидантами для защиты полиолефинов.

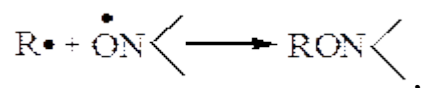
Воздействие света

На свойства полимеров сильно влияет солнечный свет. Старение полимеров под его действием получило название фотодеструкции. Фотодеструкция полимеров в общем случае представляет собой сложный многостадийный процесс. Важнейший способ повышения стабильности полимерных материалов – введение в полимерную матрицу светостабилизаторов, которые поглощают часть химически активного света и превращают превращенную энергию в тепло. В качестве светостабилизаторов применяют производные *o*-гидроксибензофенона, бензтриазола, триацетонамина.

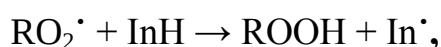
В некоторых случаях фотостабилизация может осуществляется за счет фотохимической реакции в полимерной матрице. Например, эфиры салициловой или бензойной кислоты, введенные в полимер, под действием света превращаются в гидроксифенилкетоны:



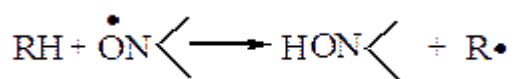
Преимущество триацетонамина (нитроксильного радикала) состоит в том, что он вступает с активными радикалами в реакцию присоединения:



а фенолы и амины, как отмечалось выше, – в реакцию замещения



приводящую к образованию гидропероксида – потенциального источника радикалов. В реакции присоединения гидропероксид не образуется. В условиях фотоокисления нитроксильные радикалы также обрывают цепь по реакции с алкильными радикалами. В то же время электронно-возбужденные нитроксильные радикалы способны инициировать окисление полимеров:

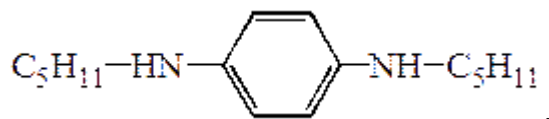


При фотоокислении полимеров нитроксильные радикалы могут гасить возбужденные состояния и поглощать энергию светового излучения.

Воздействие озона

Механизм действия химических антиозонатов весьма сложен. Для объяснения процесса озонового старения был предложен ряд гипотез, согласно которым антиозонаты катализируют разрушение O_3 и вместе с продуктами озонолиза образуют на поверхности пленку, защищающую двойные связи полимера от атаки O_3 , соединяют разорванные концы макромолекул, препятствуя возникновению и разрастанию трещин, или реагируют с O_3 , выступая конкурентом в реакции O_3 с полимером.

Важнейшую группу антиозонатов составляют производные *n*-фенилендиамина



Взаимодействие антиозонатов с озоном протекает очень быстро. В системах полимер – антиозонат вначале с O_3 реагирует антиозонат, а макромолекулы остаются практически неизменными, и только после израсходования большей части антиозоната начинается деструкция полимера.

Реальный процесс озонового растрескивания резин осложняется действием солнечной радиации и O_2 , протекает очень сложно, и механизм его нельзя считать точно установленным.

Воздействие механических напряжений

При деформации полимеров под действием механических нагрузок («утомление») могут происходить разрывы полимерных цепей с образованием макрорадикалов $R^\cdot$, быстро окисляющихся до $ROO^\cdot$. Обычные ингибиторы окислительных процессов проявляют при взаимодействии с $ROO^\cdot$ такую же активность, как при термическом окислении полимеров. Обычно не выделяют особый класс противутомителей, так как их действие не обусловлено какой-либо спецификой.

3. Методы введения стабилизаторов в полимер

По механизму действия фотостабилизаторы делятся на три группы:

- поглотители УФ - излучения (абсорберы);
- "тушители" возбуждённых состояний (квенчеры);
- ингибиторы радикально-цепных процессов фотоокисления.

Абсорберы предотвращают проникновение УФ-излучений в материал. Эффективность их защитного действия определяется способностью поглощать свет в той же области света, что и полимер. При

этом абсорберы не должны подвергаться различным побочным реакциям, приводящим к их химическим превращениям и быстрому расходованию. Типичными УФ-абсорберами являются производные оксибензофенонов, оксибензотриазолов, сложных эфиров бензойной, тарталевой, салициловой кислот с резорцином и другими фенонами.

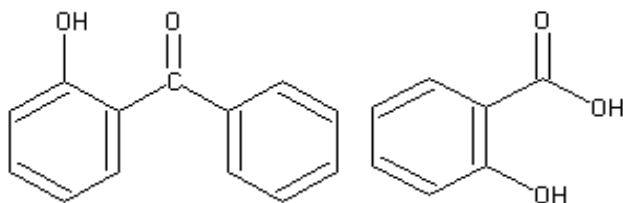


Рис. 1. Бензофенон Рис. 2. Салициловая кислота

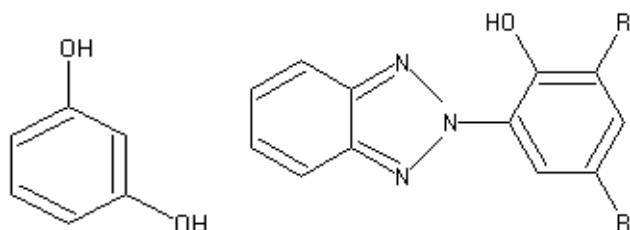


Рис. 3. Резорцин Рис. 4. Оксибензотриазол

Принцип действия таких стабилизаторов заключается в поглощении кванта света, переходе молекулы стабилизатора в промежуточное состояние и возврате в исходное состояние с выделением энергии, не разрушающей полимер (ИК-излучение).

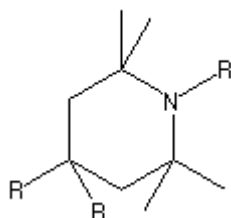
Эффективным светостабилизатором является технический углерод, который переводит УФ-излучение в тепловую энергию.

Светостабилизаторы - "тушители" дезактивируют возбуждающее состояние полимера по механизму межмолекулярного переноса энергии от возбужденной молекулы полимера (донора) к молекуле светостабилизатора (акцептора). "Тушители" представляют собой комплексные соединения различных переходных металлов (Ni). Практически все такие вещества окрашивают полимер, имеют низкую

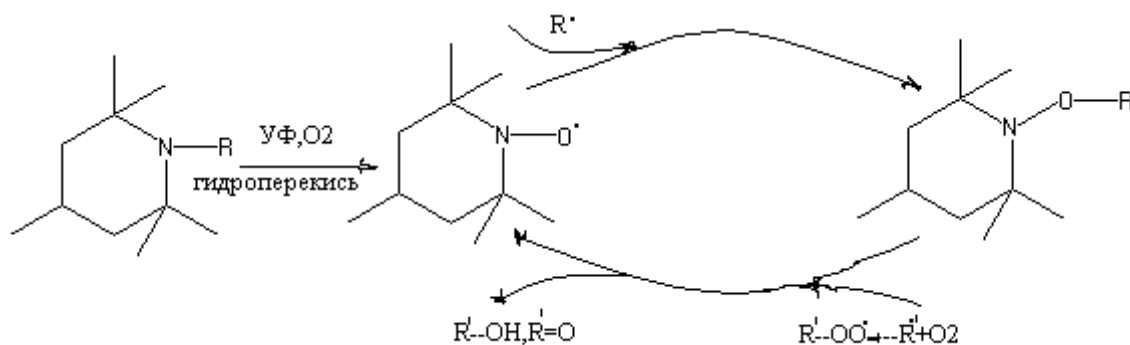
устойчивость к высоким температурам переработки и атмосферному воздействию.

Стабилизаторы-ингибиторы действуют по химическому механизму. Действие ингибиторов радикально-цепных процессов фотоокисления заключается в подавлении вторичных реакций, при которых в полимере возникают свободные радикалы, а также их взаимодействии с полимером, гидроперекисями ($R-O-O-H$) и функциональными группами макромолекул, ослабляющими устойчивость полимера к старению.

Синергетические смеси с УФ-абсорберами образуют пространственно-затруднённые амины (ПЗА или по-английски HALS).



Высокая светостабилизирующая активность ПЗА обусловлена их многофункциональностью. ПЗА экранируют полимер, поглощая УФ-излучение (абсорберы), дезактивируют гидропероксиды и возбуждённые хромофоры.



Практическая ценность стабилизатора зависит от многих его свойств: абсорбционной способности, способности рассеивать поглощение энергии, фотохимической и термической стабильности, окраски, растворимости (особенно в воде), совместимости с полимером, летучести, запаха, токсичности.

Ультрафиолетовый спектр солнечного света

Излучение Солнца, достигающее верхних слоев атмосферы Земли, имеет непрерывный энергетический спектр в диапазоне длин волн от 0,7 и до, примерно, 3000 нм. При прохождении через атмосферу часть длинноволнового излучения поглощается парами воды и диоксидом углерода. В конце концов только коротковолновая часть инфракрасного излучения достигает поверхности Земли.

Коротковолновое УФ-излучение с длиной волны ниже 175 нм поглощается кислородом в атмосферных слоях на высоте свыше 100 км над поверхностью. Излучение с длиной волны от 175 до 290 нм поглощается озоновым слоем стратосферы, который начинается на высоте примерно 15 км над уровнем моря для средних широт и имеет максимальную плотность на высотах от 25 до 30 км. Именно оставшаяся УФ-часть солнечного света, т. е. излучение с длиной волны от 290 до 400 нм, вызывает деструкцию пластмасс при воздействии атмосферных факторов.

Кроме поглощения части УФ-излучения озоном, следует учитывать рассеяние солнечного света при взаимодействии с молекулами воздуха и аэрозольными частицами (капли воды, пыль) в атмосфере. Вследствие этого излучение, обуславливающее старение пластмасс, т.е. излучение, достигающее поверхности Земли, состоит из прямого солнечного света («солнечной радиации») и рассеянного света («излучения неба»). Рассеянный свет может быть рассчитан согласно закону Рэлея (Рэйли).

Если принять интенсивность падающего света за I_0 , а суммарную интенсивность света, рассеянного во всех направлениях, — за I_p , закон Рэлея записывается:

$$I_p = 24\pi^3 \frac{\nu \cdot V^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 I_0, \text{ Дж / м}^2$$

где V — число частиц в объеме ; v — коэффициент преломления воздуха; n — соответствующий коэффициент для частицы; λ — длина волны излучения.

Из уравнения следует, что рассеяние света является функцией, обратной длине волны падающего излучения в четвертой степени. Это означает, что в облачный день, когда прямое солнечное излучение снижено поглощением, УФ-часть общего излучения может быть увеличена, поскольку коротковолновое рассеянное излучение свободно достигает поверхности Земли. На эту проблему обратили внимание недавно. Было найдено, что рассеяние с обеих сторон кучевых облаков может усиливать общую солнечную радиацию на 20 % и более по сравнению с максимальным значением в солнечный полдень.

Помимо УФ-излучения, следует учитывать изменения в температуре и влажности по климатическим зонам. Фактически, относительная значимость термоокислительной деструкции, которая всегда накладывается на фотоокисление, возрастает с увеличением температуры и может стать преобладающей. Вода может влиять на ход деструкции за счет процессов экстракции или гидролиза, а также при участии в фотохимических реакциях с некоторыми пигментами, такими как диоксид титана.

В связи с оптическими свойствами атмосферы следует учитывать различные выбросы, возникающие в результате человеческой деятельности. С одной стороны, фотохимические реакции приводят к образованию различных окислителей (смог), особенно озона, в тропосфере. С другой стороны, они могут даже разрушить озоновый слой в стратосфере и, как следствие, привести к увеличению коротковолнового УФ-излучения, достигающего Земли. Потенциальное влияние истощения стратосферного озона на фотодеструкцию полимеров представляет все большую проблему.

Физико-химические процессы, происходящие при поглощении света

Падающий свет либо отражается от поверхности полимера, либо рассеивается или поглощается его объемом. Согласно первому закону фотохимии (Гротгус—Дрейпер), только часть эффективно поглощенного света приводит к фотохимическим превращениям, т. е. деструкции. Третий закон фотохимии (Штарк—Эйнштейн) завершил это объяснение, установив, что поглощение света молекулой является единичным квантовым процессом, протекающим так, чтобы сумма квантовых выходов первичного процесса Φ обязательно была равна единице.

Поглощение света синтетическими полимерами связано в первую очередь с их строением. Хорошо известно, что насыщенные углеводороды не поглощают свет с длиной волны большей чем 250 нм. В присутствии двойных связей (хромофоров) поглощение сдвигается в сторону больших длин волн. Это особенно характерно для двойных связей между атомами углерода и гетероатомами: например, карбонильные соединения поглощают свет уже при длинах волн свыше 290 нм.

Свет с длиной волны более 290 нм может, тем не менее, вызвать деструкцию таких полимеров, как полиолефины, которые прямо не поглощают благодаря своей структуре такой длины волны. Это происходит из-за наличия следов примесей, возникающих при производстве, или структурной нерегулярности, зачастую имеющейся в технических полимерах, т. е. из-за остатков катализатора или продуктов окисления. Более того, в полукристаллических полимерах из-за рассеяния света кристаллическими частицами длина пути света значительно увеличивается по сравнению с аморфными материалами. Таким образом, даже при небольших концентрациях хромофорных групп может происходить поглощение заметных количеств энергии.

Деструкция полимера зависит от длины волны. Кроме того, что излучение в УФ-диапазоне солнечного света действует не одинаково, оно может даже вызывать различные типы деструкции. Таким образом,

чувствительность пластиков к длине волны излучения важна для понимания факторов, определяющих атмосферное старение.

Спектр активации полимера показывает его относительную чувствительность к длинам волн конкретного источника излучения и основан на измерении единого критерия деструкции. Эмиссионные характеристики источника света, т. е. длины волн и их интенсивность, в большой степени определяют степень воздействия излучения на материал. Спектр активации зависит от типа источника, так как он определяет отклик материала, не откорректированного по различиям в интенсивности разных длин волн. Приведение данных к равным интенсивностям обычно неэффективно, поскольку деструкция не изменяется линейно в зависимости от интенсивности света.

С энергетической точки зрения чувствительность некоторых полимеров к свету не удивительна. Энергии фотонов, найденные для ультрафиолетовой области в диапазоне от 290 до 400 нм, составляют от 419 до 297 кДж/Эйнштейн ($1 \text{ Эйнштейн} = 1 \text{ моль фотонов} = 6 \cdot 10^{23} \text{ фотонов}$). Это значительно выше энергии связи обычных связей в синтетических полимерах. Однако для того, чтобы связь была разорвана, энергия сначала должна быть поглощена группой и затем преобразована.

После поглощения фотонов полимером функциональные группы, участвующие в поглощении, перемещаются на более высокий энергетический уровень (возбужденное состояние). Состояние синглета в результате спин-инверсии превращается в триплетное (интеркомбинационная конверсия). Молекулы в возбужденном состоянии способны терять изначально полученную энергию за счет нескольких процессов (флуоресценция, фосфоресценция и распад без излучения). Дополнительной возможностью является перенос энергии, при котором энергия возбужденного состояния (синглета, триплета) переносится на соответствующую молекулу-акцептор. С учетом масштаба времени всех этих процессов триплетные состояния являются относительно

долгоживущими, поэтому они могут стать химически активными и, таким образом, играют важную роль в фотодеструкции полимера.

Отношение числа молекул полимера, участвующих в химической реакции, к числу поглощенных фотонов называется квантовым выходом. Для разных пластиков квантовый выход разрыва цепи составляет от 10^{-2} до 10^{-5} . Это означает, что среди 100—100000 молекул, поглотивших свет, только одна молекула полимера фактически деструктурирует. Такие значения квантового выхода в сравнении со значениями, получаемыми в фотохимии малых молекул, получаются из-за того, что первоначально локально поглощенная пластиком энергия может быть распределена между соседними доменами. Более того, в твердых полимерах клеточный эффект зачастую вызывает рекомбинацию разорванных цепей. Эти же эффекты являются причиной значительного снижения образования свободных радикалов в результате фотолиза кетонов в полиэтилене (ПЭ).

Энергия света и ее поглощение

Энергия фотона пропорциональна частоте ν излучения и выражается уравнением

$$E = h\nu,$$

где h — постоянная Планка.

Помимо частоты ν , для характеристики излучения используются длина волны λ . При c , обозначающей скорость света, справедливы соотношения, показанные в уравнении

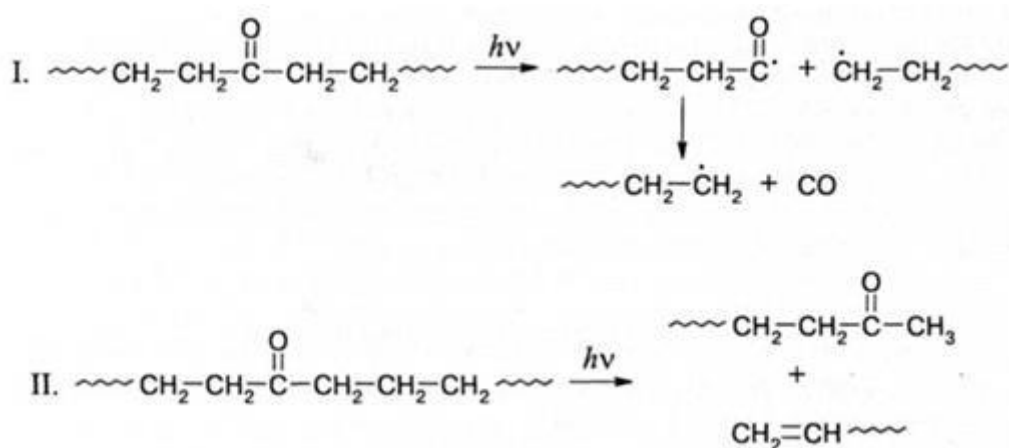
$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Частота ν выражается в с^{-1} , или герцах (Гц), длина волны λ — в м, обычно в нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$).

Схема фотоокисления

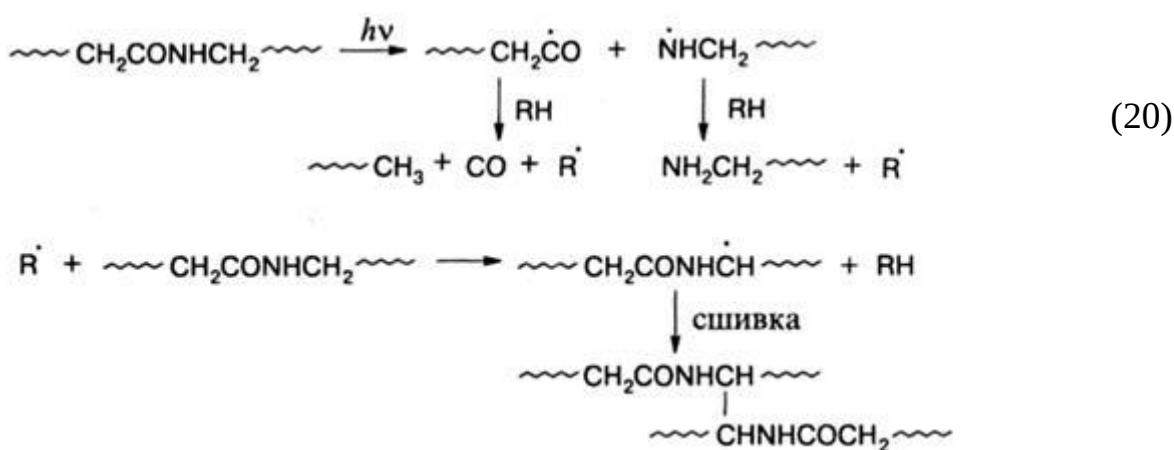
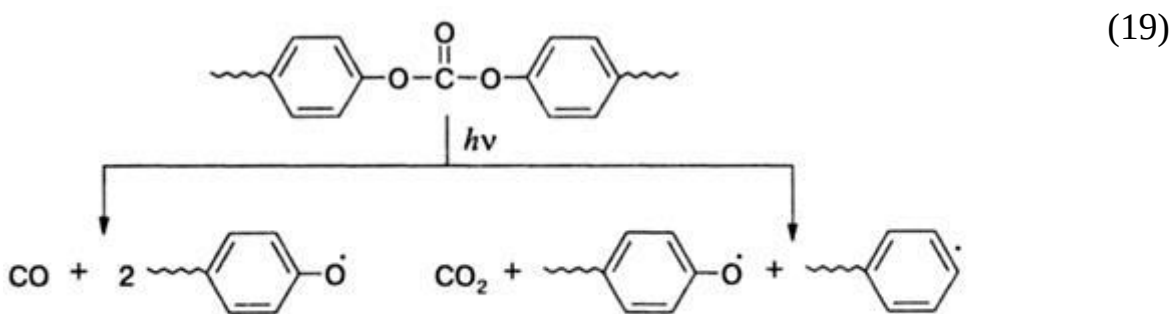
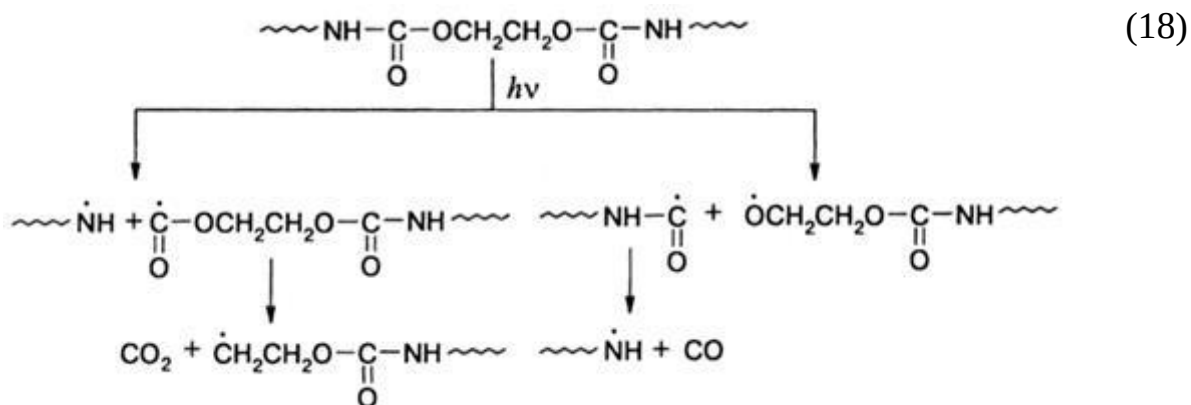
В полимерах, подвергнутых воздействию света, свободные радикалы образуются вследствие возбуждения поглощающих функциональных групп полимера. Это функциональная особенность энергии света и структуры молекулы полимера. Рекомбинация радикалов, выходящих из первичной клетки, происходит очень медленно, поскольку им необходимо найти друг друга в полимерной матрице за счет диффузии. В присутствии кислорода полимер одновременно окисляется (фотоокисление). Поэтому зачастую трудно отделить чисто фотохимические процессы от накладывающихся на них термических процессов (окисления). Некоторые происходящие фундаментальные процессы были прояснены лишь недавно с помощью систематических исследований технических пластиков.

Первичные процессы в полимерах, проходящие под действием света, зависят от природы хромофорной группы. Как уже указывалось, наиболее часто встречаются карбонильные и ароматические хромофорные группы. Карбонильные группы при облучении светом с длиной волны 270-330 нм легко переходят в возбужденное синглетное (антипараллельная ориентация спинов π -связи) и триплетное (параллельная ориентация спинов) состояния. Затем идут процессы по механизму Норриша I или II типов. Ниже приведена схема реакций I и II типов сополимера этилена с оксидом углерода:



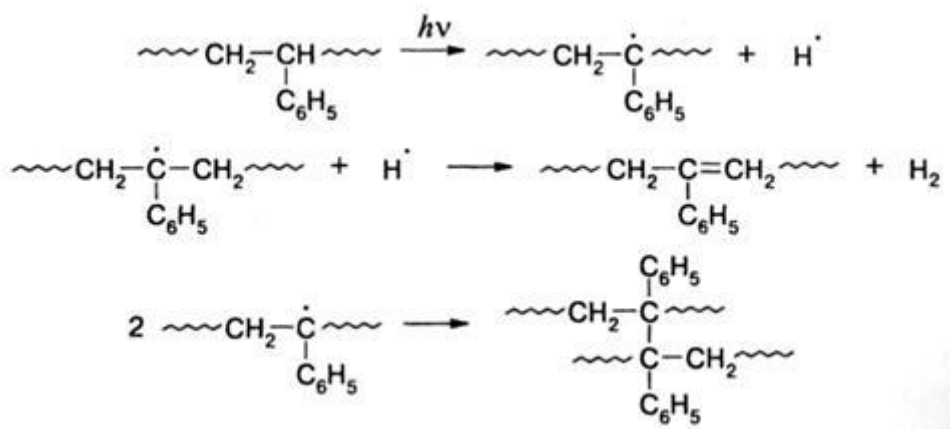
Как видно, реакция Норриша II типа протекает по радикальному, а реакция Норриша I типа - по скрыторадикальному механизму. Обе реакции приводят к разрыву цепи. Свободные радикалы, образующиеся в реакции I типа, могут вызвать в дальнейшем превращения в полимере.

Реакция Норриша I типа играет важную роль в фотолизе полиуретанов (18), поликарбонатов (19), полиамидов (20):



В качестве примера полимера, содержащего ароматические хромофорные группы, рассмотрим полистирол. Процесс фотолиза сопровождается выделением небольшого количества водорода,

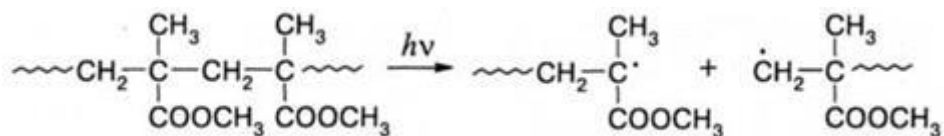
результатом фотолиза является пожелтение полимера и потеря им растворимости. Ниже представлена схема процесса, приводящего к этим изменениям:



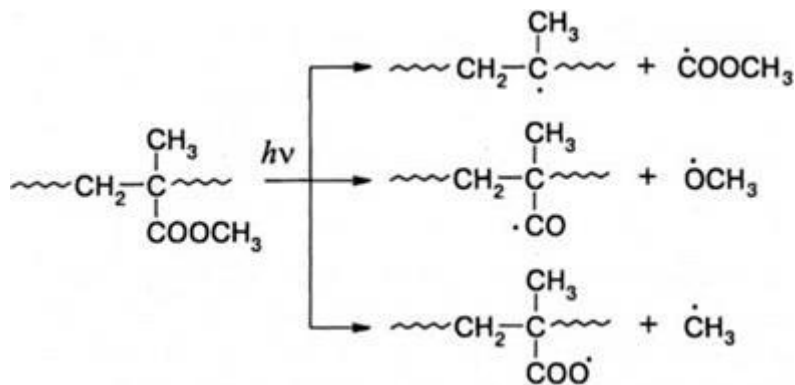
Первичным актом является образование радикалов $\sim\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{|}{\dot{\text{C}}}}-\text{CH}_2\sim$ в результате отрыва атомарного водорода от возбужденного мономерного звена, поглотившего квант света. Молекулярный водород образуется в результате рекомбинации атомов водорода либо в результате отрыва атома водорода от соседнего атома углерода, что приводит к образованию двойной связи. Последовательное распространение этой реакции вдоль цепи приводит к возникновению «островков» сопряженных связей, придающих окраску полимеру. Соединение «срединных» радикалов приводит к сшивке и потере растворимости полимером.

Фотолиз полиметилметакрилата протекает с заметной скоростью при облучении полимера ультрафиолетовым излучением с $\lambda \leq 250$ нм. Поглощение полимером квантов света вызывает одновременное протекание реакций трех типов:

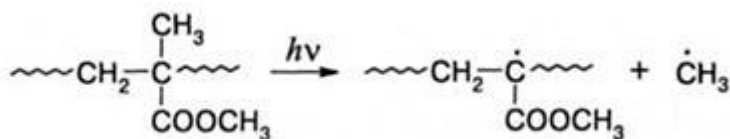
1) разрыв основной цепи по закону случая:



2) распад эфирных групп:

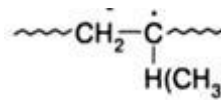


3) отщепление метильных заместителей:



Из темповых реакций, вызываемых образовавшимися при фотолизе радикалами, наибольшее значение имеет деполимеризация. При комнатной температуре длина цепи деполимеризации незначительна и составляет пять-шесть мономерных звеньев на один разрыв цепи. С повышением температуры эта величина возрастает и при 160 °С достигает 220 единиц.

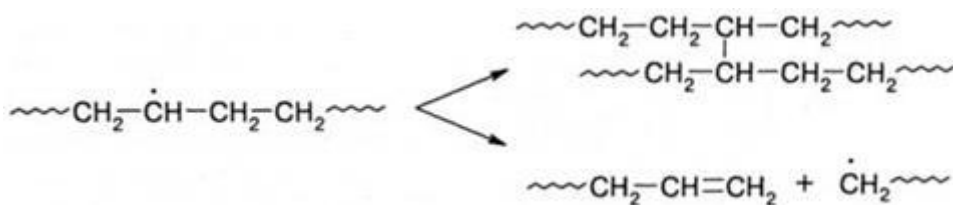
Считается, что при фотолизе полимеров метакриловых и акриловых эфиров наиболее общей реакцией является отрыв сложноэфирных групп и



образование «срединных» радикалов

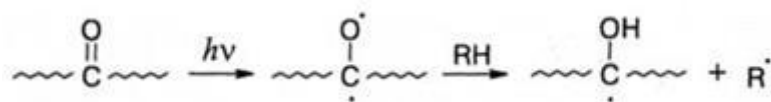
полиметилметакрилата эти радикалы приводят к разрыву цепи посредством β-распада, то в случае полиметилакрилата они рекомбинируют (соединяются), что приводит к сшивке полимера. В обоих случаях среди летучих преобладают формальдегид, метанол, метан, оксид и диоксид углерода. Их происхождение ясно из приведенных выше схем. Фотодеструкция полиэтилена и полипропилена вызывается хромофорными группами, находящимися в составе примесей, добавок, продуктов окисления полимера, а также дефектами макромолекулярной структуры. При поглощении ими квантов света образуются «первичные» радикалы, отрывающие атомы водорода от макромолекул. Образующиеся

«срединные» макрорадикалы ответственны за сшивку и разрыв макромолекул, являющиеся основными результатами фотодеструкции полиолефинов:

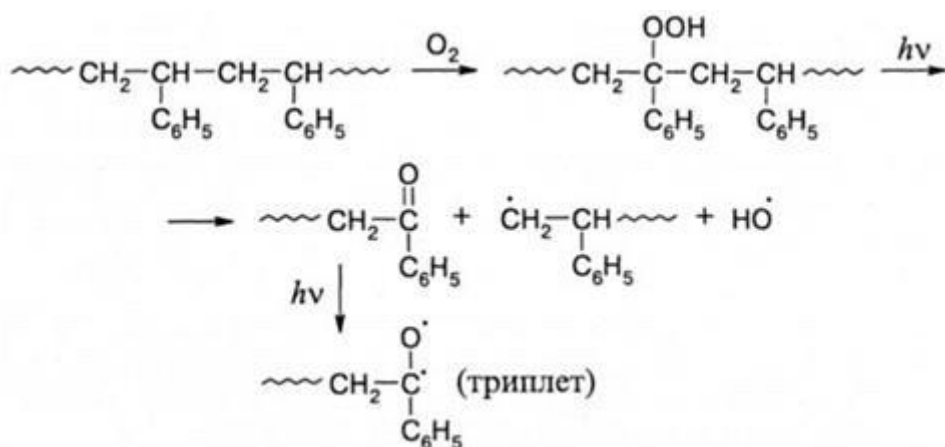


Хорошо известно, что полиэтиленовая пленка, используемая в парниках, не служит больше сезона. Причиной ее разрушения является фотоокислительная деструкция. Роль света в этом процессе заключается в иницировании процесса окисления.

Радикалы, иницирующие процесс окисления, возникают в результате поглощения света хромофорными группами. Они могут находиться в составе полимера, целевых добавок, например, пластификатора, а также в виде примесей. Как правило, различные кислородсодержащие группы образуются в полимерах при их переработке через расплав. В частности, в полиэтилене были обнаружены карбонильные группы по возникновению полосы поглощения в области $1710\text{--}1735\text{ см}^{-1}$ ИК спектра. Поглощение кванта света карбонильной группой может приводить к возникновению радикалов по реакции Норриша I типа, а также по реакции



Выше упоминалось, что при окислении полимеров накапливаются гидропероксидные группы. Свет инициирует распад этих групп и, тем самым, инициирует автокаталитический цепной процесс окисления полимеров. В качестве характерного примера ниже приведена схема фотоокисления стирола:



Фотоокисление полиолефинов

Фотодеградацию полиолефинов связывают в основном с присутствием остатков катализатора, гидропероксидных и карбонильных групп, появляющихся во время производства, переработки или хранения полимера. Все они в разной степени поглощают УФ-свет с длиной волны выше 290 нм и могут участвовать в многочисленных фотохимических реакциях.

Высокая иницирующая способность гидропероксидов и, возможно, пероксидов в основном возникает из-за высоких квантовых выходов (примерно равных 1), с которыми они разлагаются на свободные радикалы.

Карбонильные группы, вероятно, имеют невысокую иницирующую способность. Свободные радикалы, образующиеся первоначально в ходе реакции Норриша типа I, очевидно могут рекомбинировать до любой последующей реакции. Продукты реакции Норриша типа II являются неэффективными фотоинициаторами. Было определено, что имеется существенное различие между альдегидами и кетонами, с точки зрения фотолиза таких полимеров, как ПЭ. Так, альдегиды подвергаются фотолизу в основном по реакции Норриша типа I с образованием свободных радикалов. Кетоны подвергаются фотолизу практически только по реакции Норриша типа II.

С точки зрения инициирования фотоокисления карбонильными группами, особое внимание было уделено карбонильным группам. Однако их значение для фотоинициирования в полиолефинах все еще является предметом обсуждения. Фактически, некоторые результаты приводят к заключению, что соединения с сопряженными карбонильными связями являются фотостабилизаторами. Это явление связано с их способностью подвергаться фотоизомеризации.

Было показано, что после бромирования время индукции фотоокисления полипропилен (ПП) полностью исчезает. Данный результат позволил прийти к заключению, что ненасыщенные группы в ПП, особенно флуоресцирующие ненасыщенные карбонильные группы, влияют на индукционный период фотоокисления, т. е. они оказывают стабилизирующее действие. Данное наблюдение было подтверждено другими экспериментами. В самом деле, экстракция полимера гексаном, удаляющая ненасыщенные группы со структурой ненасыщенных карбонильных соединений, приводит к снижению индукционного периода фотоокисления ПП. С другой стороны, введение гексанового экстракта заметно увеличивает время индукции. В последнем эксперименте стабилизирующий эффект двойных связей преобладает над повышающим чувствительность эффектом дополнительного атактического полимера, внесенного с гексановым экстрактом. Это противоречит ранее полученным результатам, которые свидетельствуют об экстракции повышающих чувствительность полиядерных ароматических соединений.

Результаты экспериментов с бромированием могут считаться сомнительными, поскольку отсутствие индукционного периода может также возникнуть из-за инициирования фотолизом бромированных соединений.

Реакции изомеризации не могут протекать для всех типов ненасыщенных кетонов, которые, вероятно, присутствуют в полиолефинах. Они более характерны, по крайней мере отчасти, для кетонных групп в

положении α к виниленовым (в ПЭ) или этилиденовым (в ПП) группам. Однако кетонные группы, соседние с винильными или винилиденовыми группами, не демонстрируют такой реакции. Более того, концевые ненасыщенные группы можно считать более способными к инициированию, чем аналогичные группы, находящиеся в цепи полимера, поскольку при фотолизе, согласно процессу по типу Норриша I, один из образующихся радикалов является низкомолекулярным. Затем он может более легко диффундировать так, что рекомбинация менее вероятна, чем когда оба радикала имеют высокую молекулярную массу.

Рассуждение, приведенное выше, показывает, что нет очевидных подтверждений ни иницирующего, ни стабилизирующего действия ненасыщенных карбонильных соединений. На деле могут проявляться оба аспекта, причем их относительная важность зависит от полимера и от внешних условий, таких как УФ-свет и температура. Однако эффективной стабилизации можно было бы ожидать только в присутствии этих соединений в количествах, гораздо больших, чем обычно встречается в полимерах.

Некоторые работы показывают, что карбонильные соединения участвуют в образовании синглетов кислорода (1O_2) через перенос энергии от их возбужденного триплетного состояния на кислород в невозбужденном (основном) состоянии (3O_2). Время жизни синглетного кислорода в полимерах достаточно велико, чтобы могло произойти его взаимодействие с двойными связями, ведущее к образованию аллильных гидропероксидов.

Образование синглетного кислорода может быть также вызвано поляридными ароматическими соединениями (нафталином, антраценом), обнаруженными в ПП, и хинонами, возникающими при разрушении антиоксидантов и красителей.

В связи с реакциями инициирования рассматриваются также комплексы с переносом заряда (СГ-комплексы) между кислородом и ПП, полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) и поли-4-метилпентеном. Эти комплексы могут поглощать свет с большей длиной волны, чем сам полимер, и, таким образом, могут стать фотохимически активными.

Некоторые результаты, похоже, указывают на то, что в отсутствие гидропероксидов комплексы с переносом заряда между кислородом и ПП играют решающую роль в инициировании образования гидропероксидов и, следовательно, в инициировании фотоокисления.

Инициирование комплексами с переносом зарядов было предметом споров. Во-первых, указывалось, что такая реакция не может отвечать за инициирование, поскольку гидропероксиды, образующиеся в ПЭ, являются слабыми инициаторами фотоокисления. Взамен была предложена другая реакция, включающая шестичленное переходное состояние и приводящая к образованию транс-виниленовых групп и пероксида водорода. Последний может прямо разлагаться на гидроксирадикалы, если имеет избыточную энергию. В качестве альтернативы он может также давать свободные радикалы при последующем фотолизе. Возможный вклад комплексов с переносом заряда в инициирование фотоокисления все еще является предметом обсуждения. Вместо комплексов с переносом зарядов были представлены соответствующие эксиплексные (комлексо-возбужденные) образования полимер—кислород. Тем не менее, реакции и их продукты остались теми же.

Обнаружение того, что озон в окружающем воздухе играет определяющую роль в инициировании термического окисления таких полимеров, как ПП и ПЭ, имело первостепенное значение для понимания возможного нового механизма фотоокисления. Однако инициирование фотоокисления является сложным, и другие воздушные загрязнители, помимо озона, также могут участвовать в нем, например, диоксид азота и диоксид серы. Сравнение среднемесячных концентраций основных

загрязнений воздуха ведет к интересному наблюдению, что содержание оксида азота и диоксида серы значительно колеблется в течение года, так же, как и концентрация озона. Более того, концентрации оксида азота и диоксида серы наиболее низки летом, когда концентрация озона наиболее высока. Только средняя концентрация диоксида азота остается относительно постоянной в течение всего года. Поэтому инициирование фотоокисления в основном за счет фотолиза диоксида азота должно согласовываться с тем наблюдением, что скорость фотоокисления почти постоянна при выдержке полимера с искусственной экспозицией, например, в везерометре *Weather-O-Meter Ci 65*. Значительное ускорение деструкции в условиях исключительно высоких концентраций озона может быть тогда связано с полным изменением механизма. Одна такая возможность состоит в переходе от инициирования в массе к поверхностному инициированию.

Фотолиз озона является очень эффективным процессом. Он происходит при воздействии не только УФ-излучения, но и видимого света до 590 нм с квантовым выходом, равным 1. Ситуация аналогична для диоксида азота: фотолиз происходит при облучении светом до 370 нм с квантовым выходом до 1 и с уменьшающимся квантовым выходом до 420 нм. Последующие реакции атомов кислорода в основном (невозбужденном) состоянии являются типичными реакциями отрыва водорода. Данные реакции ограничены рекомбинацией атомов кислорода с молекулами кислорода; рекомбинация озона с оксидом азота с образованием кислорода и диоксида азота также участвует в ограничивающих реакциях. Она также может рассматриваться как нейтральная реакция, поскольку, если одна активная молекула инициатора (озона) исчезает, то другая (диоксида азота) возникает. Взаимодействие перокси-радикалов с оксидом азота может играть определяющую роль. Оно затрагивает обычные цепные источники окисления полимера, например,

пероксидные радикалы и оксид азота, присутствующий в качестве загрязнения в воздухе, а также образующийся при фотолизе диоксид азота.

Таким образом, новый потенциальный инициатор фотоокисления возникает без нарушения нормальной цепочки окисления. Фактически, пероксидный радикал трансформируется в более реакционноспособный алкоксильный радикал. При таком каталитическом цикле реакция инициирования сама может быть цепной реакцией, накладывающейся на цепное окисление полимера и в то же время усложняемой им.

Только что обсуждавшееся инициирование окисления загрязнениями воздуха, вероятнее всего, затрагивает поверхностные слои полимера. Тем не менее, некоторые реакции, особенно основанные на каталитическом цикле, могут быть очень важны для окисления в массе. Это могло бы объяснить результаты фотоокисления пленок полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), демонстрирующее в первую очередь поверхностный характер, а также и значительное окисление в массе.

Считается, что инициирование загрязнениями воздуха является только одним аспектом инициирования фотоокисления. Инициирование остатками катализатора (Ti) и прямое инициирование *HALS* являются дополнительными путями реакции. Далее, как уже обсуждалось ранее, в ПП инициирование фотолиза третичными гидропероксидами преобладает после начального периода, если концентрация *HALS* не слишком велика. Более того, фотолиз гидропероксидов может быть также важен в ПЭ в присутствии значительных количеств переходных металлов.

Углеродные радикалы, образующиеся при первичных фотохимических процессах, могут очень быстро взаимодействовать с кислородом. Образующиеся таким образом алкилпероксидные радикалы (RO_2) играют ключевую роль в качестве переносчиков цепи, поскольку они отрывают от полимера в основном водород, и таким образом образуются полимерные радикалы, необходимые для развития окисления. В этой связи следует отметить, что реакционная способность конкретного субстрата

является функцией не только его структуры, т. е. легкости отрыва водорода. Она также определяется растворимостью и скоростью диффузии кислорода. В частично кристаллических полимерах плотность кристаллической фазы обычно выше, чем аморфной фазы, и она почти непроницаема для кислорода. Следовательно, окисление происходит исключительно в аморфном материале. Поли(4-метил-1-пентен) (ПМП) представляет с этой точки зрения исключение: плотности кристаллической и аморфной фаз у него практически одинаковы при 60 °С; при комнатной температуре плотность аморфной фазы даже несколько выше, чем у кристаллической фазы. Было найдено, что изотактический ПМП более чувствителен к окислению, чем атактический ПМП. Это объяснялось тем, что в кристаллитах изотактического ПМП окисление происходит преимущественно по складкам цепей, поскольку напряжение растяжения, возникающее при такой конфигурации цепей, снижает энергию активации окисления, а также тем, что размеры кристаллитов делают кристаллические области проницаемыми для кислорода. Для поли(1-бутена) также найдено, что энергия активации реакции окисления ниже для изотактического полимера, чем для атактического.

Фотоокисление ПЭ

ПЭ менее чувствителен к фотоокислению, чем ПП. Тем не менее, совместное воздействие УФ-света и воздуха вызывает его деструкцию. Общая схема фотоокисления применима и к ПЭ. Однако фотоокисление ПЭ кажется более сложным, поскольку этот полиолефин имеет несколько форм. ПЭВП может производиться двумя основными способами, с участием катализаторов Филлипса или Циглера. Новые технологии принесли еще большее разнообразие. Например, ПЭ высокого давления низкой плотности (ПЭНП) изготавливается без участия катализаторов с металлами и производится или в непрерывном процессе в трубчатых реакторах, или в периодическом автоклавном процессе. Линейный ПЭ низкой плотности (ЛПЭНП) фактически является сополимером этилена с

различными α -олефинами, такими как 1-бутен, 1-гексен, 1-октен, 4-метил-1-пентен. Из-за соответственно высокого числа третичных атомов водорода в ЛПЭНП ожидается, что такой полиолефин будет иметь больше сходства с ПП. Вновь разработанные металлоценовые ПЭ (м-ПЭ) аналогичны ЛПЭНП, но при их производстве не используются циглеровские катализаторы (И) — однако в полимере все же остаются следы катализатора. Помимо коротких и длинных разветвлений цепей во многих типах ПЭ в качестве структурных неоднородностей присутствуют ненасыщенные группы. В основном это винильные и винилиденовые группы, а также незначительное количество виниленовых групп.

Были идентифицированы такие продукты, возникающие в ПЭ при фотоокислении, как винилалкены, кислоты, кетоны, γ -лактоны и сложные эфиры. В отличие от продуктов фотоокисления ПП особенностью фотоокисления ПЭ является присутствие значительно больших количеств винильных групп и кислот, а также меньшее количество сложных эфиров. Следует отметить, что до сих пор в качестве продуктов фотоокисления ПЭ не были достоверно идентифицированы альдегиды. Это может быть следствием либо очень низкой скорости образования, либо высокой скорости окисления в другие продукты, особенно в кислоты.

Наиболее существенным отличием гомополимеров ПЭ от ПП является поведение гидропероксидов при фотолизе. В отличие от ПП гидропероксиды не накапливаются в ПЭ при фотоокислении. Эти результаты отличаются от данных, полученных при термическом окислении, когда гидропероксиды накапливаются и в ПП, и в ПЭ. Гидропероксиды, аккумулярованные в ходе термического окисления ПЭ, были использованы для изучения их фотолиза. Показано, что уровень гидропероксидов быстро падает при воздействии УФ-света. Был сделан вывод, что при переработке ЛПЭНП при 160 °C образование гидропероксидов происходит в α -положении к винилиденовым группам. Было обнаружено, что образовавшиеся

аллильные гидропероксиды инициируют фотолитическое окисление ПЭ. В отличие от предыдущих результатов, было показано, что гидропероксиды, образовавшиеся при термическом окислении ПЭНП при 80-96 °С, не имеют фотоиницирующего эффекта.

Отсутствие фотоиндукции вторичными гидропероксидами было связано с быстрым взаимодействием между алкоксильным радикалом и гидроксильным радикалом, возникающим при гомолитическом расщеплении гидропероксидной группы. Индуктивная роль гидропероксида ПП вызвана невозможностью такой реакции в «клетке» для радикалов, возникающих при гомолитическом расщеплении соответствующих гидропероксидов. Был предложен новый механизм разложения гидропероксидов для объяснения фотолиза гидропероксидов, образованных при термическом окислении ПЭНП. Основные продукты фотолиза, а именно кетоны, сначала считались продуктами бимолекулярной реакции с участием гидропероксида и соседнего сегмента цепи.

Фотоокисление эластомеров

Фотолиз термически образованных гидропероксидов и карбонильных групп кажется самым прямым путем стадии инициирования. Инициирование фотохимического окисления натурального каучука (НК) объяснялось также поглощением света последовательностью сопряженных двойных связей или изолированных двойных связей с дальнейшей электронно-колебательной дезактивацией и образованием свободных радикалов. Это не вполне очевидно. То же справедливо для ненасыщенных карбониллов, образовавшихся при фотоокислении полибутадиена, которые также считались инициирующими веществами.

Стадия инициирования фотоокисления эластомера часто связывалась с реакцией синглетного кислорода, образующегося при химических реакциях или микроволновом разряде в твердом состоянии и в растворе. Хотя точный механизм все еще под вопросом, общепринято, что

синглетный кислород взаимодействует по механизму образования «-енов». Это приводит к образованию гидропероксидных групп и сдвигу в положении двойной связи.

Атака синглетного кислорода считается важной в присутствии повышающих чувствительность (сенсibiliзирующих) примесей, таких как продукты окисления, полиядерные ароматические примеси и различные добавки. Было найдено, что реакционная способность двойных связей эластомеров в растворе не отличается от активности соответствующей двойной связи в модельном низкомолекулярном соединении.

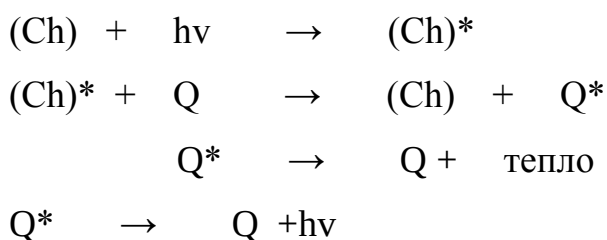
Однако реакционная способность двойных связей при воздействии синглетного кислорода значительно уменьшается в пленках каучука. Так, найдено, что квантовый выход накопления гидропероксида при окислении каучуковой пленки синглетным кислородом почти на два порядка ниже, чем при образовании гидропероксидов в радикальной цепной реакции фотоокисления, сенсibiliзированной бензофеноном. Вследствие этого доминирующим является радикальный цепной механизм. Считается, что реакции синглетного кислорода с полидиенами с образованием «-енов» менее вероятны для 1,2-полидиеновых цепей, чем для 1,4-полидиенов. Это соображение основано на том факте, что в модельных олефинах реакционная способность с синглетным кислородом уменьшается от четырехзамещенных олефинов к тризамещенным и к двухзамещенным. Монозамещенные двойные связи нереакционноспособны.

Потенциальная роль загрязнений воздуха при инициировании фотоокисления исследовалась с упором на полиолефины. Однако было предложено, изучить влияние воздушных загрязнений для эластомеров, как и для других полимеров.

Реакции роста цепи, разветвления и обрыва в эластомерах аналогичны тем, что уже рассматривались для полиолефинов. Обычно делается различие между полибутадиеновыми и полиизопреновыми каучуками.

Квенчинг

Квенчеры (Q) являются светостабилизаторами, способными забирать энергию, поглощенную хромофорами (Ch), присутствующими в массе полимера, и эффективно расходовать ее, предотвращая деструкцию. Энергия может рассеиваться либо в виде тепла, либо в виде флуоресцентного или фосфоресцентного излучения:



Для того чтобы произошел перенос энергии от возбужденного хромофора (донора) на тушитель (акцептор), последний должен иметь энергетические состояния более низкие, чем донор. Перенос может протекать по двум основным механизмам. Первый процесс — перенос энергии большого диапазона, или механизм Фёрстера, 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 при условии, что имеется сильное перекрытие спектра эмиссии хромофора и спектра поглощения тушителя. Механизм Фёрстера считается возможным механизмом стабилизации для УФ-абсорберов с коэффициентом затухания выше 10000. Хотя тушение карбонильных соединений по данному механизму постулировалось несколько раз, оно не было безусловно доказано. Для карбонильных соединений такая дезактивация была исключена с теоретических позиций.

Второй процесс — 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 возбужденного донора. Учитывая большую жизнеспособность возбужденных триплетных состояний (10^{-6} — 10^{-3} с) по сравнению с синглетным (10^{-10} — 10^{-6} с), более вероятен перенос энергии с триплетных состояний. Из расчетов, основанных на допущении статистического распределения и стабилизатора и сенсibilизатора (хромофора) в полимере, был сделан вывод, что обменный перенос энергии не может вносить значительного вклада в стабилизацию. Этот вывод не действует, если между хромофором и стабилизатором имеется какое-либо взаимодействие, например, через водородные связи. Другая возможность стабилизации через перенос энергии, несмотря на статистическое распределение хромофоров и тушителей, появляется при миграции экситонов (делокализованное электронное возбужденное состояние). Последняя система имеет некоторое значение в полимерах с боковыми ароматическими группами. Впервые это было подтверждено экспериментально для поли-N-винилкарbazола.

Из-за преобладающей роли гидропероксидов в фотоокислении полиолефинов тушение возбужденных -ООН групп должно вносить существенный вклад в стабилизацию. Однако возбужденное состояние -ООН является диссоциативным, т. е. срок его жизни ограничен одним колебанием связи О-О. Во время этого короткого периода (примерно 10^{-13} с) контактный перенос энергии на тушитель маловероятен, если только -ООН группа уже не ассоциирована с тушителем.

С практической точки зрения, тушители особенно интересны благодаря своему действию вне зависимости от толщины образца. Поэтому они могут стабилизировать тонкостенные изделия, такие как пленки и волокна.

Перенос энергии на парамагнитные соединения переходных металлов является одной из фотохимических реакций, изучавшихся длительное время, и достаточно рано ставшей приниматься в

расчет при определении механизма действия никельсодержащих светостабилизаторов.

Показано, что фенолят никеля очень эффективно ингибирует фото-окисление изопропилбензола (кумола), сенсibilизированного диэтилкетонем, за счет тушения триплетного состояния диэтилкетона. Имеется корреляция между эффективностью стабилизации ПП рядом диамагнитных соединений никеля и их эффективностью при тушении возбужденных триплетных состояний в ПП.

Технические аспекты светостабилизации

Анализ светостабилизаторов фундаментально очень похож на анализ других добавок. Используются те же методы, тонкослойная хроматография, газовая хроматография и гелепроникающая хроматография.

Промышленные светостабилизаторы обычно доступны в виде порошков, а также в виде более или менее вязких жидкостей. Набор светостабилизаторов часто добавляется в полимер на стадии гранулирования вместе с другими добавками, включая антиоксиданты. Часто светостабилизаторы добавляются на стадии изготовления полимерных изделий, обычно в виде концентратов. Данный метод позволяет добавлять соответствующий комплект стабилизаторов для конкретного применения. Концентраты чаще используются для ввода светостабилизаторов, чем для антиоксидантов.

Полезность светостабилизаторов определяется не только их эффективностью при защите пластмасс от вызванной светом деструкции. Ценовые ограничения, которые зачастую резко сужают возможный выбор, различные химические, физические и токсикологические свойства могут ограничивать или даже исключать их использование в конкретных полимерах или для конкретных целей.

Стабильность и летучесть

Стабилизаторы не должны разлагаться при переработке полимера, т. е. при температурах до 300 °С и более. Большинство коммерческих

светостабилизаторов отвечают этим требованиям. Однако для некоторых производных никеля разложение начинается при температуре около 200 °С.

Гидролитическая стабильность не является проблемой для большинства стабилизаторов. Однако следует обратить внимание на стабильность цвета. Фактически, в зависимости от полимера и окружающих условий, при старении изменение цвета может быть вызвано либо полимерным материалом, либо стабилизирующей системой. Для полимеров, склонных к изменению цвета, таких как полиолефины, пожелтение может быть обычно связано с добавками или продуктами их окисления. Для других полимеров, например, стирольных полимеров, поликарбонатов и полиуретанов (ПУ), изменение цвета, возникающее от полимерной основы, накладывается на возможное изменение цвета, вызванное стабилизаторами. Изменение цвета может также развиваться при экспозиции пластмассы на непрямом дневном свете, в основном за стеклом (наружный дневной свет). Но и изменение цвета при хранении в темноте не является чем-то необычным для пластмасс. Соединения, ответственные за изменение цвета, обычно очень чувствительны к УФ-свету. Поэтому данный тип изменения цвета исчезает при короткой выдержке на прямом солнечном свете или под искусственными источниками УФ-света. Помимо правильного выбора фенольного антиоксиданта, некоторые виды изменения цвета можно свести к минимуму за счет применения соответствующего УФ-светостабилизатора. В этой связи было найдено, что изменение цвета может быть значительно снижено применением N-метил *HALS* вместо N-*HHALS*. Летучесть также может быть важным фактором во время переработки. Так, даже если относительная потеря стабилизатора не очень важна с точки зрения эффективности или экономических параметров, она может быть неприемлема по другим причинам. Одной из таких причин может быть то, что стабилизатор будет оседать в оборудовании, забивая его, что приведет к длительной чистке.

Растворимость, совместимость, миграция и экстракция светостабилизаторов

Совместимость является еще большей проблемой для светостабилизаторов, чем для антиоксидантов. На деле светостабилизаторы обычно используются в значительно больших концентрациях, чем антиоксиданты: до 1 % и более.

Растворимость и совместимость светостабилизаторов являются особой проблемой, если высоко полярные светостабилизаторы используются в неполярных пластиках, таких как полиолефины. Однако даже в ПУ совместимость со светостабилизатором может быть проблемой.

Работа и безопасность

Токсикологические свойства являются одним из наиболее важных факторов, ограничивающих выбор светостабилизаторов. Для многих применений, например, пищевых упаковок, добавки и пластики должны иметь специальные токсикологические разрешения. В этой связи перенос компонентов добавок в пищу за счет миграции или экстракции особенно важен. Правила и разрешения в разных странах различаются.

Другой важный аспект возникает при работе со стабилизаторами до их введения в полимер. Стандарты по безопасности на рабочем месте должны предохранять работников от загрязнения. По этой причине разрабатываются и выпускаются на рынок малопылящие или непылящие модификации добавок.

Практические аспекты светостабилизации

Существует важное различие между стабилизацией по механизму УФ-поглощения и стабилизацией всеми другими рассмотренными механизмами, а именно изменение их относительной эффективности в зависимости от толщины образца и концентрации стабилизатора. Фактически количество поглощенного излучения связано с концентрацией и коэффициентом затухания поглощающих веществ — УФ-абсорбера или

хромофора, так же как с толщиной образца, законом поглощения Ламберта — Бера (*Lambert—Beer*). Следовательно, количество УФ-света, достигающего какой-либо точки в образце, экспоненциально уменьшается с расстоянием до этой точки от поверхности, подвергающейся воздействию света. Из этого следует, что более глубокие слои образца практически полностью экранированы от УФ-света, тогда как верхние слои адекватно не защищены. Стабилизирующие свойства УФ-стабилизаторов, связанные не с механизмом поглощения УФ, а скорее с тушением возбужденных состояний или поглощением свободных радикалов, одинаковы по всему образцу, т. е. не зависят от толщины. Это справедливо также для всех типов светостабилизаторов, которые защищают полимеры по механизмам, не связанным с УФ-поглощением.

Основные представители светостабилизаторов

- 2,4-Дигидроксibenзофенол — эффективный светостабилизатор лакокрасочных покрытий, менее эффективен при стабилизации полиолефинов, поливинилхлорида, полиэфиров. Светостабилизатор ацетатного волокна. Дозировка — 0,1-5 %.
- 4-Алкокси-2-гидроксibenзофенол (Бензон ОА) — светостабилизатор полиолефинов, полистирола, поливинилхлорида, ацетобутирата целлюлозы и др. Дозировка — 0,5-1,5 %. Светостабилизатор полиолефиновых, полиамидных и полиэфирных волокон. Дозировка — 0,5 %. Допущен к применению в полимерах контактирующих с пищевыми продуктами.
- 2-Гидроксibenзо-4-метоксibenзофенол (Бензон ОМ) — светостабилизатор полистирола, пентапласта, поливинилхлорида, ацетобутирата целлюлозы, полисульфонов и других полимеров, а также полиэфирных, полиамидных и полиолефиновых волокон.

- 4-Гептилокси-2-гидроксibenзофeнол — неокрашивающий светостабилизатор поливинилхлорида, полиэтилена и других полимеров.
- 2-(2-Гидрокси-5-метифенил)бензотриазол (Бенозол П) — эффективный светостабилизатор ударопрочного полистирола, полипропилена, поливинил-хлорида, АБС-пластиков. Не окрашивают полимерные композиции. Дозировка — 0,25-3 %.

4. Современный рынок стабилизаторов

Глобальный рынок свето- и термостабилизаторов приближается к отметке в 5 млрд долл. — точнее, к 2018 году ожидается достижение планки в 4,8 млрд. Крупнейшим потребителем стабилизаторов является строительная отрасль (в 2010 году 85 % стабилизаторов использовалось для производства профилей, труб и кабельной изоляции). С учетом растущей моды на сайдинг (устойчивость которого к светоблучению является важнейшим условием), доля УФС в строительстве может лишь возрастать. Неудивительно, что на рынке светостабилизаторов и сейчас отмечается высокий спрос — крупнейшим потребителем стабилизаторов оказался Азиатско-Тихоокеанский регион, на который приходится до половины глобального спроса. Далее следуют Западная Европа и США. Затем идут рынки в Южной Америке, СНГ и Восточной Европе, на Среднем Востоке — там рост спроса на УФС опережает средние значения, достигая 3,5–4,7 % в год.

Мировой рынок еще с 70-х гг. стал пополняться предложениями от ведущих еврокомпаний. Так, почти полвека успешно используется УФС марки Tinuvin, для расширения производства которых в 2001 году компанией Ciba был построен новый завод (в 2009 году Ciba вошла в состав BASF). Компания IPG (International Plastic Guide) испытала и вывела на рынок концентрат УФС марки LightformPP для пленок и спанбондов (это нетканый полипропиленовый микропористый паропроницаемый

изоляционный материал). Новые УФС, помимо светозащиты, уберегают от разрушающего действия пестицидов (в том числе, сернистых), что особенно важно в агропроме. Новые УФС уже начали поставляться в СНГ (как правило, поставки идут из Западной Европы, США и Южной Кореи). Разработки УФС проводят японская Novarex, западные Clariant, Ampacet, Chemtura, BASF. В последнее время все большее влияние приобретают азиатские производители – не только южнокорейские, но и китайские.

Для сельскохозяйственных целей востребованы полиэтиленовые тепличные и парниковые пленки и нетканый полипропиленовый материал спанбонд– для мульчирования. При неоспоримых достоинствах полимерных материалов (например, полиэтиленовая пленка – относительно дешевая, легкая, хорошо пропускает солнечный свет и удерживает тепло), они имели ряд недостатков, ограничивающих рост спроса. Такие материалы разрушались под воздействием ультрафиолета, запотевали, притягивали к своей поверхности пыль и др. В результате срок их службы был довольно короткий. Современная наука разработала целый ряд добавок, придающих сельскохозяйственным пленкам и спанбонду специальные свойства и защищающих их от преждевременного разрушения и изменения микроклимата внутри теплиц и парников. Это УФ-стабилизаторы, УФ-абсорберы, антифоги, антиблоки и др. Часть из этих добавок, например, антиоксиданты, востребованы не только для производства пленок, но и для изготовления садовой мебели, ведер, пластиковых пакетов и других изделий.

Но самый главный враг парниковых и тепличных пленок, а также изделий, находящихся под открытым небом, - солнечный свет, точнее ультрафиолетовое излучение с длиной волны 320-400 нм, которое легко проникает в полимер и разрушает его. Тепличная пленка, в силу своего назначения, практически постоянно подвержена интенсивному влиянию УФ-лучей. В результате активного облучения происходит быстрое «старение полимера». Оно проявляется в распаде макромолекул

полиэтилена на отдельные цепочки. Разрушение внутренней структуры приводит к снижению эластичных свойств пленки: она становится хрупкой, ломкой, начинает рассыпаться. Поэтому самые востребованные добавки для таких изделий – УФ-стабилизаторы. Сейчас практически невозможно представить производство сельскохозяйственных пленок без светостабилизаторов. Потому что не защищенные такими стабилизаторами пленки прослужат всего несколько месяцев. Данные добавки могут продлить срок службы изделий до 3-4 лет.

УФ-стабилизаторы, выпускаемые по рецептурам «RajivPlasticIndustry» и его российского партнера «Интернешнл Пластик Гайд», получили название Lightform. Это название зарегистрировано как торговая марка.

Недавно вышел на рынок концентрат УФ-стабилизатора Lightform PP 39/15. В отличие от обычных светостабилизаторов агрокомплекса, он стоек к пестицидам, в том числе сернистым соединениям, и предназначен для защиты от разрушительного действия солнечного света и ультрафиолетового излучения пленки и спанбонда сельскохозяйственного назначения. Новый светостабилизатор не меняет традиционные достоинства спанбонда: способность пропускать влагу, воздух, нужный для растений спектр света, легкость. Также агроспанбонд остается полностью экологичным и безопасным для людей и растений.

Выбор светостабилизатора зависит от вида полимера (ПЭ или ПП), толщины, назначения изделия, срока службы. У тепличных пленок – учитывают также количество слоев, что будут выращивать, но самый главный вопрос – будут ли применяться химические вещества, в частности, пестициды. Дело в том, что часть пестицидов разрушают некоторые виды светостабилизаторов, и они перестают выполнять свои функции. Пленка даже с УФ-стабилизатором оказывается не защищенной перед солнечной радиацией и быстро стареет.

Некоторые пестициды, например, диметоат, флуфеноксурон, метрафенон и ряд других – не оказывают влияние на светостабилизаторы. Но метрам, тиурам или сера – отличаются сильным действием на добавки. Поэтому под каждую группу пестицидов подбирают определенный вид светостабилизаторов.

Также в пленках сельскохозяйственного назначения используют УФ-абсорберы и гасители, но реже, чем светостабилизаторы. УФ-абсорберы тоже поглощают вредное, обладающее большим запасом энергии УФ-излучение и преобразуют его в безвредную тепловую энергию. УФ-абсорберы предотвращают появление свободных радикалов, а УФ-стабилизаторы уже борются с ними.

При изготовлении пленок сельскохозяйственного назначения также используются антиблоки. Их назначение – предотвратить слипание прилегающих слоев пленки. Используют и многие другие добавки, которые не столько влияют на потребительские свойства изделия, сколько облегчают сам процесс их изготовления.

Для увеличения срока хранения сельскохозяйственных продуктов: овощей, фруктов, мяса и др., упакованных в пластиковые контейнеры и пакеты, «RajivPlasticIndustry» предлагает добавку Keep-Fresh® на основе нано-серебра. Подобные аддитивы уже не первый год используются на российском и мировом полимерных рынках и хорошо себя зарекомендовали. Их предлагают некоторые российские и зарубежные компании. Механизм действия таков. Свежие фрукты портятся, в первую очередь из-за образования в кожуре этилена, который запускает процесс созревания. Добавки на основе специальных поглотителей и улавливателей контролируют концентрацию этилена и не дают ему влиять на продукт, тем самым увеличивая срок его хранения. А нано-серебро обладает антимикробной активностью.

Подводя итоги, можно отметить, что сельскохозяйственные пленки и другие пластиковые изделия стали высокотехнологичными. В их состав

включены различные функциональные добавки, сохраняющие их качество и значительно увеличивающие срок службы. И работа в этом направлении продолжается, что позволяет совершенствовать изделия из них (в частности, сельхозпленки), наделяя их новыми свойствами и усиливая существующие.

Из-за высокой конкуренции производители добавок для полимеров вынуждены удерживать рост цен на свою продукцию и следить за соотношением цена/качество. У индийских производителей есть свои преимущества. Индия – страна, в которой полимерная отрасль не только отличается богатыми научными традициями, но и активно развивается в наши дни. Это связано с тем, что в Индии доступно природное сырье: рапсовое, пальмовое, касторовое масло, которое используют для изготовления многих добавок и красителей.

Также можно сказать, что стоимость современных пленок, содержащих светостабилизаторы, антиоксиданты, антиблоки и др. важные добавки, уже вполне доступна. Тем не менее, сам процесс изготовления таких пленок – непрост и требует специального оборудования, квалификации специалистов, тщательного соблюдения технологий и рецептур. Компания «Интернешнл Пластик Гайд», российский партнер «RajivPlasticIndustry», оказывает технологическую поддержку производителям полимерных изделий.

Стоит учитывать, что срок службы изделий, в частности пленок сельскохозяйственного назначения, зависит не только от наличия в них функциональных добавок, но и от ряда других характеристик. Например, от толщины и количества слоев. Более толстая пленка (в 150 микрон) прослужит дольше, чем тонкая (в 100 микрон). И 3-слойная пленка переживет 1-слойную. Также срок службы зависит от погодных условий, натяжения пленки на теплице и других факторов.

Еще один сложный вопрос – это ГОСТы. Они разрабатывались еще в 80-е гг. и во многом устарели. Поэтому за качество пленок, наличие в них

заявленных добавок и соблюдение технологий отвечает сам производитель. Компании, выпускающие продукцию для своего региона, знающие местные условия не понаслышке и берегущие свою репутацию, возможно, будут хорошим выбором.

Библиографический список

1. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Кудрявцев Я.В. Макромолекулярные реакции в расплавах и смесях полимеров: Теория и эксперимент. –М.: Наука, 2008. –380 с.
2. Куренков В.Ф. Химия и физика высокомолекулярных соединений: учеб. пособие для вузов. 3-е изд., перераб. и доп. – Казань: Инновационно-издательский дом «Бутлеровское наследие», 2009. –292 с.
3. Вторичная переработка пластмасс / Ф. Ла Мантиа (ред.) - СПб: Профессия, 2007. - 400 с.
4. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. –М.: Мир, 1988. –246 с.
5. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров.–М.: КолосС, 2007. –367 с.
6. Технология полимерных материалов: учеб. пособие/ А.Ф.Николаев, В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов и др. – СПб.: Профессия, 2008.–544 с.
7. Гурвич Я.А., Кумок С.Т. Химия и технология промежуточных продуктов, органических красителей и химикатов для полимерных материалов: учеб. пособие для сред. проф.— техн. училищ — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. шк., 1974. — 327 с.
8. Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. Добавки к полимерам: справочник-СПб.: Профессия, 2010. – 1144 с.
9. Стабилизаторы: разновидности, свойства, применение [Электронный ресурс].- Режим доступа: <http://junker-mk.com/articles/p-684.html>- Заглавие с экрана.

Оглавление

Введение.....	3
1. Классификация стабилизаторов.....	4
2. Механизмы действия стабилизаторов.....	8
3. Методы введения стабилизаторов в полимер.....	13
4. Современный рынок стабилизаторов.....	42
Библиографический список.....	47

Редактор и корректор Н.П. Новикова

Техн. редактор Л.Я. ТитоваТемплан 2016, поз. 123

Подп. к печати 29.11.16. Формат 60×84/16. Бумага тип №1.

Печать офсетная. 3,0 уч.-изд.л.; 3,0 усл. печ.л. Тираж 30 экз. Изд. № 123.

Цена «С». Заказ

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД, 198095,
СПб., ул. Ивана Черных, 4.