

А.И. Смирнова, И.И. Осовская

**Функциональные
материалы в производстве
пластмасс:
Антиоксиданты**

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2015

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ РАСТИТЕЛЬНЫХ
ПОЛИМЕРОВ»**

А.И. Смирнова, И.И. Осовская

**Функциональные
материалы в производстве
пластмасс:
Антиоксиданты**

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2015

УДК 678 (075)

ББК 35.6 я7

С 506

Смирнова А.И., Осовская И.И. Функциональные материалы в производстве пластмасс: Антиоксиданты: учебное пособие/СПбГТУРП -СПб, 2015. -31 с.

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

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

Рецензенты: канд.хим.наук, доцент кафедры общей, неорганической и аналитической химии СПбГТУРП Пругло Г.Ф; канд. хим. наук, доцент кафедры органической химии СПбГТУРП Тамм Л.А.

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

Редактор и корректор Т.А. Смирнова

Техн. редактор Л.Я. Титова Темплан 2015, поз.84

Подп. к печати 14.12.15 Формат 60×84/16. Бумага тип №1. Печать офсетная. Печ.л. 2,25, уч.-изд.л. 2,25. Тираж 25 экз. Изд. №84. Заказ № .

Ризограф Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4

© Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, 2015
© Смирнова А.И., Осовская И.И., 2015

Введение

При переработке, хранении и эксплуатации полимеры подвергаются действию тепла, света, кислорода, механических нагрузок и другим воздействиям. В результате этого меняются свойства полимеров: уменьшается механическая прочность, эластичность, возникает хрупкость, изменяется цвет, гладкая поверхность становится шероховатой и т.д. Изменения свойств полимеров, которые приводят к ухудшению качества и сокращению срока службы изделий, называют старением.

Одной из причин старения является окисление полимеров. Окисление происходит на каждой стадии существования полимерного материала – при его производстве и хранении, при переработке в изделия и последующем использовании. Обычно разделяют термомеханическую (в процессе переработки) и термоокислительную (эксплуатация изделия) деструкцию полимерного материала. Различные полимерные материалы обладают различной стойкостью к старению – например, полипропилен сильно подвержен деструкции даже при комнатной температуре, а полистирол и полиметилметакрилат (оргстекло) стабильны даже при температурах переработки.

Старение можно предотвратить введением в полимеры небольших количеств химических веществ — стабилизаторов. При их введении повышается стойкость полимера к внешним воздействиям, расширяются области применения изделий из полимеров и увеличиваются сроки их эксплуатации. По защитному действию в полимерах стабилизаторы условно делятся на несколько классов, от окисления полимеры защищает класс антиоксидантов.

1. Механизм окисления полимеров

В результате деструкции полимеров образуются многочисленные продукты окисления, такие как пероксиды, спирты, кетоны, альдегиды, кислоты, перкислоты, перэфиры и у-лактоны. Повышенные температуры, облучение и такие катализаторы, как металлы и ионы металлов, увеличивают степень деструкции. Большинство полимеров имеют в своей структуре участки, особенно подверженные окислительной деструкции.

Спектроскопические исследования показывают, что продукты деструкции содержат те же функциональные группы, что образуются при окислении низкомолекулярных углеводородов.

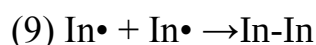
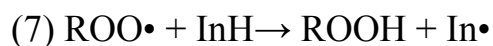
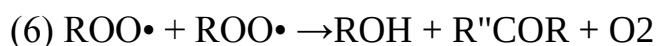
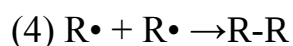
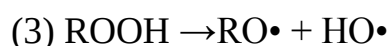
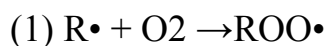
Термопластичные полимеры получают по реакциям цепной полимеризации, полиприсоединения или поликонденсации. Их производство в результате этих реакций, обычно в несколько стадий, приводит к получению промышленного продукта. При переработке полимер подвергается нагреву и механическому сдвигу. Конечные изделия зачастую предназначены для многолетнего использования при минимальных изменениях химических, физических и механических свойств, а также внешнего вида. Однако кислород, тепло, свет и вода действуют в течение всего срока службы пластмассового изделия. В таких условиях полимерные цепи подвергаются разрыву, разветвлению и/или сшивке. В свете этого понимание окислительной деструкции и способов ее предотвращения является фундаментальным для промышленности пластмасс.

Окисление полимеров впервые было исследовано на примере старения натурального каучука. Была обнаружена связь между старением каучука и поглощением кислорода. Реакция взаимодействия органического вещества с молекулярным кислородом позднее была названа автоокислением, поскольку такие реакции зачастую происходят автоматически, как только органический материал подвергается атмосферному воздействию. Автоокисление имеет две основные особенности: автокатализ и ингибирование добавками. Эти

особенности характерны для радикальных реакций (так называемых гемолитических реакций), которые, в свою очередь, практически все являются цепными реакциями.

Как и все свободнорадикальные реакции, процесс автоокисления необратим, и состоит из трёх стадий: инициирование, рост и разветвление, передача и обрыв цепи. В большинстве случаев процесс окисления полимеров характеризуется наличием индукционного периода, в течение которого не происходит видимых изменений.

В общем виде механизм ингибированного окисления углеводородов молекулярным кислородом может быть представлен следующей схемой:



Механизм возникновения первичных свободных радикалов, иницирующих реакцию, ещё окончательно не выяснен. Прямая реакция углеводородов с молекулярным кислородом кинетически и термодинамически не выгодна. Образование радикалов можно объяснить взаимодействием переходных металлов или пероксидов (катализаторов), примесей в мономере со следами кислорода во время полимеризации, приводящих к образованию активных пероксидных радикалов, которые отщепляют водород от цепи полимера, и образуют алкильные радикалы. Энергия активации реакции алкильных радикалов с кислородом очень низка, поэтому реакция идёт очень

быстро при любой температуре с образованием пероксидных радикалов. Реакция отрыва водорода пероксидным радикалом от полимерной цепи обладает довольно высокой энергией активации и является лимитирующей стадией в процессе автоокисления.

Технически получение «абсолютно чистого» полимера просто невозможно. Нельзя исключить дефекты структуры и примеси. К тому же на первом этапе переработки, например при экструзии, литье под давлением и раздувном формовании, образуются добавочные пероксидные радикалы при взаимодействии с молекулярным кислородом в условиях нагрева и механического сдвига. Затем эти пероксидные радикалы превращаются в гидропероксиды за счет отрыва водорода от цепи (реакция 2). Разложение гидропероксидов (реакция 3) на алкоксильный и гидроксильный радикалы является реакцией со значительной энергией активации. Поэтому при повышении температуры скорость реакции увеличивается. Эта реакция, кроме того, ускоряется светом или присутствием ионов металла.

Алкильные радикалы взаимодействуют с молекулярным кислородом, практически не требуя энергии активации, т. е. реакция происходит примерно с одной и той же скоростью при любой температуре с образованием пероксидных радикалов.

Константы скорости реакций большинства алкильных радикалов с кислородом имеют порядок 10^7 — 10^9 моль⁻¹ с⁻¹. Отрыв водорода Н пероксидным радикалом ROO• (реакция 2) требует разрыва связи С—Н. Данная реакция имеет энергию активации и является стадией, определяющей скорость при автоокислении. Структурно скорость реакции отрыва уменьшается в следующем ряду: водород в α-положении в двойной связи С=С (аллил) > бензильный и третичный водород > вторичный водород > первичный водород.

С точки зрения отрыва водорода, первичные и вторичные пероксидные радикалы более активны, чем аналогичные третичные радикалы. В условиях недостатка кислорода, т. е., когда концентрация $[R•]$ значительно выше

концентрации $[R_{OO} \cdot]$, обрыв цепи вызывается рекомбинацией других радикалов, получающихся по реакции(4).

Первостепенное значение имеют те реакции, которые приводят к изменению таких молекулярных характеристик полимера, как молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение. Эти изменения сразу же влияют на свойства, определяющие срок службы полимера. Поэтому такие изменения являются основной причиной преждевременного разрушения материала в окислительной среде.

В целом процесс окисления зависит от величины константы скорости реакции продолжения цепи (k_2) и концентрации перекисных радикалов. Соответствующие гидроперекиси являются первичными продуктами окисления, дальнейший распад которых приводит к различным кислородсодержащим веществам и часто сопровождается разрывом углерод-углеродной цепи.

Присутствующий в окисляющейся системе ингибитор (InH), как правило, реагирует с радикалами $ROO\cdot$ (реакция 7), либо, прерывая цепь окисления, либо уменьшая концентрацию этих радикалов, что приводит к снижению скорости окисления. Естественно, что чем менее активен получающийся из ингибитора радикал, тем меньше вероятность протекания реакции (8). Следовательно, тормозящее действие любого ингибитора окисления зависит, с одной стороны, от скорости реакции перекисных радикалов с ингибитором, а с другой – от активности получающегося из ингибиторов радикала. Малоактивные радикалы $In\cdot$ обычно не способны продолжать цепь (реакция 8) и рекомбинируют друг с другом (реакция 9). Таким образом, относительная активность радикала $In\cdot$ непосредственно в процессе окисления должна определяться отношением констант скоростей реакций k_2/k_7 , которое характеризует максимальную возможность торможения процесса окисления при использовании данного ингибитора (сила ингибитора). Чем меньше это отношение, тем больше возможное тормозящее действие ингибитора.

В полукристаллических полимерах, к которым относятся полиолефины, термоокислительная деструкция представляет собой гетерогенный процесс. Морфология полимера в значительной степени влияет на процесс диффузии и растворения кислорода, который в полиолефинах происходит преимущественно в аморфных областях. Механические свойства полиолефинов в значительной степени определяются зацеплениями проходных молекул, поэтому окисление в этих областях быстро приводит к снижению прочностных характеристик.

Основное влияние на свойства оказывают реакции, приводящие к изменению молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров – реакции обрыва цепи и сшивания (образование гель-фракции). Эти изменения приводят к снижению физико-механических свойств и усложняют переработку полимерных материалов (рис. 1, 2).

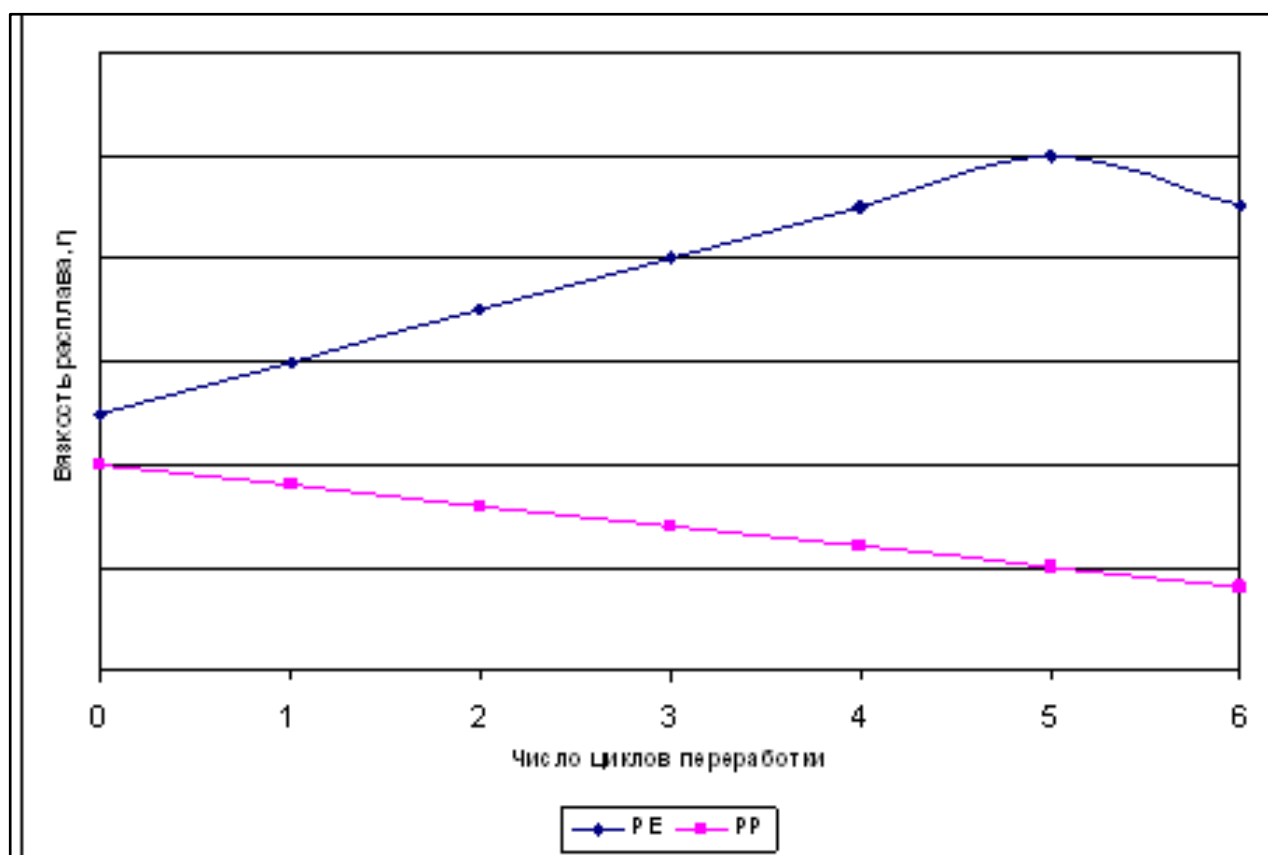


Рис. 1. Зависимость вязкости расплава от числа циклов переработки

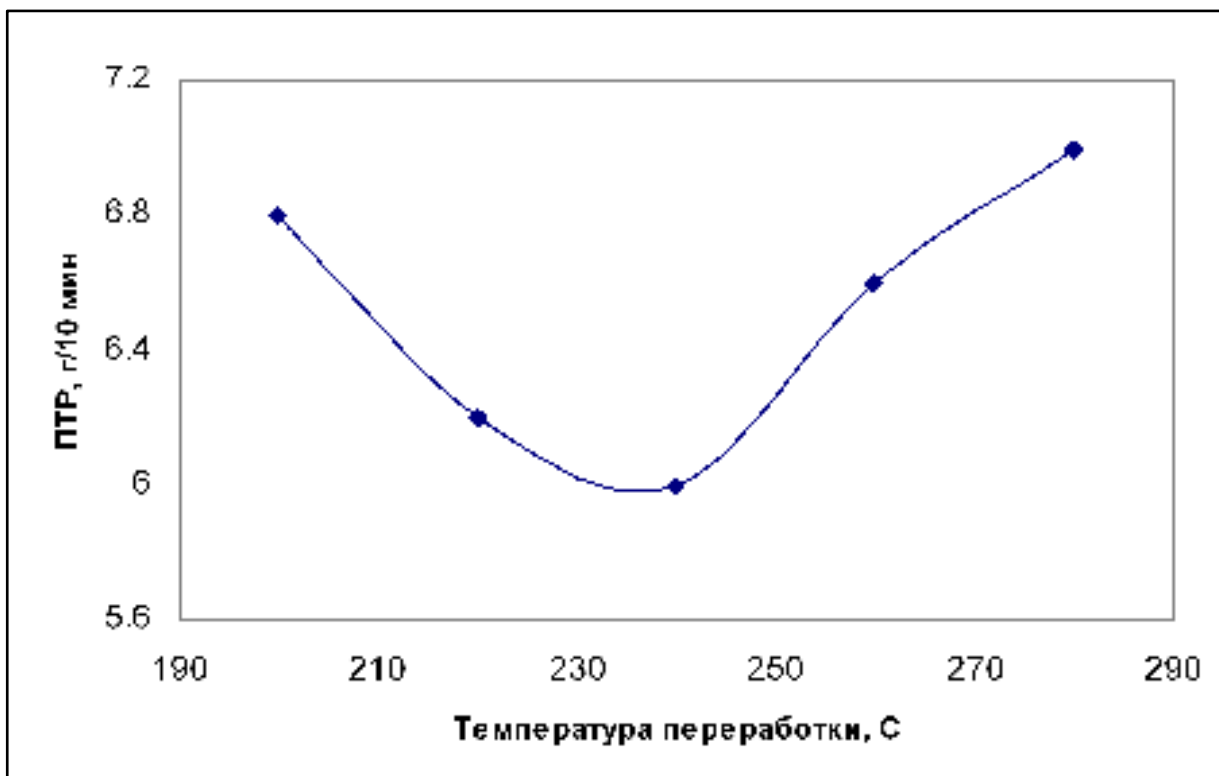


Рис. 2. Зависимость показателя текучести расплава (ПТР) полиэтилена от температуры переработки

2. Механизмы действия антиоксидантов

Окисление органических соединений кислородом воздуха представляет собой цепной процесс. Цепные реакции превращений осуществляются с участием активных свободных радикалов. Для цепных разветвленных реакций окисления характерно увеличение скорости в ходе превращения (автокатализ). Это связано с образованием свободных радикалов при распаде промежуточных продуктов окислительного процесса.

Механизм действия наиболее распространённых антиоксидантов (ароматические амины, фенолы, нафтолы и др.) состоит в обрыве реакционных цепей: молекулы антиоксиданта взаимодействуют с активными радикалами с образованием малоактивных радикалов. Окисление замедляется также в присутствии веществ, разрушающих промежуточные продукты реакций. В этом случае падает скорость образования свободных радикалов. Даже в небольшом

количестве (0,01-0,001%) антиоксиданты уменьшают скорость окисления, поэтому в течение некоторого периода времени (период торможения, индукции) продукты окисления не обнаруживаются. В практике торможения окислительных процессов большое значение имеет явление синергизма – взаимного усиления эффективности антиоксидантов в смеси, либо в присутствии других веществ.

Защита с помощью антиоксидантов особенно важна для продуктов, молекулы которых содержат наиболее чувствительные к окислению ненасыщенные связи (например, жиры). Эффективность действия антиоксидантов достаточно велика. Так, введение в некоторые масла и жиры всего 0,001-0,01% антиоксидантов может надолго приостановить их окисление. Содержание антиоксидантов в ненасыщенных высокомолярных соединениях составляет обычно 0,5-3%; при этом период индукции окисления, характеризующий медленное развитие процесса, возрастает в десятки раз.

Действие антиоксидантов основано на их способности обрывать разветвленное цепное окисление. При этом возможны два механизма: при первом молекула антиоксиданта, содержащая подвижный атом водорода, реагирует с активной частицей окисляющегося соединения – радикалом, ведущим окислительную цепь, с образованием малоактивного радикала. Вдругом - молекула антиоксиданта взаимодействует с промежуточным продуктом окисления, распад которого ведет к разветвлению цепи, с образованием стабильного соединения. По первому механизму действуют производные вторичных ароматических аминов и фенолов (последние, как правило, менее эффективны), по второму – органические производные фосфитов и сульфидов. Совместное применение антиоксидантов, действующих по различным механизмам, иногда приводит к синергичному эффекту.

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 (H-donors) InH, отрыв водорода от полимерной цепи не происходит, по крайней мере, в большей степени, до тех пор, пока полностью не израсходован внешний донор водорода InH ($k_a \gg k_3$). Пригодные к применению в данном процессе доноры водорода характеризуются тем, что они не участвуют дальше в реакциях с отрывом водорода от основной полимерной цепи ($k_{ct} \ll k_a$).



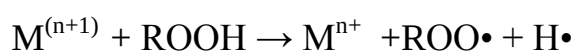
Разрушители гидропероксидов. Соответствующие разрушители гидропероксидов (*Hydroperoxide Decomposers, HD*) превращают гидроперекиси ROOM в нерадикальные, инертные и термически стабильные продукты. Разрушитель гидроперекиси должен эффективно противостоять термолизу гидропероксидной группы. В этом случае может быть подавлено образование разветвлений цепей в цикле автоокисления за счет образования алкокси- и гидроксильных радикалов. Гидропероксидная группа восстанавливается до спиртовой группы ROH, при этом разрушитель перекиси окисляется в стехиометрической реакции. Некоторые первичные продукты окисления разрушителя гидропероксида могут участвовать в последующих реакциях окисления. В этом случае HD действует сверхстехиометрически, что иногда характеризуется как каталитическая активность.

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

Широко используются органические соединения трехвалентного фосфора, такие как фосфиты или фосфониты, органические соединения серы, например сульфиды, и диалкил-дитиокарбаматы или оксидами. Действие подобного донора водорода HD при длительном термическом воздействии на полимер весьма мало.

Акцепторы алкильных радикалов. Захват алкильных радикалов $R\bullet$ немедленно прекращает автоокисление. Однако из-за исключительно высокой скорости реакции кислорода с алкильными радикалами с этой реакцией трудно конкурировать, даже используя любые типы акцепторов С-радикалов.

Дезактиваторы металлов. Ионы металлов катализируют разложение пероксидов, образуя активные радикалы, как показано на схеме:



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

Многофункциональные стабилизаторы. Широко используются стабилизаторы с несколькими стабилизирующими функциями, сочетающимися в одной молекуле, например действующие одновременно, как доноры водорода и разрушители гидропероксидов. Особенно хорошо исследованы пространственно затрудненные фенолы с серными заместителями.

Смеси стабилизаторов. 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, обычно проявляют синергетический эффект. Другими словами, суммарный эффект действия двух стабилизаторов выше, чем можно было бы ожидать на основании суммирования эффектов от каждого из компонентов по отдельности. Противоположный эффект, т. е. если наблюдается эффект меньший, чем сумма вкладов отдельных компонентов, называется «антагонизмом».

3. Типы антиоксидантов

Термоокислительная деструкция полимеров может быть замедлена путём введения соответствующих стабилизаторов, называемых антиоксидантами. Антиоксиданты подразделяются на 2 большие группы – первичные (защищающие готовые изделия в течение всего срока службы) и вторичные (защищают полимер в процессе переработки в изделия).

Кроме этих двух основных типов существуют так называемые дезактиваторы металлов. Хорошо известно, что ионы переходных металлов (например, меди) ускоряют реакции разложения полимеров (рис.3). Дезактиваторы образуют стабильные комплексы с металлом и снижают скорость реакции.

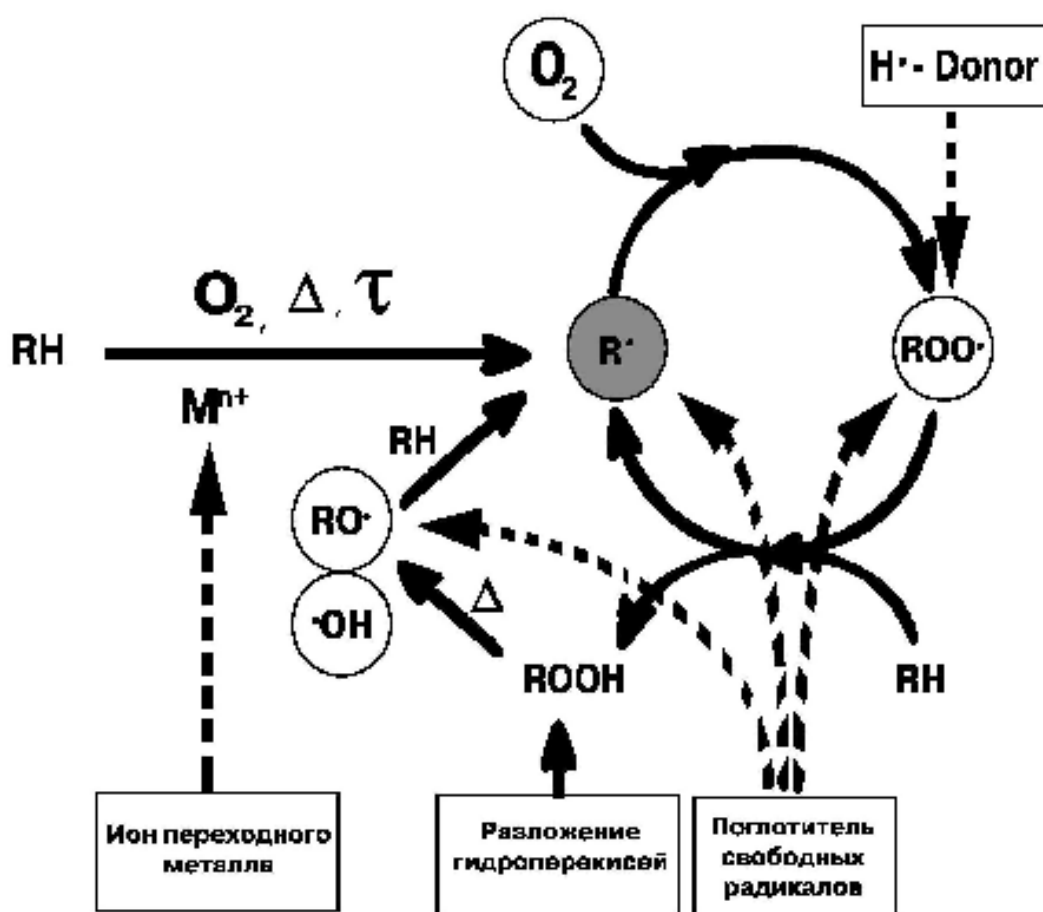


Рис. 3. Механизм ингибирования реакции автоокисления антиоксидантами разных типов

Первичные антиоксиданты. Также называются донорами протона и поглотителями свободных радикалов. К этому классу относятся замещённые фенолы, вторичные ароматические амины и производные бензофурана. Соединения этого типа представляют собой массивную, малоподвижную молекулу с подвижным, легко отщепляющимся атомом водорода, который реагирует со свободным радикалом. Активность образующегося после отщепления водорода радикала существенно ниже активности алкильного радикала полимера.

Фенольные антиоксиданты обладают рядом неоспоримых преимуществ – высокоэффективны, не летучи, разрешены к применению в прямом контакте с пищевыми и косметическими продуктами. Кроме того, в соответствии с европейским и американским законодательством разрешено использовать природный антиоксидант витамин Е (α-d токоферол).

Применение вторичных и ароматических аминов в пищевой упаковке ограничено, кроме того, они могут вызвать изменение цвета изделия, поэтому применяются в основном в окрашенных в тёмные цвета изделиях. Фенольные антиоксиданты также способны в соответствующих условиях образовывать окрашенные производные бензохинона, поэтому в процессе переработки может потребоваться не только защита полимера, но и защита первичного антиоксиданта.

Антиоксиданты данного типа особенно эффективны при стабилизации полиэтилена низкой и высокой плотности (0,01-0,1 %масс.), особенно в кабельной и трубной изоляции, полипропилена (в трубах горячего водоснабжения); полистирола и его сополимеров (УПС, АБС). Также может использоваться для стабилизации ПВХ (растворим в пластификаторе), чтобы предотвратить охрупчивание кабельной изоляции. Возможно также использование в полиамидах и полиуретанах.

Эффективность первичных антиоксидантов значительно повышается в присутствии фосфитов и тиоэфиров (вторичные антиоксиданты), с которыми они образуют синергические смеси. При использовании синергических смесей

в таких полимерах как полиэтилен и полипропилен эффективность стабилизирующей системы возрастает в 2-3 раза по сравнению с отдельными компонентами.

Вторичные антиоксиданты. Взаимодействуют с гидропероксидами и разрушают их без образования активных радикалов. Образующиеся продукты должны обладать очень низкой реакционной способностью и высокой термической стабильностью. Скорость взаимодействия вторичных антиоксидантов с гидроперекисями должна быть выше скорости термоллиза пероксидов. В этом случае стадия роста и разветвления цепи в цикле автоокисления подавляется. Гидропероксиды восстанавливаются до спиртов, а антиоксидант окисляется. К этому классу относятся органические соединения трехвалентного фосфора (фосфиты и фосфониты), металлические соли дитиокарбаматов и дитиосульфатов и тиоэфиры.

Фосфиты и фосфониты считаются наиболее эффективными в группе вторичных антиоксидантов. Они прекрасно подходят для защиты полимеров и первичных антиоксидантов в процессе переработки в изделия. Единственным недостатком таких соединений является чувствительность к гидролитической деструкции, приводящей к образованию кислых соединений, вызывающих коррозию перерабатывающего оборудования. В таких случаях предпочтительнее использовать ароматические фосфиты, которые обладают большей термостабильностью, например тринионилфенил фосфит (TNPP).

Среди сульфосодержащих антиоксидантов наиболее важную роль играют тиоэфиры (эфиры 3,3-тиодипропионовой кислоты). При термическом разложении тиоэфиров выделяются серосодержащие продукты, разлагающие гидроперекиси. Тем не менее, соединения этого типа не обеспечивают стабильности расплава в процессе переработки. Их основное применение – длительная термостабилизация полимеров работающих при высоких (100-150⁰С) температурах. В основном используются в смесях с фенольными антиоксидантами.

4. Стабилизация различных полимеров

Полиолефины. Для стабилизации полиолефинов в процессе переработки чаще всего применяются сложно замещённые фенолы. Их эффективность зависит от количества фенольных групп, являющихся донорами водорода, и от заместителей в положении 2,6. В большинстве случаев используются синергические смеси фенольных и фосфитных антиоксидантов, обладающие большей эффективностью.

Во время переработки ПЭВП (ПНД), полученного на хромовых катализаторах, может происходить как сшивание, так и деструкция цепей, что приводит к значительному ухудшению физико-механических свойств. При стабилизации таких полимеров высокую эффективность показали синергические смеси фенольного и фосфитного антиоксиданта в соотношении 1:4. Переработка ПЭВП, полученного на титановом катализаторе, обычно приводит к снижению молекулярной массы, и в данном случае предпочтительно использовать смеси фенольного и фосфитного антиоксиданта в соотношении 1:1.

Стабилизация линейного полиэтилена, полученного на катализаторах Циглера-Натта, осуществляется таким же образом.

При высокотемпературной переработке полиолефинов, в особенности при литье под давлением высокомолекулярных марок полипропилена, рекомендуется использовать производные бензофурана совместно с бинарными смесями фенол/фосфитных стабилизаторов.

Для повышения стойкости к длительному воздействию высоких температур рекомендуется использовать синергические смеси фенол/тиоэфир. Это особенно заметно при длительной выдержке полипропилена при повышенной температуре (150⁰С) в печи. Присутствие тиосинергиста позволяет предотвратить появление пятен и изменение цвета.

В настоящий момент стабилизирующие системы на основе фенолсодержащего антиоксиданта и тиоэфира считаются лучшим решением

для стабилизации ПЭВП и линейного ПЭНП благодаря оптимальному соотношению цена-качество. Максимальная эффективность достигается в соотношении 1:2 или 1:3. Очень часто такие системы используются для стабилизации полибутена-1, используемого в производстве труб для горячего водоснабжения. Такие системы удовлетворяют самым жёстким требованиям (высокая эффективность, отсутствие миграции), предъявляемым к таким изделиям.

При стабилизации изделий, используемых в контакте с горячей водой (детали стиральных машин и т.п.) необходимо, чтобы антиоксидант не вымывался водой. Изменение цвета в таких условиях (вода при температуре 90⁰С) зависит от структуры фенольного антиоксиданта. Необходимо выбирать антиоксидант таким образом, чтобы не образовывались окрашенные в жёлтый цвет производные бензохинона. Из-за большого количества переменных параметров необходимо тестировать антиоксидант исходя из конкретных условия применения.

При выборе стабилизирующей системы для производства кабельной изоляции необходимо учитывать, что присутствие ионов меди ускоряет разложение гидроперекисей и повышает скорость деструкции полиэтилена. В таком случае необходимо вводить в систему дезактиваторы металлов.

Многие изделия из полиолефинов, особенно в медицинской промышленности, подвергаются стерилизации гамма-излучением. Вследствие высокой энергии облучения образуются активные карбонильные радикалы, ускоряющие процесс автоокисления и срок службы изделия сокращается. В этом случае необходимо использовать антиоксиданты совместно с поглотителями свободных радикалов. Наибольшей эффективностью обладают системы, содержащие фенол/фосфитный антиоксидант совместно с НА(L)S (сложнозамещённые амины, производные пиперидина), поглощающие свободные радикалы.

Полистирол и его сополимеры. В большинстве случаев полистирол общего назначения (ПСС, ПСМ) довольно стабилен как в процессе

переработки, так и в процессе использования готовых изделий и не требует стабилизации. Тем не менее, некоторое отрицательное воздействие температура всё же оказывает. Это заметно при вторичной переработке отходов термоформованных и вспененных изделий. Для нормальной вторичной переработки материал должен обладать достаточной вязкостью (молекулярной массой более 300000г/моль), чтобы не происходило опадание пены. Существуют антиоксиданты, позволяющие предотвратить снижение вязкости (молекулярной массы) полистирола в процессе переработки. Наилучшие результаты достигаются, когда антиоксидант (фенольного типа) вводится в реакционную смесь на стадии полимеризации. Фосфиты и фосфониты значительно влияют на скорость полимеризации, поэтому их вводят после процесса, на стадии гранулирования.

При переработке сополимеров стирола, например САН, основной вклад в процесс разложения делает акрилонитрильный компонент, содержание которого составляет 25-35%. В основном, это изменение цвета (пожелтение), которое можно предотвратить путём введения синергических смесей антиоксидантов первого и второго типа (фенол-фосфитные).

Сополимеры стирола и бутадиена (УПС) более чувствительны к термоокислительной деструкции, чем гомополимер стирола. Деструкция проявляется в изменении цвета (пожелтении) и снижении физико-механических (ударная вязкость и эластичность) свойств, поэтому необходимо введение соответствующего антиоксиданта. Введение антиоксидантов возможно как до, так и после процесса полимеризации. Единственное ограничение – нельзя вводить вторичные антиоксиданты, если процесс полимеризации инициируется перекисями.

Наибольшей эффективностью обладают антиоксиданты фенольного типа. Кроме того, стеараты металлов, используемые в качестве скользящих добавок в процессе переработки в изделия, в значительной степени влияют на термостабильность материала, поэтому следует тщательно выбирать дозировку и тип скользящей добавки при

переработке полистирола. Самым простым решением в данном случае является использование амидов, например EBS (этилен бистеарамид).

АБС,изготовленный методом полимеризации в массе, более стабилен, чем полученный в результате эмульсионного процесса вследствие отсутствия следов эмульгатора и коагулянта. Антиоксиданты могут добавляться как во время, так и после полимеризации. Наилучшие результаты достигаются при использовании синергических смесей фенольных антиоксидантов с тиозфирами. Такие системы позволяют предотвратить как изменение цвета, так и потерю прочностных характеристик. В некоторых случаях, в зависимости от состава смолы АБС, добавление фосфитного антиоксиданта к бинарной смеси фенол/тиосинергист даёт значительный эффект. При переработке АБС следует помнить, что светостабилизаторы и антипирены, часто применяемые в изготовлении изделий, могут взаимодействовать с антиоксидантами, что может привести к значительному снижению срока службы изделия, или потере других, не менее важных свойств.

Ударопрочный полистирол (УПС или *HIPS*)производится в основном непрерывным синтезом в массе. Сополимеры стирола и бутадиена более чувствительны к окислению, чем кристаллический ПС. Поэтому происходят пожелтение и потеря механических свойств полимера и требуются соответствующие антиоксиданты для защиты сополимера во время переработки и эксплуатации. Антиоксиданты можно добавлять на различных стадиях в реакционную массу до, во время и после полимеризации. Обычно добавляется концентрированный раствор стабилизаторов, и поэтому важна растворимость стабилизаторов в растворителе (стироле).

Может ли быть стабилизатор добавлендо или во время полимеризации — зависит от способа инициирования полимеризации. Если используется термическое инициирование полимеризации стирола, введение антиоксидантов возможно на каждом этапе процесса. При полимеризации, инициированной пероксидами, только фенольные антиоксиданты можно добавлять до или

вовремя процесса. Добавка фосфитов не рекомендуется, поскольку фосфиты значительно влияют на кинетику.

Полиамиды. Промышленно производятся полимеры различного состава, среди которых наиболее важными являются ПА 6, ПА 66, ПА 46, ПА 11 и ПА 12. Окислительная деструкция зависит от кристалличности и плотности аморфной фазы ПА. Традиционно алифатические полиамиды стабилизируют небольшими количествами солей меди (до 5ppm) в сочетании с ионами галогенов, таких как йод и бром. Эффективность таких стабилизирующих систем удивительна, поскольку известно, что ионы меди действуют как стимуляторы деструкции в полиолефинах. Механизм стабилизации соединениями медь/галоген все еще является предметом исследований.

Ароматические амины являются классическими стабилизаторами для увеличения длительной термостабильности(LTTS),но приводят к изменению цвета ПА. Фенольные антиоксиданты помогают стабилизировать алифатические полиамиды, улучшая исходный цвет после поликонденсации. Такие антиоксиданты можно добавлять в конденсационную массу, предпочтительно до завершения реакции поликонденсации.

Ароматические полиамиды обладают высокой термостабильностью, и в большинстве случаев не требуют стабилизации. Термоокислительная деструкция алифатических полиамидов зависит от степени кристалличности и от плотности аморфной фазы. Традиционным стабилизатором для алифатических полиамидов являются смеси солей меди (не более 0,005%) с галогенсодержащими соединениями (ионы йода или брома). Эффективность такой системы не совсем понятна,так как хорошо известно, что ионы переходных металлов инициируют и ускоряют процесс деструкции. Детальный механизм стабилизации всё ещё не описан, и является предметом исследований.

Чаще всего в качестве стабилизаторов для продления срока службы изделий используются ароматические амины, но их применение ограничено только тёмными цветами, поскольку они вызывают изменение цвета. В

процессе переработки стабилизация обычно не требуется. Основная причина ухудшения свойств полиамидов при переработке – гидролитическая деструкция, поэтому требуется сушка. Применение фосфитов ограничено тем, что они ухудшают текучесть, что особенно заметно при производстве тонкостенных изделий. При повышенных температурах (150⁰С) наибольшей эффективностью обладают традиционные стабилизирующие системы (медь/йод), но при более низких температурах наибольшую эффективность показывают фенольные антиоксиданты или их комбинации с фосфитами.

Изменение цвета полиамидов не всегда свидетельствует о снижении физико-механических свойств, так как изменение цвета происходит очень быстро, но прочностные и деформационные свойства сохраняются на начальном уровне.

Полиамиды широко используются для изготовления волокон и нитей для текстильной промышленности, где продление срока службы изделий очень важно. В данном случае рекомендуется использовать фенольные антиоксиданты, либо их синергические смеси с фосфитами, показывающие большую эффективность по сравнению с традиционными системами. К тому же при контакте с водой возможно выделение солей стабилизатора, в особенности галогенидов. Такие же закономерности наблюдаются при исследовании термостабильности стеклонаполненных полиамидов, применяемых в автомобильной промышленности.

Эластомеры отличаются от других полимеров, поскольку имеют особую молекулярную структуру, придающую им высокую эластичность. Важно различать чистые полимеры (необработанный или сырой каучук) и сшитые (вулканизированные) каучуки (резины). В данном разделе рассматривается стабилизация только невулканизированных синтетических эластомеров. Это следующие эластомеры:

- полибутадиен (BR или СКД);
- полиизопрен (FR или СКИ);
- статистический сополимер стирол-бутадиен-стирол (SBR или СКС);

- сополимер акрилонитрил-бутадиен (NBR или СКН);
- этилен-пропиленовый каучук (EPR, EPDM или СКЭП, СКЭПТ);
- блок-сополимеры стирол-бутадиен-стирола (SBS).

Самыми распространенными эластомерами являются SBR, BR и EPR или EPDM. Помимо вулканизатов, данные эластомеры используются также в технических устройствах, где требуется стойкость к механическим ударам. Например, детали автомобилей из полипропилена или ударопрочного полистирола.

Полибутадиен (BR, СКД) получают с использованием либо алкил алюминиевых катализаторов Циглера—Натта, дающих BR каучук с высоким содержанием цис-изомера, либо в присутствии бутиллитиевого катализатора, дающего BR с низким уровнем цис-структур. Полимеры, содержащие двойные связи, склонны к сшивке и гелеобразованию при нахождении в условиях термомеханических или термоокислительных воздействий.

Переработка BR в смесителе Брабсндера приводит к увеличению крутящего момента, что зависит от использованного антиоксиданта. Сочетание фенола и фосфита обеспечивает стабильность BR при переработке. При термостарении гелеобразование происходит при увеличении времени выдержки. Фенольные антиоксиданты с соответствующими ионными группами обеспечивают лучшую эффективность во многом благодаря тому, что такие антиоксиданты действуют как разрушители пероксидов.

Полиизопрен (IR, СКИ) получают полимеризацией в растворе с использованием либо металл-комплексных, либо бутиллитиевых катализаторов. Полимеры, содержащие изопреновые звенья, разрушаются с разрывом цепи при воздействии термомеханических или термоокислительных условий. Добавка первичных антиоксидантов, таких как фенолы, улучшает стабильность. Поведение при старении также зависит от наличия остатков катализатора, т. е. ионов Li или Ti. Лучшим антиоксидантом для полиизопрена обычно является АО-26.

Статистический сополимер стирола с бутадиеном (SBR, СКС) используется в течение ряда лет благодаря прекрасному соотношению цены и качества. В настоящее время имеется два типа SBR: E-SBR (эмульсионная полимеризация), который занимает на рынке большее место, чем какой-либо другой синтетический эластомер, и S-SBR (растворный процесс полимеризации). Основными областями применения обоих каучуков являются производство шин, литевых и экструзионных изделий, а для S-SBR — модификаторы ударной вязкости для УПС (ударопрочного полистирола). Поскольку SBR содержит бутадиен, он склонен к сшивке и гелеобразованию при переработке или в термоокислительных условиях.

Результаты термостарения E-SBR показывают, что старение при 70°C вызывает увеличение вязкости. Наилучшие результаты дает использование антиоксидантов, особенно соответствующих фенолов с тиозаместителями, таких как А0-24. Сочетание фенола с фосфитом дополнительно способствует стабильности при переработке.

Коагулянты, например $\text{NaCl}/\text{H}_2\text{SO}_4$, полиамин/ H_2SO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ и условия коагуляции, такие как продолжительность и pH среды, также влияют на поведение при старении.

Основные области применения бутадиен-стирольных латексов (X-SBR или БСЛ) — покрытия для бумаги, подложки ковров, нетканые материалы и текстильные основы. Во всех применениях важным фактором является изменение цвета при старении. Фенольные антиоксиданты способствуют хорошему сохранению цвета. Ухудшение механических свойств происходит в X-SBR параллельно с изменением цвета. Фенольные антиоксиданты с тиозаместителями и в этом случае помогают предотвратить изменение цвета. Другими часто используемыми антиоксидантами являются АО-20 и АО-37.

Модифицированный эластомером ПП, получаемый компаундированием ПП с каучуком EPR, или EPDM (СКЭП или СКЭПТ) все чаще заменяют на недавно разработанные марки ударопрочного ПП. Такие материалы получают последовательной сополимеризацией в реакторе. Оба типа ударопрочного ПП,

т. е. и полученный компаундированием, и реакторные марки, стабилизируются в соответствии с теми же принципами, что и полиолефины. Использование фосфита, например PS-2, в сочетании с акцептором алкильных радикалов типа АО-32 или АО-34, и пространственно затрудненного фенола может еще более улучшить стабильность сополимеров этилен-пропилена при переработке, особенно при высоких температурах. Стабилизация эластомерной фазы в таких материалах особенно важна, поскольку окисление ведет к потере ударной вязкости эластомер-модифицированным ПП, полученным компаундированием.

Полиэфир. ПЭТФ обычно перерабатывается и используется без применения антиоксидантов. Однако известно, что введение при поликонденсации трифенил- или триметилфосфата позволяет улучшить стойкость волокон к гидролитической деструкции.

ПБТФ чуть менее стабилен при длительной выдержке при высоких температурах. Наилучшие результаты наблюдаются при использовании фенол-фосфитных антиоксидантов и смесей фенол/тиоэфир.

Поликарбонат. Окисление поликарбонатов проявляется в изменении цвета. Это является значительным недостатком, так как одним из наиболее ценных свойств поликарбоната, помимо высокой теплостойкости и ударной вязкости, является его прозрачность. Стойкость поликарбоната к термоокислительной деструкции и изменению цвета в значительной степени зависит от концентрации свободных фенольных групп. Кроме того, гидролиз поликарбоната ускоряется в кислой среде, поэтому необходимо избегать применения кислых соединений. Использование фосфитов и фосфонатов возможно только в присутствии поглотителей кислот. Переработка поликарбоната ведётся при высоких температурах ($> 300^{\circ}\text{C}$), поэтому необходимо использовать термостойкие антиоксиданты.

Полиуретаны. Полиуретаны (*PUR*, ПУ) чаще всего используются в виде эластичных литых пен, гибких вспененных плит, жестких микроячеистых пен (*RIM-PUR*) и термопластичных полиуретанов (*T-PUR*, ТПУ).

Окислительная стабильность полиуретанов зависит от их строения, особенно химического строения полиола. Термоокислительная стабильность полиуретанов с сегментами сложных полиэфиров обычно выше, чем у ПУ с сегментами простых полиэфиров. При производстве полиуретановых пен выделяется большое количество тепла при реакции полиола с изоцианатом [1]. В присутствии кислорода метиленовые группы, соседние с С-О-группами, быстро окисляются до пероксидных. Температуры выше 160°C могут привести к внутреннему окислению в сформированном вспененном блоке с изменением цвета на желтый и коричневый (подгоранию). Более того, при температурах выше 170°C может произойти спонтанное самовоспламенение. Поэтому необходимы эффективные антиоксиданты для предотвращения неконтролируемой окислительной деструкции.

Стабильность полиуретанов при окислении можно оценить по измерению стойкости к окислению соответствующего полиола.

5. Влияние наполнителей и пигментов на процесс окисления полимеров

При изготовлении изделий из полимеров очень часто используются различные наполнители и красители, такие как тальк, мел, сажа, диоксид титана, и широкий спектр органических и неорганических пигментов.

Наполнители выполняют различные функции – повышение жёсткости, снижение усадки, повышение размерной стабильности, упрочнение и т.д. По различным оценкам около 25% используемого в мире полипропилена содержит наполнитель. В основном используется мел, тальк, стекловолокно, иногда слюда и волластонит. Но помимо улучшения свойств, некоторые наполнители отрицательно влияют на термо- и светостойкость полимеров. Например,

термостабильность наполненного мелом или тальком полипропилена ниже термостабильности чистого полимера. Но следует отметить, что термостабильность наполненного тальком полипропилена (даже содержащего антиоксидант) значительно ниже термостабильности полипропилена, наполненного мелом. Основное влияние на стабильность полимера оказывают примеси ионов переходных металлов, содержащиеся в наполнителе, а также природа поверхности наполнителя. Карбонат кальция легко подвергается обработке соответствующими реагентами, повышающими совместимость с полимерами и нивелирующими отрицательное влияние на термо- и светостойкость изделий, в то время как модификация талька не приводит к столь значительным результатам. Основной причиной снижения стойкости к окислительной деструкции тальконаполненных изделий является адсорбция антиоксидантов наполнителем. Существуют данные, что обработка поверхности талька эпоксидами позволяет существенно снизить адсорбцию и восстановить стойкость материала к термоокислительной деструкции.

Значительная часть изделий из полиолефинов, особенно в автомобильной и трубной промышленности, окрашена в чёрный цвет. Стойкость таких изделий к термоокислительной деструкции по сравнению с чистым полимером снижается. Доказано, что различные типы сажи (печная, газовая, канальная) по-разному влияют на стойкость к термоокислительной деструкции полимеров. Степень влияния зависит от размера частиц, площади поверхности, структурности и pH. Наибольшим отрицательным эффектом обладают щелочные типы сажи с очень большой площадью поверхности. В таких случаях рекомендуется использовать синергические смеси антиоксидантов фенольного типа с тиоэфирами. Также хорошие результаты показывают аминные стабилизаторы (HAS), которые обычно применяются в качестве УФ стабилизаторов.

Основной белый пигмент – диоксид титана используется в двух модификациях – рутил и анатаз. Анатазная модификация значительно ускоряет деструкцию полимеров и применяется для изготовления

саморазрушающихся плёнок, а рутильная форма не оказывает влияния на термостабильность полимера, поскольку частицы диоксида титана обработаны различными модификаторами (оксид алюминия, кварц, ВЖК), улучшающими перерабатываемость, погодостойкость и т.д. в зависимости от конечного применения.

Неорганические пигменты в целом отрицательно влияют на стойкость полимеров к окислительной деструкции, так как либо основной металл, либо примеси в пигментах ускоряют процесс. Основным преимуществом неорганических пигментов по сравнению с органическими является их высокая термостойкость. Кроме того, существует проблема утилизации таких пигментов, содержащих тяжёлые металлы.

Органические пигменты не вызывают проблем с утилизацией, но, помимо низкой термостойкости, являются зародышами кристаллизации, и могут вызывать значительную усадку и коробление изделий при литье под давлением. В таком случае следует использовать пигменты, не вызывающие усадки и коробления (NW – non warpage pigment).

6. Основные направления развития

В настоящее время антиоксиданты всё шире используются для вторичной переработки пластмасс, позволяя предотвратить ухудшение физико-механических и технологических свойств.

Разработка термически стабильных, эффективных стабилизаторов для высокотемпературных полимеров представляет собой развивающуюся область. Подходящие акцепторы С-радикалов смогут обеспечить максимальную эффективность.

Антиоксиданты, связанные с легко окисляемыми фазами многофазных полимерных смесей, могут обеспечить дополнительную стабильность таких материалов.

Все более важным становится рецикл отходов полимерных материалов. Введение подходящих стабилизаторов для защиты при переработке и на длительное время может позволить использовать рециклируемый материал для новых применений.

Современные пластмассы содержат все большее число различных добавок, таких как технологические и термоокислительные стабилизаторы, светостабилизаторы, технологические процессинговые добавки, наполнители, армирующие и окрашивающие добавки. Такие сложные системы требуют специально разработанных решений для конкретных применений, чтобы предотвратить отрицательное взаимодействие различных компонентов и по возможности усилить синергетический эффект, улучшающий их действие. Следует учитывать и требования законодательства, касающиеся использования добавок. Можно ожидать развития тенденции к созданию многокомпонентных систем, причем предпочтение будет отдано легким в работе и не образующим пыли промышленным препаратам.

В последнее время основные усилия в разработке антиоксидантов были направлены на облегчение работы с такими продуктами. Ключевым фактором является однородное распределение антиоксиданта в полимере. Производители активного компонента стремятся к разработке наиболее удобной выпускной формы антиоксиданта, а производители суперконцентратов разрабатывают технологические приёмы, позволяющие добиться однородности распределения добавок.

Основным требованием к антиоксидантам, помимо удобства работы, является увеличение эффективности антиоксидантов (продление срока службы изделия) при более низких дозировках, сохранение цвета или прозрачности в тех случаях, когда это необходимо. Это достигается разработкой синергических смесей антиоксидантов разных типов.

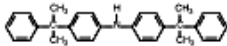
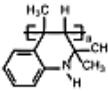
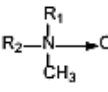
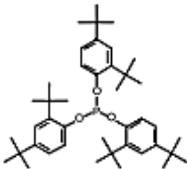
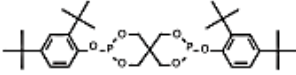
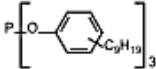
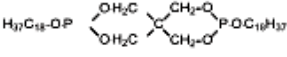
Одним из важнейших направлений становится разработка высокоэффективных нетоксичных, не обладающих запахом антиоксидантов для использования в медицине и в секторе пищевой и косметической упаковки.

Приложения

Таблица 1. Первичные антиоксиданты

		Молекулярный вес	Интервал плавления (°C)	TGA (°C, % потери массы)
Фенольные				
Anox 20 CAS No. 6683-19-8		1178	110-125	352 5% 365 10% 415 50%
Anox 70 CAS No. 41484-35-9		642	63-73	301 5% 316 10% 353 50%
Anox 330 CAS No. 1709-70-2		775	244	346 5% 365 10% 415 50%
Anox 1315 CAS No. 171090-93-0		485 (avg)	Liquid	232 5% 258 10% 314 50%
Anox IC-14 CAS No. 27676-62-6		784	217-219	322 5% 340 10% 379 50%
Lowinox TBP6 CAS No. 90-66-4		358	83-85	186 5% 199 10% 236 50%
Naugard BHT CAS No. 128-37-0		220	69	121 10% 152 50%
Деактиваторы металлов				
Lowinox MD24 CAS No. 32687-78-8		553	221-232	284 5% 295 10% 330 50%
Naugard XL-1 CAS No. 70331-94-1		697	170-180	343 5% 352 10% 373 50%

Таблица 2. Вторичные антиоксиданты

		Молекулярный вес	Интервал плавления (°C)	TGA (°C, % потери массы)
Амины				
Naugard 445 CAS No. 10081-67-1		406	98-100	305 10% 346 50%
Naugard SUPER Q CAS No. 26780-96-1		874	120-125	297 10% 465 50%
Genox EP CAS No. 204933-93-7	 $R_1, R_2 = C_{14}-C_{24}$ алкильные цепи	613	85-105	
Фосфиты				
Alkanox 240 CAS No. 31570-04-4		646	180-186	256 5% 271 10% 315 50%
Ultrinox 626 CAS No. 26741-53-7		604	170-180	268 5% 288 10% 333 50%
Ultrinox 627A CAS No. 26741-53-7 CAS No. 11097-59-9				
Weston TNPP CAS No. 26523-78-4		688	жидкость	251 5% 274 10% 331 50%
Weston 399 Weston 399 это Weston TNPP с <1 % вес триизопропаноламина (Cas No. 122-20-3)				
Weston 618 CAS No. 3806-34-6		732	37-46	
Weston 619 Weston 619 - это Weston 618 с <1 % вес триизопропаноламина (Cas No. 122-20-3)				

Библиографический список

- 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.
- Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. Добавки к полимерам: справочник-СПб.: Профессия, 2010. — 1144 с.
- Стабилизаторы: разновидности, свойства, применение [Электронный ресурс].- Режим доступа: <http://junker-mk.com/articles/p-684.html>- Заглавие с экрана. — (Дата обращения 25.09.2015).
- Виды антиоксидантов полимерных материалов [Электронный ресурс].- Режим доступа: [http://softacademy.inpu.edu.ua/Programs/fizika_polimerov/Theme % 202/Section % 207.htm](http://softacademy.inpu.edu.ua/Programs/fizika_polimerov/Theme%202/Section%207.htm)- Заглавие с экрана. — (Дата обращения 27.09.2015).
- Антиоксиданты (термостабилизаторы) [Электронный ресурс].- Режим доступа: <http://plastichelper.ru/syre/stabilizatory/104-antioksidanty-termostabilizatory> - Заглавие с экрана. — (Дата обращения 25.09.2015).

Оглавление

Введение.....	5
1. Механизм окисления полимеров.....	6
2. Механизмы действия антиоксидантов.....	11
3. Типы антиоксидантов.....	13
4. Стабилизация различных полимеров.....	16
5. Влияние наполнителей и пигментов на процесс окисления.....	23
6. Основные направления развития.....	25
Приложения	28
Библиографический список.....	31