

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

Е.Н. Черезова, Н.А. Мукменева, В.П. Архиреев

СТАРЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Учебное пособие

Часть 1

Казань
Издательство КНИТУ
2012

УДК 541.64:66 (076.5)

Черезова, Е.Н.

Старение и стабилизация полимеров : учебное пособие. Ч. 1 / Е.Н. Черезова, Н.А. Мукменева, В.П. Архиреев; М-во образ. и науки России; Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2012. – 140 с.
ISBN 978-5-7882-1323-1

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

Предназначено для магистров, обучающихся по направлению 240100 «Химическая технология».

Подготовлено на кафедре технологии синтетического каучука.

Подготовлено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного контракта от 20 сентября 2010 г. № 14.740.11.0383 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

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

Рецензенты: д-р хим. наук, профессор Чувашского государственного университета *Н.И. Кольцов*

д-р техн. наук, профессор Казанского государственного архитектурно-строительного университета *Л.А. Абдрахманова*

ISBN 978-5-7882-1323-1

© Черезова Е.Н., Мукменева Н.А.,
Архиреев В.П., 2012

© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2012

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры – это не чудо света (хотя очень важное творение Человечества) и им «не тягаться» с Египетскими пирамидами. Однако продлить им «молодость и жизнеспособность» в силах ученых.

Старение полимеров определяется как совокупность химических и физических превращений, происходящих при переработке, хранении и эксплуатации полимерного материала и приводящих к потере им комплекса необходимых свойств (физико-механических, теплофизических, электрических и других). Процесс старения в первую очередь сопровождается нарушением структуры и строения макромолекул, т.е. изменением количества и расположения мономерных звеньев в их цепях. В более широком смысле старением может быть названо всякое изменение молекулярной, надмолекулярной и фазовой структуры полимеров и полимерных материалов.

Реальный полимерный материал - это сложная система, включающая в себя наряду с основным компонентом - высокомолекулярным соединением, - различные добавки и примеси: следы катализаторов, инициаторов, дезактиваторы металлов, пластификаторы, ингибиторы и др. Поэтому изучение старения сопряжено с исследованием широкого круга проблем, стоящих перед химией и физикой радикальных, ионных и молекулярных превращений в многокомпонентных системах.

Главная роль в этих превращениях принадлежит конкурирующим процессам *деструкции* и *структурирования* макромолекул. Деструкция - это процесс, при котором происходит разрушение полимера с разрывом связей в макромолекулах и образованием осколков макромолекул. В случае же структурирования вслед за разрывом связей происходит образование новых макромолекул из образовавшихся осколков макромолекул.

Традиционная задача в области стабилизации полимеров состоит в том, чтобы как можно дольше сохранить свойства полимера и продлить срок службы полимерных изделий. Строго

говоря, под *стабилизацией* полимеров понимают совокупность методов подавления или замедления процессов, ответственных за старение, с целью повышения устойчивости материала к действию внешних условий.

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

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

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

Авторы выражают благодарность за техническую помощь сотрудникам кафедры ТСК Сайгитбатовой С.Ш., Медведевой К.А.

СТАРЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ – ЭКСКУРС В ИСТОРИЮ

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

Химические процессы изменяют структуру и физические, свойства полимеров; в свою очередь структурно-физические свойства полимера сильно влияют на направление и скорость его химических превращений. Таким образом, химико-физический подход к проблемам полимерного материаловедения наилучшим образом соответствует специфике этой области естествознания.

Первым в мире, кто понял важность данной науки для продления «времени жизни» полимерных изделий и прогнозирования сроков их надежной эксплуатации был российский ученый - профессор А.С. Кузьминский (НИИ резиновой промышленности, Москва). Свои первые работы в этом направлении он опубликовал в середине сороковых годов. К сожалению, мировая научная общественность не могла ознакомиться с трудами А.С. Кузьминского, которые были опубликованы только в советских прикладных журналах и отчетах института.

В этой связи родоначальником этой области науки о полимерах в мире считают профессора Норманна Грасси (Prof. Norman Grassie, University of Glasgow, Scotland, UK), который стал публиковать свои работы по старению и стабилизации полимеров только через десять лет после появления первых статей А.С. Кузьминского, и организовал международный журнал *Polymer Degradation and Stability* (Pergamon Press, Oxford, UK).

В конце 1950-х годов работы по старению и стабилизации полимеров в нашей стране возглавил профессор М.Б. Нейман (Институт химической физики АН СССР, Москва). Заняться этими вопросами его попросил директор ИХФ Лауреат Нобелевской премии академик Н.Н.Семенов, огромная заслуга которого состоит

в создании общей теории цепных процессов¹. М.Б.Нейман придал исследованиям по старению полимеров количественный уровень, используя химическую кинетику.

С 1965 г. под руководством академика АН СССР (тогда еще члена-корреспондента АН СССР) Н.М. Эммануэля в течение семидесятых-восьмидесятых годов проводились интенсивные исследования по проблемам термодеструкции (пиролиза), окисления, озонирования, гидролиза, фотодеструкции, радиационного поражения, биодеструкции, механодеструкции полимеров, а также по синтезу новых высокоэффективных стабилизаторов для полимеров. В конце 1970-х годов были начаты работы по снижению горючести полимерных материалов.

В результате этих исследований была разработана общая теория (кинетика и механизм) процессов старения и стабилизации полимеров, показана возможность применения процессов деструкции в качестве метода модификации полимерных изделий в создании новых полимерных материалов с улучшенными свойствами (мембраны, искусственный шелк, новые искусственные волокна, пленки, покрытия и т.д.).

Важную роль в освещении проблем теории радикальных реакций в растворах и твердых полимерах в условиях их ингибированного и неингибированного окисления, фотодеструкции, закономерности изменения молекулярных параметров полимеров сыграли российские ученые А.Л. Бучаченко, Г.И. Заиков, Е.Г. Денисов, В.Я. Шляпинтох, Ю.А. Шляпников, О.Н. Карпухина и ряд других (ИХФ РАН). Их исследовательские работы внесли существенный вклад в создание научных основ теории старения и стабилизации полимеров, прогнозирования времени надежной

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

эксплуатации и хранения полимерных изделий в различных климатических зонах страны.

Широкие теоретические и прикладные исследования в области старения и стабилизации галоидсодержащих и гетероцепных полимеров, а также эластомеров проведены под руководством К.С. Минскера (Башкирский Государственный университет, Уфа), Б.М. Коварской (НИИ Полимерных материалов, Москва), К.Б. Пиотровского (ВНИИ Синтетического каучука, Ленинград), П.А. Кирпичникова (КХТИ, Казань) и многих других. Ряд стабилизаторов были внедрены в практику в Капотне на Московском Нефтеперерабатывающем заводе (В.В. Ершов), в Тамбове в НИИХимполимер (Э.Г. Розанцев), а также на заводах тонкого органического синтеза в Стерлитамаке (Г.А. Никифоров, А.Г. Ликумович) и в Ивано-Франковске (Украина, А.А. Володькин) и пр.

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

К настоящему времени в нашей стране количество сотрудников, продолжающих работу в этой области, значительно сократилось. Имеются небольшие группы активно работающих ученых в научной школе академика Ю.Б. Монакова (Башкирский государственный университет, Институт органической химии Башкирского отделения РАН, Уфа), академика РАН А.А. Берлина (Институт химической физики, Москва), члена-корреспондента РАН П.А. Кирпичникова (Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань), академика РАН И.А. Новакова (Волгоградский государственный технический университет). Кроме того, имеется еще 20-30 ученых в стране, которые периодически возвращаются к этой проблеме по мере решения других задач.

В это же время мировая наука усиливает свои позиции в этой области, а журнал *Polymer Degradation and Stability* увеличил свой объем в 3 раза. Каждые два года в мире проводится MoDeSt конференция (Modification, Degradation, Stabilization).

Сейчас основное внимание перенесено на старение полимеров в условиях загрязненной атмосферы (окислы азоты, серы и т.д.),

биодеструкцию полимеров, прогнозирование времени эксплуатации полимерных изделий в организме (протезы, шовные нити, клеи, эндоваскулярная терапия с применением гидрогелей и т.д.). Особенно успешно развиваются работы по снижению горючести полимерных материалов.

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

Ответы на эти вопросы очень образно отразил в своих публикациях энтузиаст и популяризатор отечественных достижений за рубежом в этой актуальной и практически важной области полимерной химии - профессор Института биохимической физики им.Н.М. Эмануэля Г.Е. Заиков в виде следующих постулатов:

1. Продление времени надежной эксплуатации полимеров.

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

2. Прогнозирование «времени жизни» полимерных изделий.

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

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

4. Вторичное использование отслуживших свой срок полимерных изделий.

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

Литература

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

1 МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

1.1 Общая характеристика химических превращений в цепях полимеров, их специфика

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

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

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

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

Накопившиеся факты заставили признать, что к разработке теории реакционной способности макромолекулярных объектов требуется особый подход.

Таблица 1.1 - Кинетические характеристики некоторых реакций полимеров и их низкомолекулярных аналогов

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

В пионерских работах Т. Альфрея и Н. Платэ² были сформулированы условия, при которых можно ожидать равную реакционную способность функциональных групп, как в полимере, так и в его низкомолекулярном аналоге в реакции с низкомолекулярным веществом:

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

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

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

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

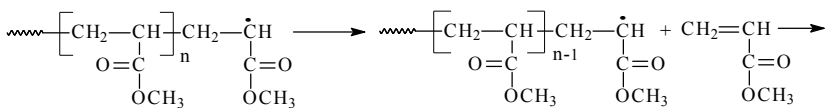
В настоящее время сформулированы основные отличия в химическом поведении макромолекулярных объектов по сравнению с низкомолекулярными аналогами:

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

К этому типу реакций относятся процессы цепной радикальной деполимеризации³. Например, деполимеризация полиметилметакрилата:

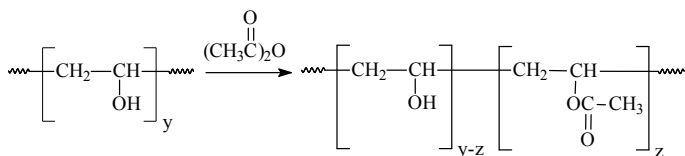
² **Николай Альфредович Платэ** (4.11.1934 — 16.03.2007) - создатель количественной теории реакционной способности функциональных групп макромолекул как научной основы модификации полимерных материалов, открыл термотропные жидко-кристаллические полимеры с мезогенными группами, что привело к созданию нового поколения жидко-кристаллических полимеров и композитных материалов для оптики, электроники и других отраслей высоких технологий.

³ Деполимеризация – это последовательное отщепление от цепи звеньев мономера.



Сюда же относятся и межмакромолекулярные реакции⁴, имеющие в ряде случаев специфические кинетические и термодинамические черты кооперативного взаимодействия. К этому типу реакций принадлежат процессы внутримолекулярной циклизации с образованием системы сопряженных связей вдоль цепи. Такие процессы имеют место при термообработке полиакрилонитрила, поливинилового спирта, поливинилхлорида и будут рассмотрены ниже (глава 2, раздел 2.2).

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



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

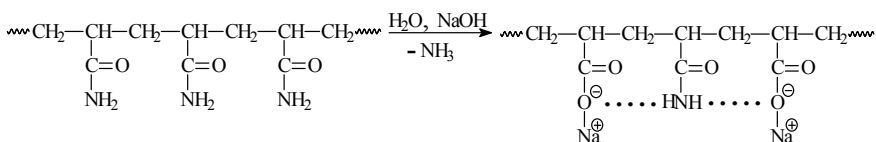
- *изменение направленности и степени завершенности реакции* благодаря наличию соседнего звена той же или иной химической или

⁴ Реакции сшивания и реакции концевых функциональных групп объединяются понятием о *межмакромолекулярных* реакциях.

пространственной конфигурации и создаваемым из-за этого стерическим затруднениям;

- изменение кинетики и механизма реакции с низкомолекулярным реагентом из-за различного окружения данной функциональной группы или звена в начале и в конце реакции и связанные с этим изменения с конверсией реакционной способности функциональных групп (так называемый "эффект соседа"). Влияние "соседей" вызывает изменение скорости и механизма реакций в полимерах. Скорость реакции может повышаться в 10^3 – 10^4 раз. Наряду с ускоряющим действием "соседей" могут оказывать и ингибирующее влияние на скорость реакции.

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

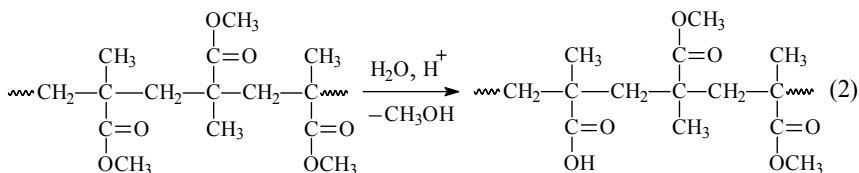
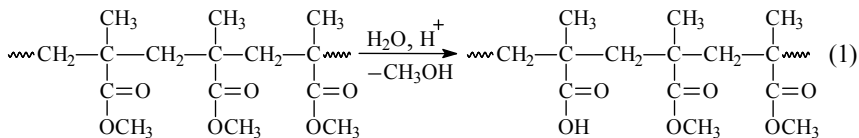


Типичным случаем химических превращений полимера, где проявляется *конфигурационный* эффект, является гидролиз полиметилметакрилата изо- и синдиотактической структуры⁵:

⁵ В зависимости от условий полимеризации структура полимера может быть нескольких типов, которые различаются пространственным расположением заместителей по отношению к главной цепи полимера.

Могут возникнуть две стереорегулярные структуры полимера - изотактическая и синдиотактическая: а) Изотактическая структура — все однотипные заместители находятся по одну сторону от плоскости цепи;

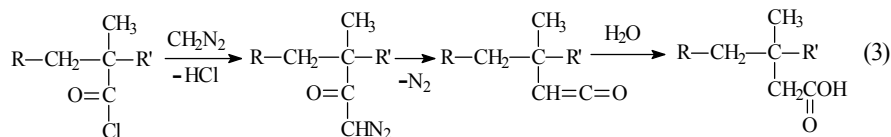
б) Синдиотактическая структура — группы располагаются строго последовательно по разные стороны от плоскости цепи. Структуру с неупорядоченным расположением однотипных заместителей называют атактической.



Скорость кислотного гидролиза изотактического изомера (реакция 1) более чем вдвое превышает скорость гидролиза синдиотактического (реакция 2). В случае изотактического изомера - все сложноэфирные группы расположены в одной плоскости, т.е. соседние группы находятся в минимальном удалении друг от друга. Образующаяся при этом *карбоксовая группа катализирует гидролиз соседней сложноэфирной группы* за счет образования водородной связи. Во втором случае образование такого комплекса лимитировано, в результате скорость гидролиза замедлена.

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

В этом процессе типичным для низкомолекулярных аналогов полиметакрилилхлорида является образование диазокетона, который далее перегруппировывается в алкилизопропенилкарбовую кислоту (реакция 3):



Однако в случае полимера в результате взаимодействия промежуточных кетонных групп с соседними непрореагировавшими хлорангидридными группами образуются β-кетокетеновые циклы,