



FKITMCMXIX

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije



DEGRADACIJA I MODIFIKACIJA POLIMERA

Ljerka Kratofil Krehula
krehula@fkit.hr

Fotokemijska i fotooksidacijska degradacija

- ❖ Fotokemijska degradacija - **razgradnja pod utjecajem svjetlosti, tj. elektromagnetskog zračenja**
Ultraljubičasto (UV) svjetlo – valna duljina 10-400 nm
Vidljivo svjetlo - valne duljine 400-750 nm
- ❖ Za cijepanje primarnih kovalentnih veza u polimernom lancu, primjerice C-C, C-H, C-Cl veza - energija ultraljubičastog zračenja (UV).
- ❖ Polimerni se materijali pod utjecajem atmosferilija razgrađuju oksidacijskim i hidrolitičkim procesima koji su inicirani UV svjetlom.

Da bi došlo do **inicijacije fotokemijske degradacije**, mora se **apsorbirati svjetlosna energija** što znači da u materijalu moraju postojati kemijske strukture koje apsorbiraju svjetlo u tom području elektromagnetskog spektra ili npr. pigmenti, ostaci katalizatora.

Fotokemijska i fotooksidacijska degradacija

- ❖ Stupanj degradacije ovisi o intenzitetu upadne svjetlosti, tj. o broju apsorbiranih fotona po jediničnom volumenu u jediničnom vremenu.
- ❖ ovakve reakcije rezultiraju pucanjem polimernih lanaca, a može doći i do reakcija umreživanja
- ❖ kada se navedene reakcije odvijaju u prisustvu kisika, nakon fotokemijske inicijacije slijedi oksidacija polimera i cijeli se proces naziva **fotooksidacijska degradacija**.

Posljedice fotokemijske degradacije su:

- ✓ promjena boje materijala
- ✓ nastajanje mikronapuklina na površini
- ✓ slabljenje mehaničkih, kemijskih i ostalih svojstava

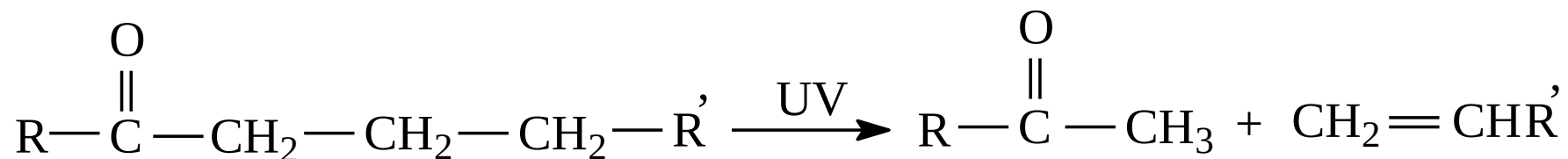
Na kraju materijal postaje krt i lako se pretvara u prah.

Fotokemijska i fotooksidacijska degradacija

- ❖ Brzina ove vrste degradacije može se mijenjati čak do deset puta u ovisnosti o intenzitetu osvjetljenja, debljini materijala i o nečistoćama koje su prisutne i koje povećavaju fotokemijski učinak.
- ❖ **Polietilen** se jako brzo razgrađuje ovim načinom, a u mraku može zadržati svojstva godinama.
Poli(vinil-klorid) i polimeri s aromatskim skupinama (**polistiren**) pod utjecajem atmosferilija dobiju žuta ili smeđa obojenja. Degradacija se sprečava dodavanjem stabilizatora.
Poli(tetrafluoretilen) potpuno je otporan na djelovanje atmosferilija i može to djelovanje podnijeti bez dodatka stabilizatora.
- ❖ Brzina fotooksidacijske razgradnje određuje se mjerenjem promjene boje, prekidne čvrstoće, apsorpcije kisika i spektroskopskim metodama.

Fotokemijska i fotooksidacijska degradacija

Primjer – polimer koji sadrži karbonilne skupine: dolazi do apsorpcije UV zračenja i smanjenja molekulskih masa. Ova se reakcija ***ne odvija uz prisutnost slobodnih radikala***.



Podložni su mnogi konstrukcijski polimeri koji sadrže CO skupine:

- poliesteri
- poliuretani
- poliamidi

- kod PE i sličnih zasićenih polimera nema dvostrukih veza niti CO skupina, ali:
 - prisutne nečistoće (ostaci katalizatora, plastifikatori itd.) uzrokuju apsorpciju UV zračenja i tako iniciraju razgradnju

Fotokemijska i fotooksidacijska degradacija

❖ Fotokemijska reakcija u prisustvu **kisika - fotooksidacija**

Čak i polimeri koji su otporni na utjecaj kisika, vrlo lako podliježu reakcijama fotooksidacije.

Kad reakcija krene, jako se ubrzava.

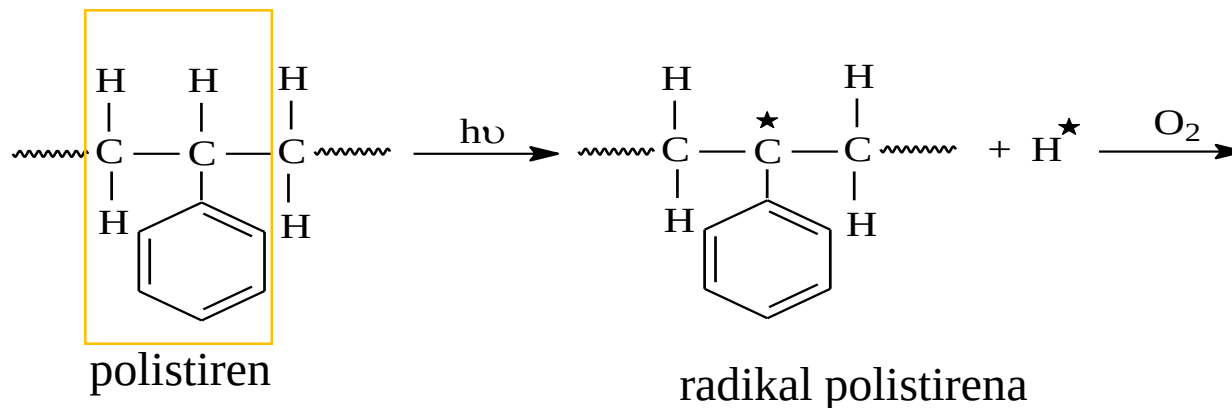
Primjerice:

- **polistiren**, (*polimer otporan na kisik*)
 - fotorazgradnja pod utjecajem zračenja od ≈ 250 nm
 - kod fotooksidacije - pri ≈ 350 nm.

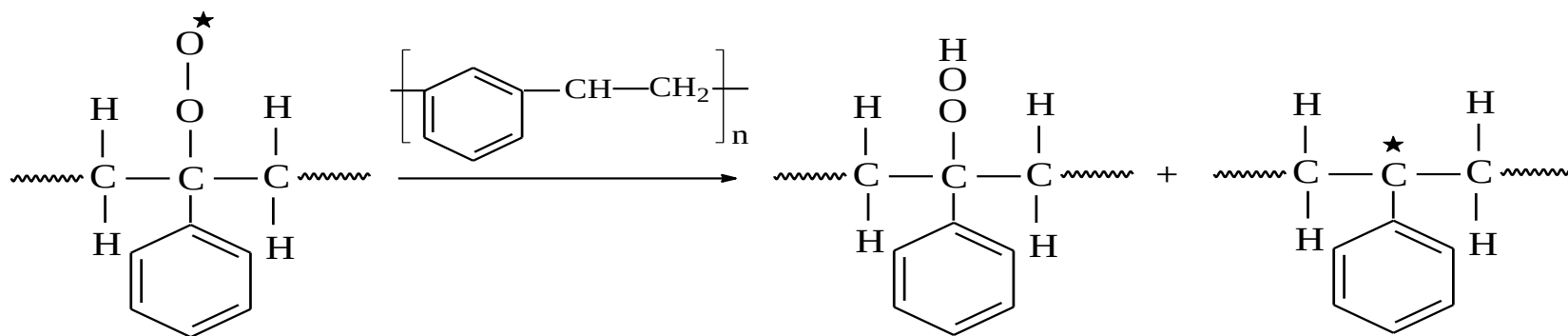
Karakteristično je da se razgradnja prvenstveno odvija na **površini materijala** (masa materijala može ostati u potpunosti neoštećena).

Fotokemijska i fotooksidacijska degradacija

- ❖ **Inicijacija** započinje apsorpcijom svjetla koje uzrokuje fotokemijsku razgradnju.
- ❖ **Propagacija** se kod nekih polimera odvija *mehanizmom slobodnih radikala*.
- ❖ **Slobodni radikali** nastali fotorazgradnjom reagiraju s O_2 , nastaju peroksidi i hidroperoksidi koji se dalje razgrađuju do karbonilnih i hidroksilnih skupina, vode i CO_2 .
- ❖ *Primjer fotooksidacijske degradacije polistirena:*

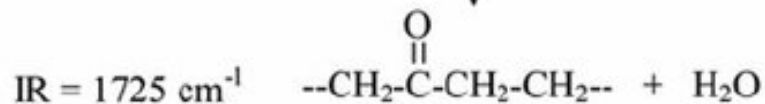
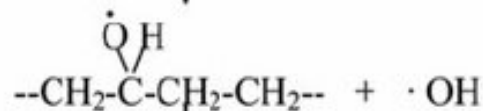
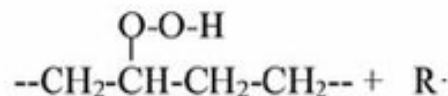
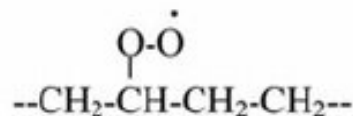
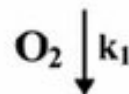
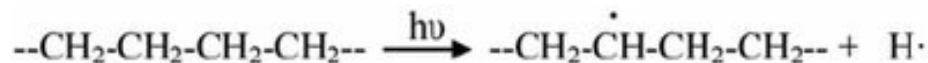


Fotokemijska i fotooksidacijska degradacija



Fotokemijska i fotooksidacijska degradacija

❖ *Primjer fotooksidacijske degradacije polietilena:*



■ Polietilen niske gustoće/linearni polietilen niske gustoće (LDPE/LLDPE)



- pokrov za plastenike



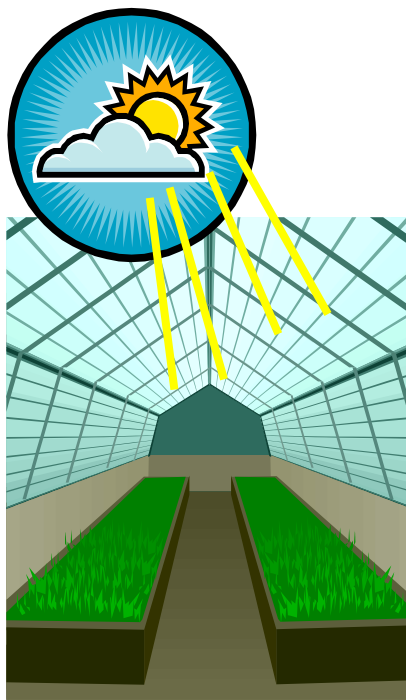
- pokrov za poljoprivredne površine



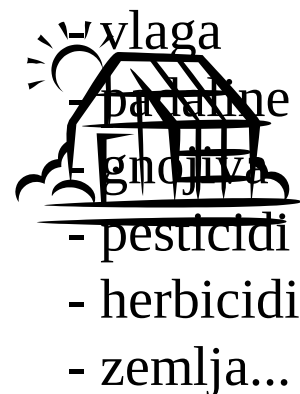
- ambalažni materijal



Degradacija tijekom upotrebe LDPE/LLDPE filmova



- UV zračenje
- zagrijavanje



Degradacija
slabljenje
svojstava materijala

► Oponašanje uvjeta primjene (ubrzano starenje materijala)

LDPE/LLDPE film

- UV zračenje: 290 nm
- temperatura: 70 °C

Karakterizacija FTIR spektroskopijom

- degradacijski produkti in LDPE/LLDPE folijama
uzrokovani UV zračenjem i termooksidacijom

- nastanak sljedećih grupa:

1. karbonilne grupe
2. vinilne grupe
3. krajnje hidroksilne grupe

produkti degradacije ¹	valni broj / cm ⁻¹
vinilne grupe CH ₂ =CHR	909
karbonilne grupe C=O	1720
hidroksilne grupe OH	3370/3435

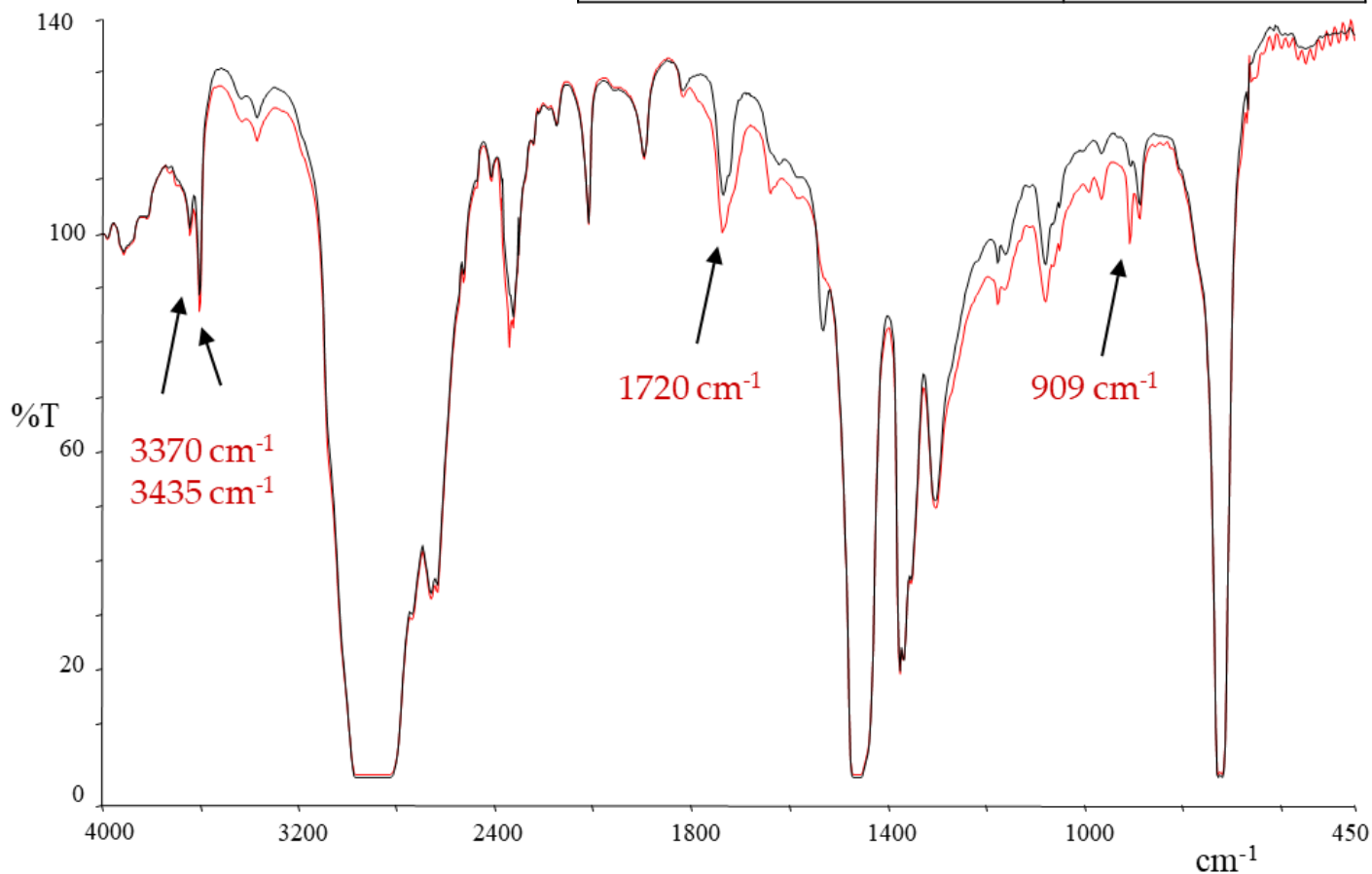
¹ L. Guadagno, C. Naddeo, V. Vittoria, G. Camino, C. Cagnani
Polymer Degradation and Stability 72 (2001) 175-186.

Simulacija UV zračenja u UV komori

netretirani uzorak

20 dana UV zračenja

produkti degradacije ¹	valni broj / cm^{-1}
vinilne grupe $\text{CH}_2=\text{CHR}$	909
karbonilne grupe $\text{C}=\text{O}$	1720
hidroksilne grupe OH	3370/3435



Ionizacijska degradacija

Zračenje γ - zrakama ili rendgenskim zrakama (*elektromagnetsko zračenje visokih energija, tj. zračenje valnih duljina kraćih od ultraljubičastog*) ili snopovima **elektrona** izaziva **ionizaciju** **izbacivanjem elektrona iz polimera** te prevođenje polimera **u visokoenergijsko ili ekscitirano (pobuđeno) stanje**.

- ❖ nastaju kemijske promjene na polim. materijalima – **degradacija**
- ❖ važno za primjenu polimera:
 - u radioaktivnom ozračju
 - u nuklearnim reaktorima ili
 - u svemirskoj tehnologiji

Ionizacijska degradacija

Plastični materijali, različita sintetska vlakna i kompoziti upotrebljavaju se u brojnim područjima gdje se mogu pojaviti zračenja visokih energija: nuklearna postrojenja, oprema za zračenje (izvori rendgenskih zraka), sistemi za sterilizaciju (medicinska oprema, odjeća medicinskog osoblja, hrana).

Kod ovakvih tipova razgradnje, prevladava cijepanje C-H veza.

Dakle, C-C veze u ovom su slučaju stabilnije od C-H veza.

(Kod toplinske degradacije, C-H veze su stabilnije).

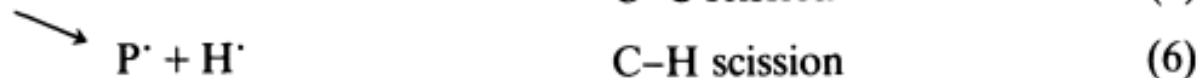
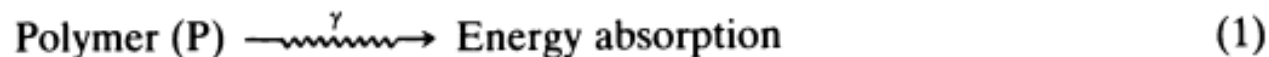
U nekim se slučajevima ionizacijska razgradnja **namjerno** koristi da bi se modificirali polimeri i kontrolirala njihova molekulska masa, stupanj umreženja i stupanj grananja (primjerice u visokorezolucijskoj litografiji – litografija elektronskim snopom ili rendgenskim zrakama, materijal mijenja svojstva na pojedinim mjestima pa se može selektivno jetkati).

Ionizacijska degradacija

Ovakvi utjecaji na polimere mogu uzrokovati nastanak umreženja, pucanje bočnih lanaca, izdvajanje vodika itd.

Nastali produkti rezultat su kompleksnih, kaskadnih reakcija (tipično za γ -zračenje):

izbacivanje elektrona, pobuđeno stanje, pucanje veza.



Ionizacijska degradacija

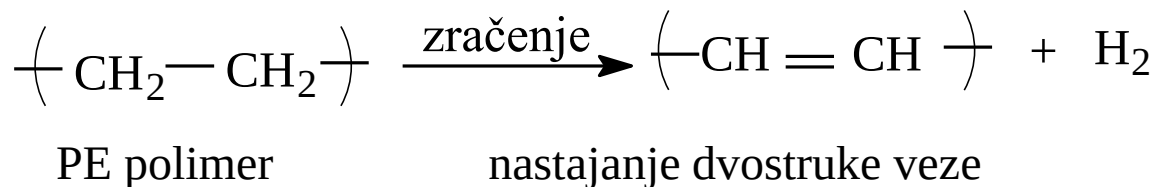
Ekscitirane molekule predaju svoju **energiju susjednim molekulama** kao **toplinu ili emitiraju fotone** koji se

- lokaliziraju na **određenu kemijsku vezu** i
- dolazi do **njezina cijepanja**

❖ Primjer;

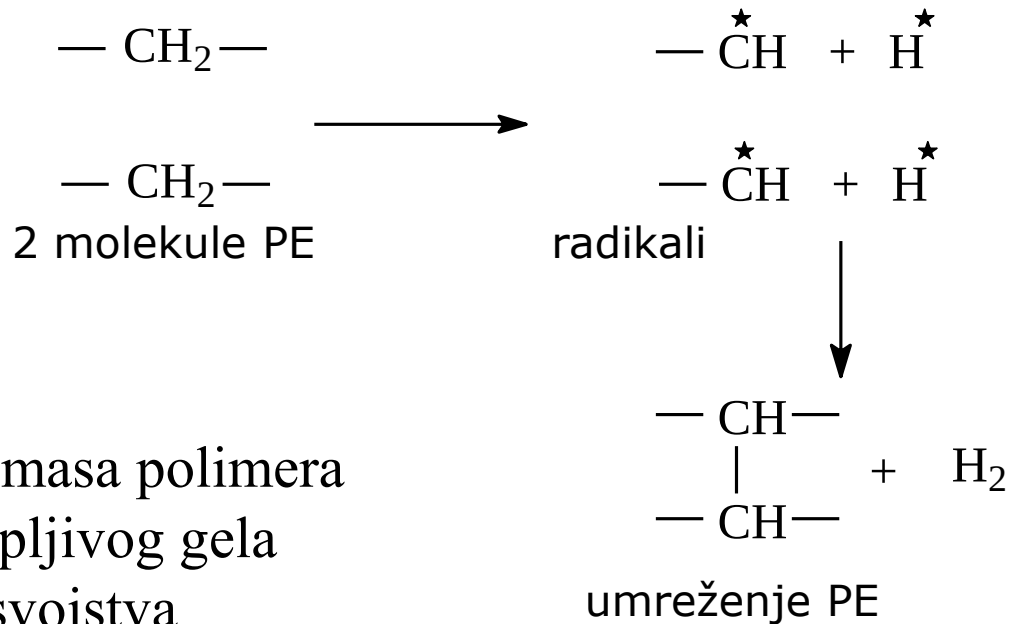
❖ odvajanje H-atoma iz molekule PE:

- nastajanje dvostruke veze (*nezasićeni polimer*) ili
- dolazi do umreženja PE



Ionizacijska degradacija

➤ - Nastajanje umreženja iz PE:



Umreženjem se:

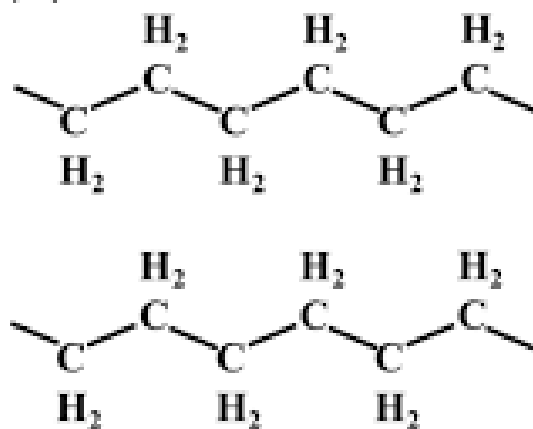
- ❖ povećava molekulsku masu polimera
- ❖ povećava sadržaj netopljivog gela
- ❖ mijenjaju mehanička svojstva
- ❖ poboljšava toplinska stabilnost materijala.

Kontrolirano nastajanje makroradikala i njihovo umreženje koristi se u proizvodnji nekih polimernih materijala poboljšanih mehaničkih svojstava:
namjerna degradacija – modifikacija.

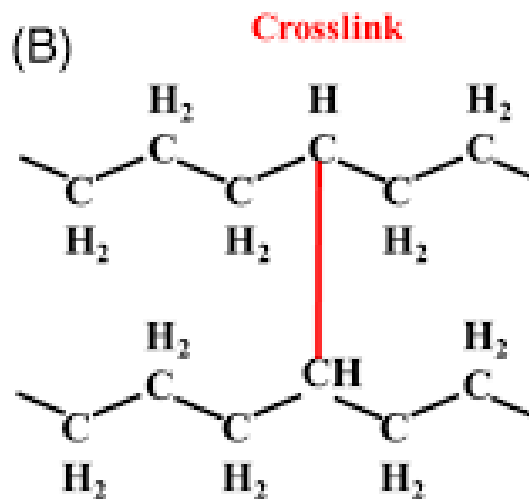


Umreženi polietilen

(A)

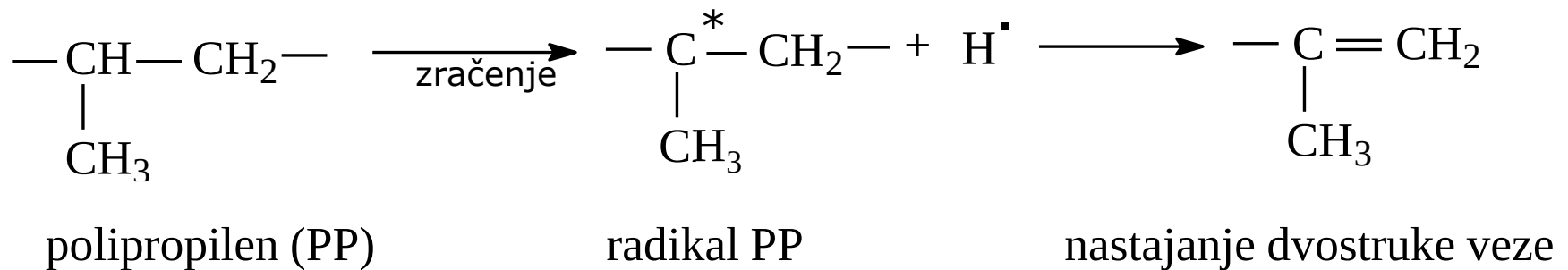


(B)



Ionizacijska degradacija

✓ cijepanje veze u osnovnom lancu može dovesti do smanjenja molekulske mase i nastajanja dvostrukih veza



Ionizacijska razgradnja

- komercijalno se koristi za dobivanje umreženih materijala.
- omogućuje umreživanje nakon oblikovanja materijala.
- materijal je veće toplinske postojanosti - manje puzanje materijala.

Primjerice, proizveden je umreženi PE film stabilan do 200 °C.
Pretpostavlja se da se **umreženje** odvija samo **u amorfnoj fazi**.

Kemijska degradacija

Polimerni materijali podložni su djelovanju brojnih kemikalija (agensa):

- **organskih otapala**
- **kiselina, lužina**
- **plinova**

Najvažniji agensi kemijske razgradnje su onečišćavala u okolišu:

- **plinovi SO₂ i NO₂**
- **aerosoli i kisele kiše**

To dovodi do

- ✓ **nepovratnih kemijskih promjena – degradacija**
- ✓ **modifikacije** polimera
- ✓ **fizičkog utjecaja** otapala na polimer

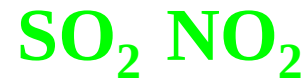
(lanci ostaju nepromijenjeni pa se polimer može obnoviti isparavanjem otapala).

Djelovanje ovisi o:

- ✓ **kemijskoj strukturi** polimera

Kemijska degradacija

- ❖ izrazito štetno djelovanje na polimere imaju vrlo reaktivni SO_2 i NO_2 - napadaju lako reaktivna mjesta u molekuli polimera (*dvostruka veza, terc. C-atom*)
- ❖ njihov je mehanizam reakcije kompleksan i dovodi do **cijepanja lanaca, umreženja i ugradnje SO_2 i NO_2 skupina** u polimernu molekulu.

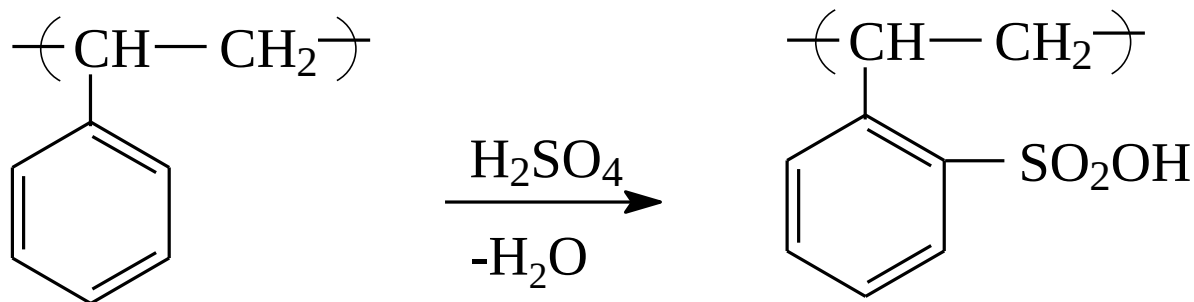


Kemijska degradacija

Poželjno djelovanje kemikalija – namjerno se provodi

-kloriranjem polietilena ili kaučuka, kao i
sulfoniranjem PS-a, dobiju se komercijalni polimerni materijali:

Sulfoniranje polistirena (PS)

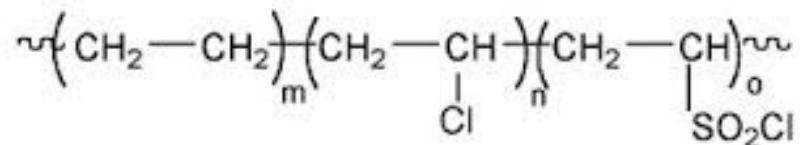


SO₂ NO₂

KLORSULFONIRANI POLIETILENSKI KAČUK (CSM)

Dobivanje: namjerno djelovanje kemikalija - modifikacija

- **kloriranjem polietilena niske gustoće (LDPE)**
 - u kloriranim otapalima uz obasjavanje ultraljubičastim svjetlom, radikalskim mehanizmom
 - u otopinu se istovremeno uvode **klor i sumporov dioksid**



Dobivanje - DuPont

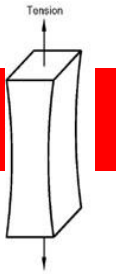
- komercijalni naziv **Hypalon**
- sadrži 25 - 43 % klora i 0,8 - 1,5 % sumpora
- klorosulfonske grupe reaktivne su i olakšavaju vulkanizaciju
- 1 atom klora dolazi na svakih 7 atoma ugljika, a jedna SO₂Cl grupa na svakih 85 atoma ugljika

Svojstva klorsulfoniranih polietilenskih guma	
čvrstoća	dobra
otpornost na abraziju	dobra
otpornost na niske temperature	dobra
otpornost na atmosferske utjecaje	odlična
otpornost na ozon	odlična
otpornost na povišene temperature	dobra
otpornost na plamen	dobra

Svojstva

- **zbog prisustva klora**, otporan je na vatru, ulja, jake kiseline, djelovanje mikroorganizama
- otporan je prema habanju, djelovanju visokih i niskih temperatura
- **upotreba u temp. području: od -20 do 125 °C**
- otporan je na ozon i kisik u svim koncentracijama, na UV svjetlo, na starenje, na korozivne kemikalije
- otpornost na trošenje i uzastopne deformacije
- **u odnosu na ostale tipove gume, CSM ima superiornu otpornost na utjecaj ozona i anorganskih kiselina**
- nepropusnost na plinove

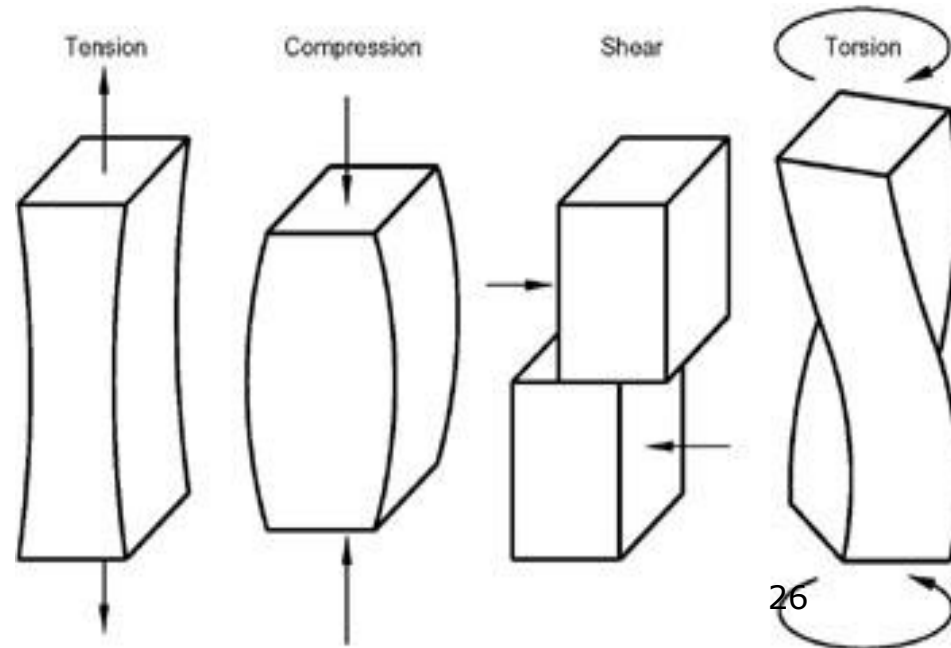
Mehanička degradacija



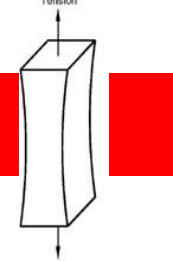
Mehaničku razgradnju uzrokuju **mehanička naprezanja** (nastaje mehanička energija) tijekom prerade ili upotrebe polimera.

Uzrokuju se **promjene:**

- ❖ u nadmolekulskoj strukturi
- ❖ pucanje kemijskih veza u makromolekuli
- ❖ nastajanje novih struktura
- ❖ promjena mehaničkih svojstava



Mehanička degradacija



➤ Promjene izazvane **mehanokemijskim reakcijama**:

- nepovratne reakcije
- ostvaruju se mehanizmom slobodnih radikala.

Nastali radikali na osnovnom lancu:

- mogu se **rekombinirati** *smanjujući ukupan efekt razgradnog procesa* ili
- mogu **reagirati** s akceptorima radikala, kao što je **kisik** **uzrokujući ubrzanje razgradnje**

Posljedice mehaničke razgradnje su:

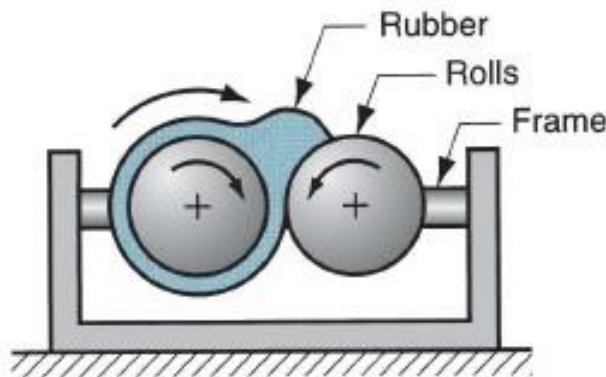
- smanjenje kristalnosti,
- promjena topljivosti,
- snižavanje raspodjele molekulskih masa (*znatno se mijenja svojstvo tečenja*)
- razaranje umreženosti i
- smanjenje čvrstoće

Mehanička degradacija



Namjerna mehanička degradacija:

smanjenje molekulske mase koje olakšava preradljivost materijala -cilj je **izazvane mehaničke razgradnje** koja se provodi kao jedna od faza u procesu proizvodnje gume, tzv. **mastikacija kaučuka**.



Mastikacija - intenzivna mehanička obrada uz istodobno zagrijavanje.

Kaučuk (polimer velike molekulske mase) pri tome se razgrađuje.

Dugačke lančane molekule cijepaju se i molekulska se masa smanjuje.

Da bi se taj proces mogao provesti, potrebni su **katalizatori - kemijska sredstva za plastificiranje** koji ubrzavaju mastikaciju samo uz prisutnost kisika (sumporni spojevi: najčešće tiofenoli)



➤ **Biodegradacija polimera**

proces tijekom kojeg se polimeri razlažu uz pomoć mikroorganizama (bakterije, gljivice, alge) i njihova enzimskog djelovanja pri čemu im se bitno mijenja kemijska struktura.

➤ **Biodegradacija** vodi do potpune razgradnje polimernih materijala i njihove eliminacije iz okoliša. Ostali tipovi degradacije vode do nastanka polimernih fragmenata koji mogu, ali ne moraju biti podložni biorazgradnji ili će podleći biorazgradnji nakon dugog vremenskog perioda.

➤ Mineralizacija je spor proces koji se odnosi na potpuni prelazak polimera (ili drugih organskih spojeva) do ugljikovog dioksida i vode ili metana (ovisno je li riječ o aerobnoj ili anaerobnoj okolini) i biomase te ostatka (soli).

➤ Biorazgradljivi polimeri

- mogu biti prirodni i sintetski
- mogu se klasificirati na sljedeći način:
 1. proizvodi biomase: celuloza, lignin, hitin, pektin, škrob
 2. polimeri na biološkoj osnovi: polilaktid, PLA (monomer se proizvodi od fermentiranog biljnog škroba, npr. škrob iz kukuruza ili šećerne trske)
 3. polimeri dobiveni pomoću mikroorganizama:
polihidroksialkanoati, PHA (poliesteri koje u prirodi proizvode brojni mikroorganizmi, a to uključuje i bakterijsku fermentaciju šećera ili lipida)
 4. sintetski (petrokemijski) biorazgradljivi polimeri:
poli(vinil-alkohol), PVA
polikaprolakton, PCL

➤ **Produkti biodegradacije:**

ugljični dioksid, biomasa i voda ili metan

- u prisutnosti kisika: **aerobna razgradnja**

polimer + kisik $\rightarrow$ CO₂ + H₂O + biomasa + ostatak

- u odsutnosti kisika: **anaerobna razgradnja**

polimer $\rightarrow$ CO₂ + CH₄ + biomasa + ostatak

Kvantitativno izražavanje stupnja biodegradacije počiva na tehnikama koje mjere unos kisika, biokemijsku potrošnju kisika (BPK; *eng. biochemical oxygen demand, BOD*) ili nastali CO₂ za aerobnu razgradnju te nastali CO₂ i CH₄ za anaerobnu razgradnju).

Biorazgradljivi polimeri - oni koji se razgrađuju u biološkoj okolini: tlu, moru, vodi (rijeke, jezera), ljudskom ili životinjskom tijelu **enzimskom ili neenzimskom razgradnjom**

Biodegradacija - razgradnja izazvana **samo enzimskim** djelovanjem mikroorganizama, gljivica ili bakterija

Resorbiranje - **neenzimska razgradnja** nekih polimera, npr. poliestera (npr. polilaktida) koji se vrlo brzo hidroliziraju u tijelu

➤ **Biorazgradnja je poželjan proces:**

- nakon upotrebe proizvoda i njegovog odlaganja

Biodegradacija - značajna sa stajališta zaštite okoliša te zbrinjavanja polimernih materijala kompostiranjem

➤ **Biorazgradnja je nepoželjan proces:**

➤ kod upotrebe predmeta opće namjene

➤ kod polimernih konstrukcijskih materijala

➤ kod ambalaže za pakiranje hrane i drugih proizvoda

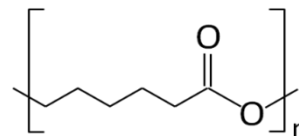
- Brzina biodegradacije ovisi o:
 - **okolišu** (temperatura, prisutnost kisika, vlage) i
 - **svojstvima polimernog** materijala
(struktura, morfologija, kristalnost, topljivost i molekulska masa).
- Djelovanje enzima ovisi o:
 - mogućnosti **prodiranja u strukturu** polimera i
 - iniciranju **biokemijske reakcije** s kemijski **lako reaktivnim skupinama** u molekuli polimera.
- Biorazgradnja pomoću mikroorganizama odvija se **postupno**
Ukoliko se razgradi **60-90 % polimera** tijekom **60 do 180 dana**,
smatra se da je polimer biorazgradljiv

- ❖ **Sintetski polimeri** – u većini slučajeva **otporni** su na djelovanje mikroorganizama, a prirodni polimeri su im podložni.
- C-C veze u strukturi poliplasta **nisu podložne enzimskom cijepanju**.
- poliplasti s C-O i C-N vezama **podložni su djelovanju enzima** hidrolaze u tlu i vodi.

❖ **Biorazgradljivi sintetski polimeri:** upotrebljavaju se kao komponente u deterdžentima, vodotopljivim premazima, hidrogelovima, za medicinske primjene.

1. Primjer: biorazgradljivi alifatski poliesteri:

- polikaprolakton, PCL



2. Primjer: polimeri topljivi u vodi:

- poli(vinil-alkohol) $\left[\text{---CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{---} \right]_n$

- poli(etilen-oksidi) $\text{HO---}\left[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O---} \right]_n\text{H}$

- neki tipovi poliamida



Izazvana razgradnja - sintetskih polimera
da bi se nakon životnog vijeka razgradili u okolišu :

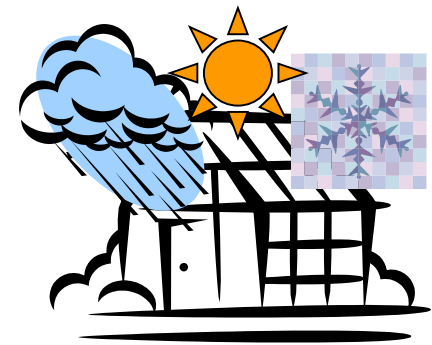
- ✓ uvođenjem **biorazgradljivih aditiva**:
 - škrob (udio škroba može biti do 80 %)
primjer: komercijalna proizvodnja PE punjenog škrobom,
nije upotpunosti biorazgradljiv.

- glukoza



- ✓ **modifikacijom** osnovne strukture polimera:
kopolimerizacijom s biorazgradljivim monomerom

Starenje



- **Atmosfersko starenje** (eng weathering) razgradnja je u prirodnom ozračju (**sunčevo zračenje**, **toplina**, **kisik**, **ozon**) u uvjetima u kojima se istovremeno **odvijaju termooksidacija i fotoooksidacija**.
 - izaziva se **starenje** polimera (eng. ageing)
- Dodatno još djeluju:
 - voda (rosa, vlaga, kiša),
 - abrazija (vjetar) i
 - atmosfersko onečišćenje
- **Intenzitet atmosferskog starenja** ovisi o **mikroklimatskim uvjetima regije** (određuje vremenski interval trajanju starenja), a prati se određivanjem **savojne žilavosti**.



➤ Reakcije oksidacije

- zahvaljujući sporoj difuziji kisika u polimer, ograničene na gornji sloj debljine 200 μm ,
- dolazi do su slabljenja van der Waalsovih sila u makromolekulama i
- do promjene volumena.

➤ Posljedice su:

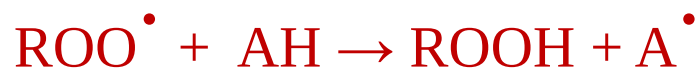
- **hrapavost površine, gubitak sjaja** i eventualna pojavom **obojenosti materijala, smanjuje se otpornost na lom, slabljenje mehaničkih i svih ostalih svojstava.**
- kiša **odstranjuje oštećeni površinski sloj** i izlaže neoštećeni sloj materijala atmosferskom starenju čime se **ubrzava razgradnja**
- materijal postaje krhak, puca, lomi se u sitnije dijelove
- na taj način stareni materijal postaje dio tla
- biorazgradljivi polimeri bit će izloženi djelovanju mikroorganizama

1. Antioksidansi

Antioksidansi – tvari koje usporavaju ili potpuno zaustavljaju oksidacijsku razgradnju, djelotvorni su u malim koncentracijama (dodaju se polimernim materijalima u količini do 1 %), a najviše se upotrebljavaju za stabilizaciju sljedećih polimera: polietilena, polipropilena, polistirena i ABS-a.

Djelovanje antioksidansa temelji se na brznoj reakciji s nastalim polimernim alkilnim ili peroksidnim radikalima uz nastajanje novih, ali neaktivnih radikala. Na taj način zaustavljaju reakcije njihove propagacije.

Glavna je reakcija apstrakcije reaktivnog vodikovog atoma iz molekule antioksidansa:



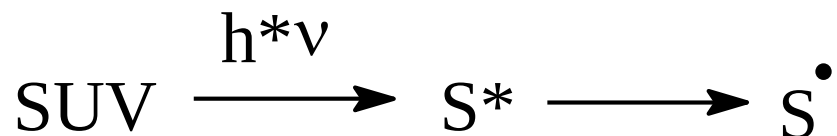
Ova je reakcija vrlo brza, a nastali radikal $\text{A}^\bullet$ vrlo je stabilan, tj. neaktivan.

Kao antioksidansi upotrebljavaju se određene vrste fenola i amina, sulfida i tiola. *Važno je da su stabilni, netoksični i mješljivi s polimerom.*

2. Svjetlosni stabilizatori

Fotoksidacijska razgradnja počinje pobuđivanjem polimernih molekula apsorpcijom fotona svjetla ili preko tvari u materijalu koje imaju sposobnost lako apsorbirati svjetlo. Stabilnost određenog polimera prema toj vrsti razgradnje ovisi o količini apsorbiranog ultraljubičastog svjetla.

UV stabilizatori djeluju tako da povlače UV frakciju zračenja na sebe, tj. apsorbiraju UV svjetlo.



Apsorpcijom energije ovi spojevi prelaze u pobuđeno stanje, ali ne reaguju s molekulom polimera, već se prijelaz u njihovo osnovno stanje vrši *emisijom zračenja većih valnih duljina i fotokemijskim preuređenjem same molekule stabilizatora uz nastajanje inertnog produkta.*

Glavni načini zaustavljanja fotooksidacijske razgradnje:

1. dodavanjem tvari koje zasjenjuju makromolekule i sprečavaju prodiranje svjetla pa se nazivaju i svjetlosnim apsorberima.

Ovakvi dodaci moraju apsorbirati svjetlo valne duljine kraće od 420 nm jer je većina polimera osjetljiva u području valnih duljina od 290 do 360 nm.

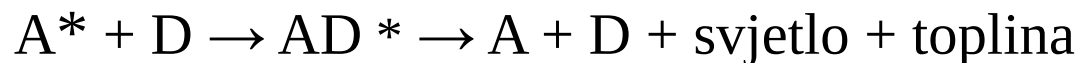
- ***tehnički ugljik, tj. čađa*** (prosječna veličina čestica do 20 nm); dobro apsorbira svjetlo u UV i vidljivom području pa energiju pretvara u toplinu, a na svojoj velikoj površini veže slobodne radikale.

Nedostatak je što je crne boje pa ima ograničenu primjenu.

Čađa povećava otpornost polietilena i guma prema starenju čak oko 30 puta.

2. dodavanjem tvari koje preuzimaju višak apsorbirane energije od pobuđenih makromolekula i tako ih deaktiviraju pa se nazivaju i deaktivatorima (D).

Oni apsorbiraju ulazno svjetlo pa ga transformiraju u svjetlo većih valnih duljina, infracrveno svjetlo ili toplinsku energiju:



3. UV blokatori

Anorganski aditivi sprečavaju prodor UV zračenja u polimer i time ograničavaju proces degradacije samo na površinski sloj. Najpoznatiji su TiO_2 i ZnO , zatim Fe_2O_3 i Cr_2O_3 .

4. HALS stabilizatori

Sterički smetani amini stabilizatori (*eng. hindered amine light stabilizers*).

Pokazuju veliku djelotvornost, najpoznatiji su derivati piperidina. Koriste se za stabilizaciju polietilena, polipropilena, kopolimera stirena i akrilonitrila (SAN), ABS kopolimera, poliuretana te različitih lakova i zaštitnih premaza.

Njihova velika učinkovitost dolazi od velike reaktivnosti njihovih oksidacijskih proizvoda (nastaju nitroksilni radikali koji su vrlo reaktivni i „hvataju” slobodne radikale) te u obnovljivoj prirodi njihovog djelovanja. Teško migriraju prema površini materijala pa ne dolazi do smanjenja njihove koncentracije isparavanjem.

Svjetlosni stabilizatori općenito moraju biti dobro mješljivi s polimernom matricom, moraju biti bez mirisa, netoksični i kemijski neaktivni.

Literatura:

1. Zvonimir Janović, Polimerizacije i polimeri, HDKI-Kemija u industriji, Zagreb, 1997.
2. G. Scott, Mechanisms of polymer degradation and stabilisation, Elsevier, 1990.
3. J. Vohlídal, Polymer degradation: a short review, Chemistry Teacher International, 3(2), 2021, 213-220.
4. <http://www.polymerdatabase.com>
5. <https://practicalmaintenance.net/wpcontent/uploads/Information-on-Elastomers.pdf>
6. A. L. Andrady, Plastics and the environment, Wiley, 2003.