



FKITMCMXIX

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije



DEGRADACIJA I MODIFIKACIJA POLIMERA

Ljerka Kratofil Krehula
krehula@fkit.hr

Degradacija polimera

Uzrok

- ❖ Toplina
- ❖ Kisik
- ❖ Ozon
- ❖ Elektromagnetsko zračenje
- ❖ Radioaktivno zračenje
- ❖ Kemijski čimbenici
- ❖ Mehanička naprezanja
- ❖ Atmosferski čimbenici
- ❖ Biološki čimbenici

Tipovi degradacije

- Toplinska degradacija
- Oksidacijska degradacija
- Ozonizacijska degradacija
- Fotokemijska degradacija
- Ionizacijska degradacija
- Kemijska degradacija
- Mehanička degradacija
- Starenje
- Biorazgradnja

Mehanizmi degradacije

Degradacija polimera odvija se prema različitim mehanizmima degradacije koji ovise o strukturi polimera i uvjetima njihove upotrebe (izloženosti različitim uzročnicima degradacije).

Rezultat degradacije: nepovratne promjene u materijalu.

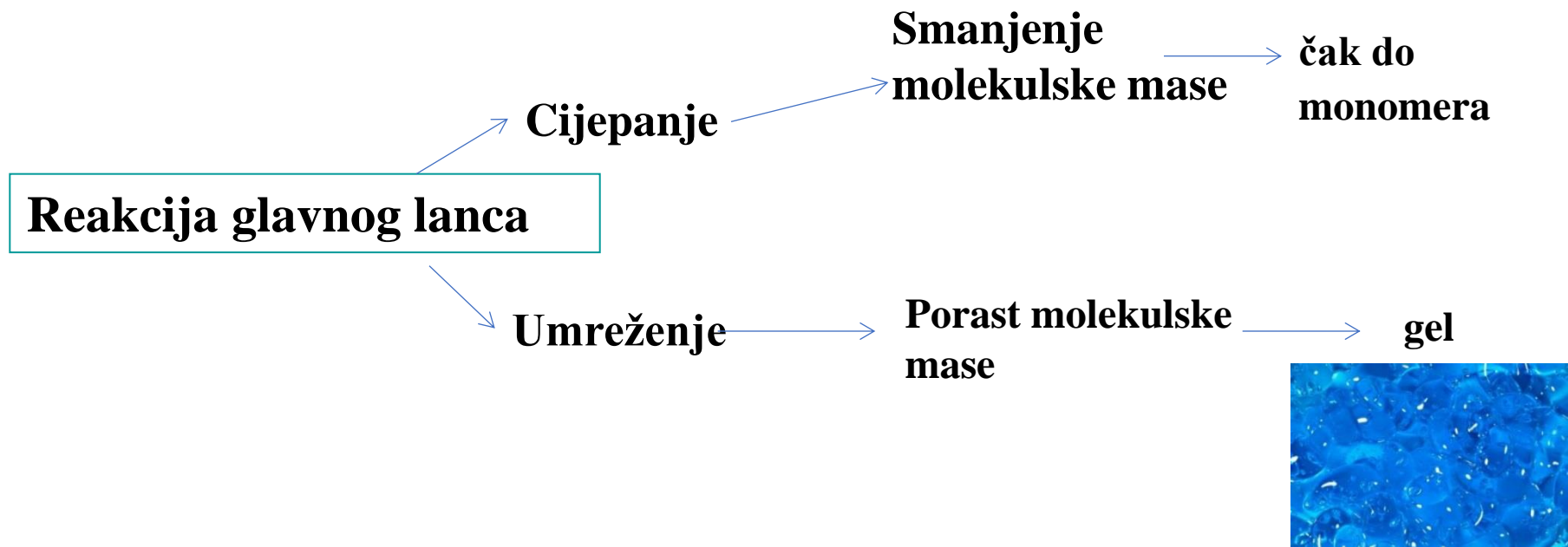
Uglavnom se degradacija odvija kemijskim reakcijama, ali postoje određeni tipovi degradacije kod kojih je degradacija rezultat fizičkih promjena (poremećaj morfologije polimera).

Degradacija je ireverzibilan proces, **kemijski proces** cijepanja primarnih kemijskih veza

Posljedice:

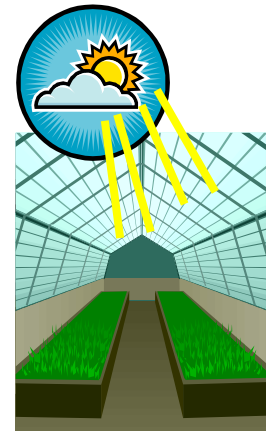
- ❖ *smanjenje molekulskih masa*
- ❖ *umreženje*
- ❖ *ciklizacija produkata degradacije*

Mehanizam degradacije



Degradacija polimera

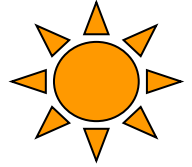
- ❖ Tijekom **upotrebe** polimera u prirodnoj okolini djeluju:
 - temperatura,
 - svjetlost**,
 - kisik**,
 - vlaga**,
 - ozon**,
 - naprezanja i dr.



- Tijekom **prerade** polimeri su izloženi istodobnom utjecaju:
 - topline, kisika i**
 - mehaničkih naprezanja.**



Toplinska degradacija

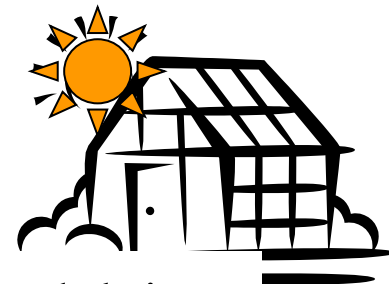


❖ Toplinska razgradnja polimera odvija se lančanom reakcijom, mehanizmom slobodnih radikala.

U inicijaciji, tj. prvom stupnju reakcije, nastaju slobodni radikali, a nakon toga reakcijom propagacije dolazi do pucanja primarnih veza i **znatno se smanjuje molekulska masa**.

Reakcijom terminacije dolazi do kombinacije ili disproporcioniranja dvaju radikala – nastaju kraći ili dulji segmenti polimernih molekula. Sporedne reakcije: nastajanje dvostrukih veza, grananje, umrežavanje molekula.

Toplinska degradacija



Reakcije toplinske degradacije mogu se, prema nastalim produktima, podijeliti na:

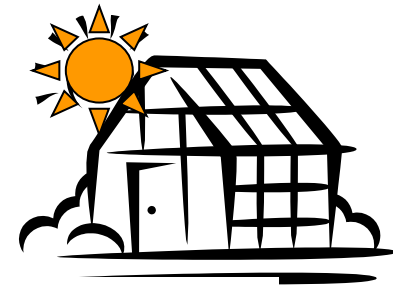
1. depolimerizaciju (proces obrnut od polimerizacije: razgradnja do oligomera i/ili monomera)
2. statističko pucanje primarnih kemijskih veza
3. eliminacija funkcionalnih skupina (karakteristično za polimere s funkcionalnim skupinama)

❖ Toplinsko cijepanje molekula – odvija se različitim reakcijskim mehanizmima, a nastaju:

- niskomolekulski produkti (oligomeri, monomeri)
- molekule s nezasićenim krajnjim skupinama
- produkti razgranate i umrežene strukture



Toplinska degradacija



❖ Smanjenje molekulske mase nastaje **pucanjem primarnih veza**, a stabilnost polimera ovisi o jakosti tih veza.

Toplinski su stabilniji polimeri koji sadrže anorganske elemente u temeljnom lancu.

Energija kemijskih veza:

C-F (poli(tetrafluoroetilen), *Teflon*) $\approx 486 \text{ kJ mol}^{-1}$

Si-O (polimeri polisiloksani, tj. silikoni) $\approx 444 \text{ kJ mol}^{-1}$

C-C $\approx 347 \text{ kJ mol}^{-1}$

C_{ar}-C_{ar} $\approx 419 \text{ kJ mol}^{-1}$

Veća je toplinska postojanost polimera s aromatskim skupinama

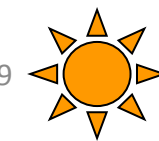
C-H $\approx 406 \text{ kJ mol}^{-1}$

C_{ar}-H $\approx 419 \text{ kJ mol}^{-1}$

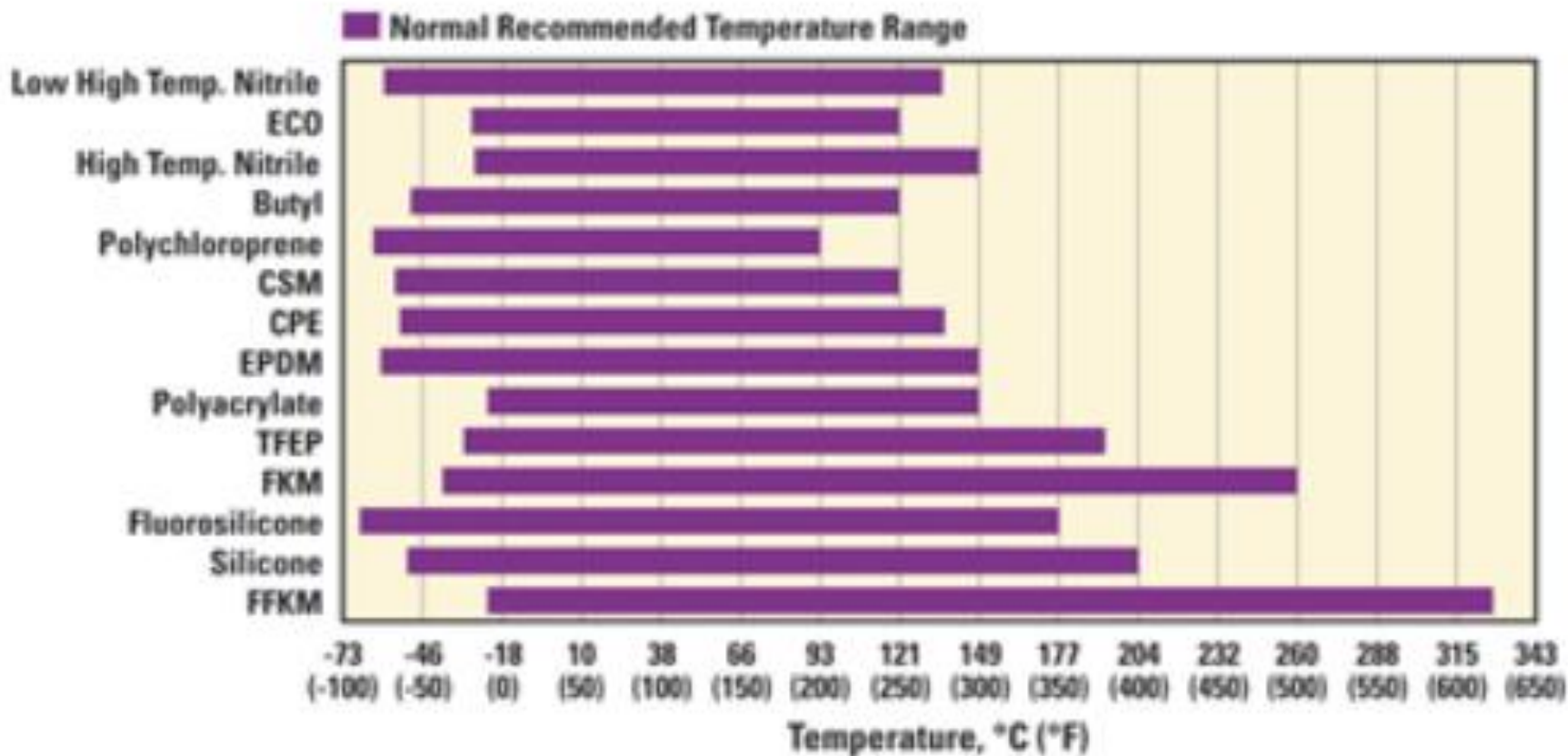


Proces toplinske razgradnje pri **nižim temperaturama**, obično ispod **200 °C**, može se spriječiti dodatkom **toplinskih stabilizatora**.

- ❖ važno za sprečavanje **razgradnje tijekom prerade** polimera
 - prerada se odvija u taljevini i to su dovoljno visoke temp. da započne razgradnja materijala.



Temperaturno področje upotrebe različnih vrsta guma

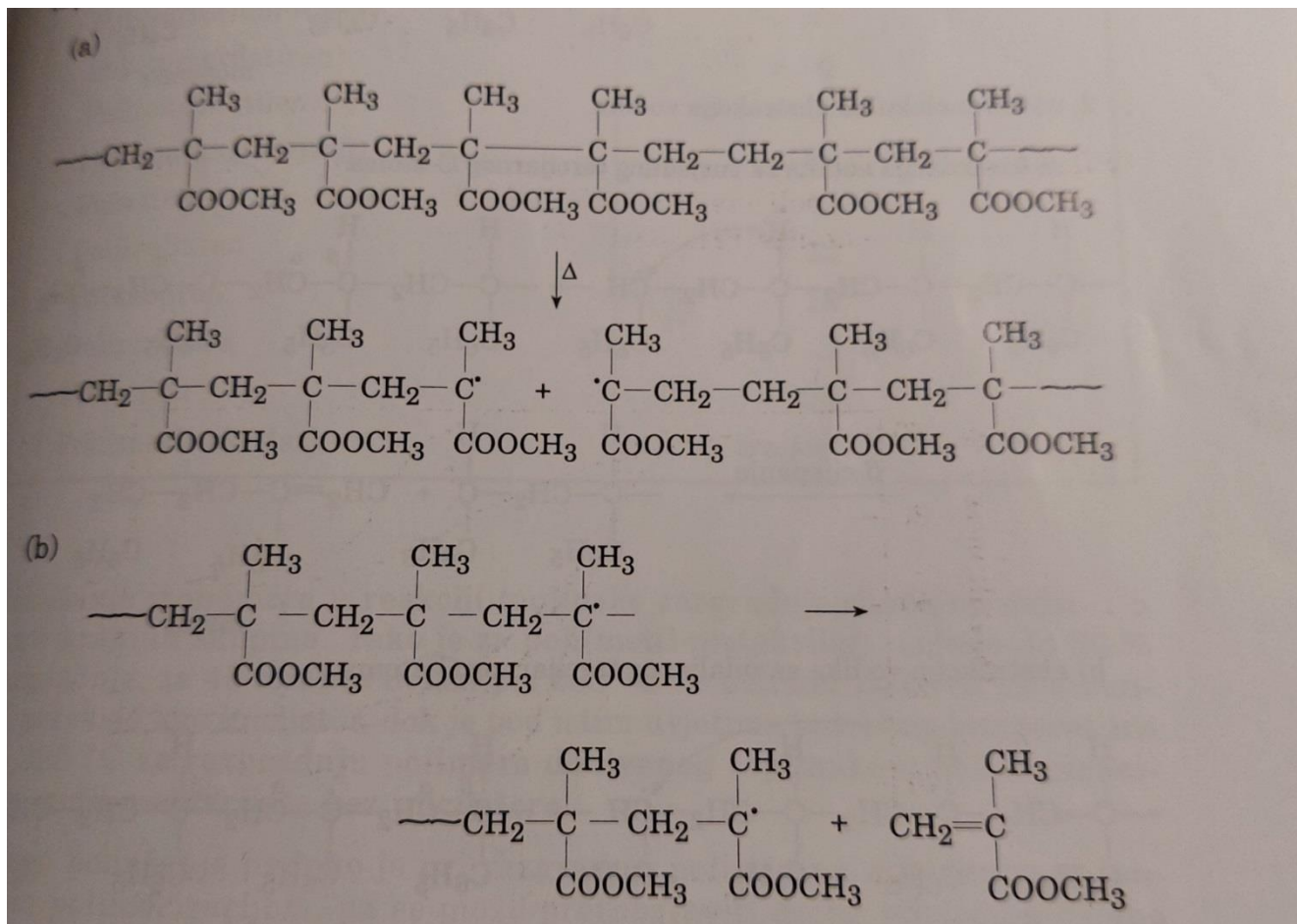


Toplinska degradacija poli(metil-metakrilata)

a) pucanje lanaca poli(metil-metakrilata)

b) spontana depolimerizacija

Na kraju dolazi gotovo do potpune pretvorbe polimera u monomere.

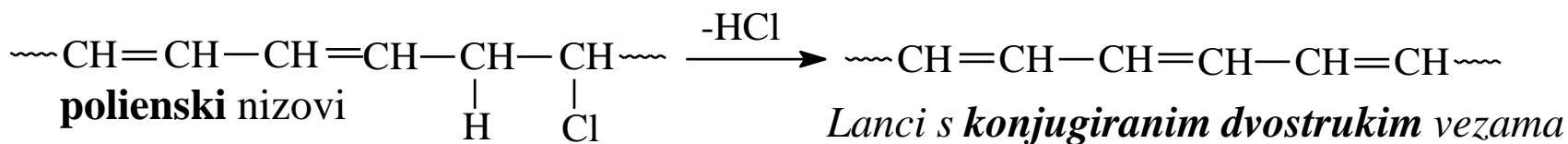
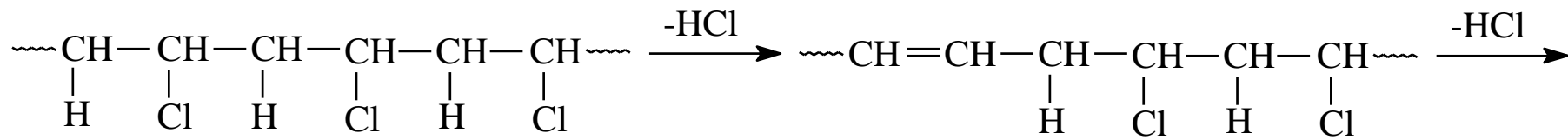


Toplinska degradacija PVC-a (poseban tip degradacije)

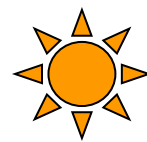
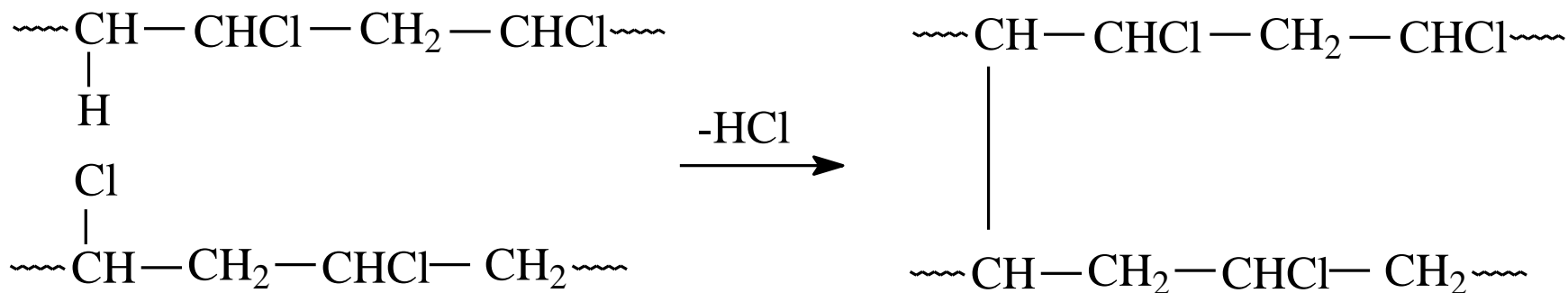
Najnestabilniji polimer

- ❖ razgradnja se odvija izdvajanjem plinovitog HCl-a kroz intra- i intermolekularno dehidrokloriranje
- ❖ ne dolazi do cijepanja osnovnog lanca
- ❖ nastaju **poliensi** nizovi (*s konjugiranim dvostrukim vezama*) i umrežene strukture (*dijelom*)
- ❖ dvostruke veze uzrokuju obojenje materijala
- ❖ temperatura dehidrokloriranja ovisi o uvjetima okoline
- ❖ već kod 100 °C nastaje mala količina HCl
- ❖ oslobođeni HCl autokatalizira reakciju
- ❖ slijedi brza reakcija, gotovo potpuna pri temperaturi od **250 °C**
- ❖ dehidroklorirani lanci mogu dalje međusobno reagirati uz formiranje umreženih i cikličkih struktura

a) Intramolekularno dehidrokloriranje makromolekula PVC-a



b) Intermolekularno dehidrokloriranje



Termooksidacijska degradacija

❖ **Toplinski** iniciran proces razgradnje u prisutnosti **kisika** naziva se **termooksidacijskom razgradnjom**.

❖ odvija se pri temperaturama nižim od onih za toplinsku degradaciju.

❖ Primjerice: PP je toplinski stabilan

- toplinska razgradnja započinje pri 280-300 °C

- termooksidacijska razgradnja već pri 120-130 °C.

➤ degradacija koja nastaje zbog reakcija s kisikom mehanizam je koji vodi do nepovratnih promjena u materijalu i slabljenja njegovih svojstava

➤ događa se čak i prilikom prerade polimernih materijala u zatvorenoj opremi gdje je i dalje prisutno dovoljno kisika da, uz povišenu temperaturu, izazove reakcije degradacije

- ❖ reakcija između polimera i kisika pri temperaturama pri kojima je toplinska razgradnja zanemariva
- ❖ u praksi u svim procesima razgradnje sudjeluje kisik
- ❖ polimeri su (kao i svi organski spojevi) izuzetno podložni oksidaciji
- ❖ **djelovanje kisika ovisi o vrsti makromolekule**
 - **jesu li zasićene ili nezasićene**
 - **sadrže li funkcionalne skupine ili ne**

- ❖ nezasićeni polimeri podliježu oksidaciji pri sobnoj temperaturi
- ❖ zasićeni su relativno stabilni,
(do oksidacije dolazi tek pri povišenim temperaturama ili u prisustvu UV svjetlosti).

Oksidacijska razgradnja polimera odvija se **mehanizmom slobodnih radikala**, **autooksidacijski proces**.



Nastaju reaktivni radikali: *peroksi-radikali ROO.*

hidroperoksidni radikali HOO.

oksi-radikali RO.

hidroksi-radikali HO.

alkilni radikali R.

Osnovna je značajka procesa oksidacijske razgradnje **nastajanje**, a potom **raspadanje** hidroperoksida (**ROOH**).

❖ Inicijacija razgradnje

- odvija se nastanak **slobodnih radikala (R*)** uzrokovana:

❖ **toplinom**,

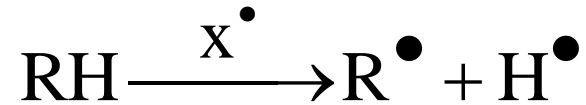
❖ **UV svjetlošću**,

❖ **kisikom**,

❖ **ozonom** ili

❖ **hidroperoksidima** nastalim tijekom sinteze ili prerade polimera

Inicijacija razgradnje

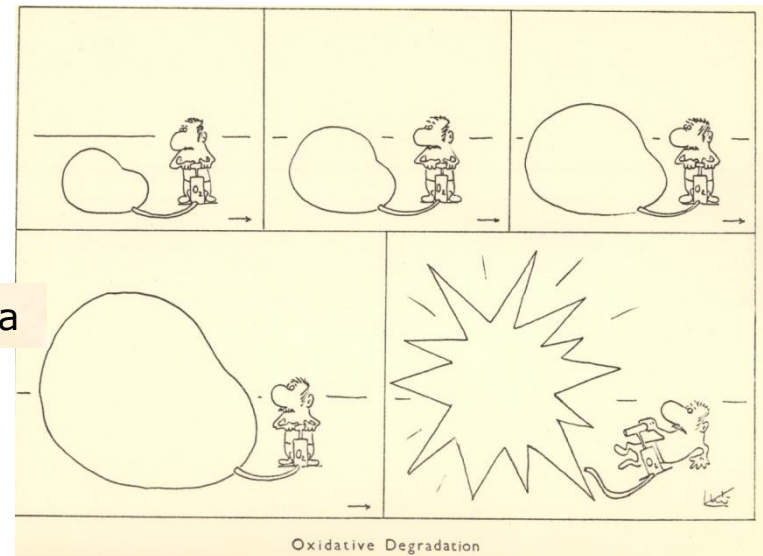


H^\bullet slobodni radikal,

x^\bullet inicirajući slobodni radikal

R^\bullet makromolekulni radikal

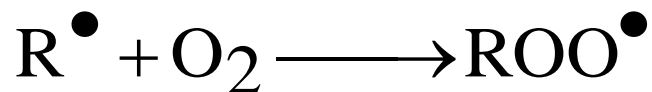
Kada jednom krene razgradnja, snažno se ubrzava



Faza propagacije

❖ kisik u kontaktu s makromolekulskim radikalom R^\bullet :

u vrlo brznoj reakciji nastaje peroksi-radikal:



➤ dovoljno reaktivan za napad na neku od C-H veza u novoj makromolekuli:

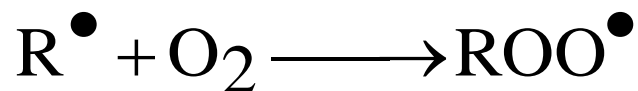


- **Brzina reakcije u ovoj fazi određuje brzinu oksidacijskog procesa,**
- ukoliko postoje lako reaktivna mjesta na molekuli: tercijarni C-atom ili dvostruka veza, brzina oksidacije znatno se povećava.

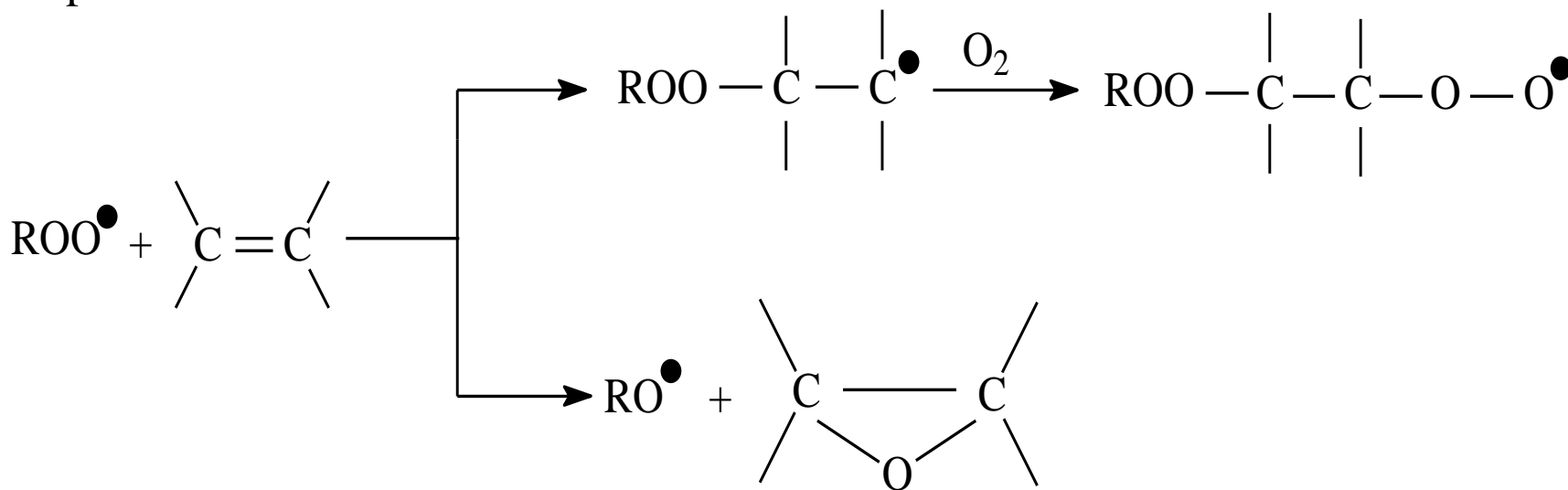
Zato postojanost polimera ovisi o sastavu i strukturi molekule.

Faza propagacije

Novonastali makromolekulski radikal brzo reagira s O_2 u novi peroksi-radikal koji se stalno obnavlja i napada novu C-H vezu u molekuli polimera

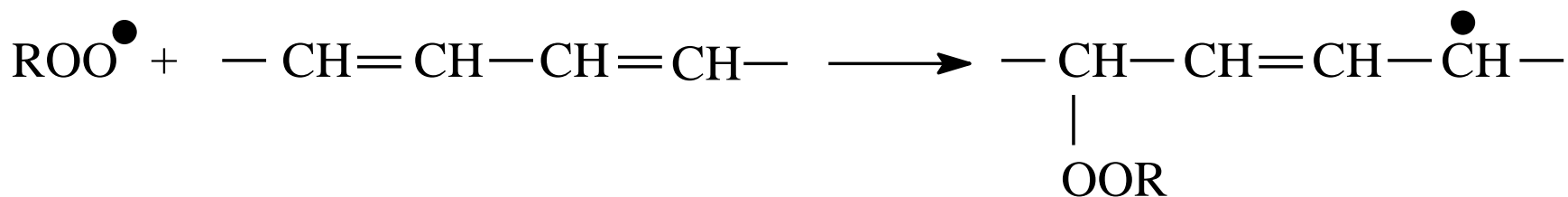


Ako makromolekulski lanac sadrži dvostruku vezu, peroksiradikal će se adirati upravo na tu vezu:

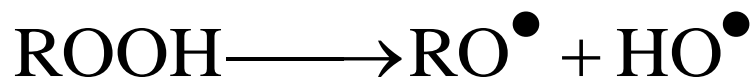


Faza propagacije

- adicija na konjugiranim dvostrukim vezama ostvaruje se prema reakciji:



Hidroperoksid (**ROOH**), nastao prethodnom reakcijom, može u seriji reakcija dati **više slobodnih radikala**.

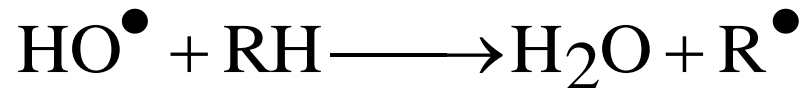
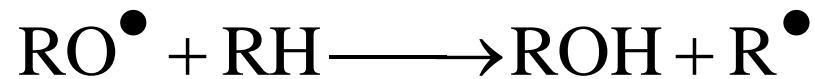


Faza propagacije

❖ nastali oksiradikal RO^\bullet i

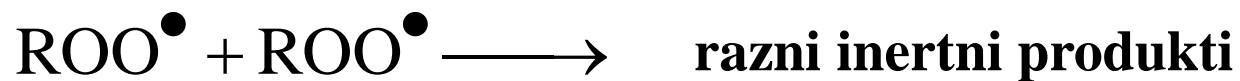
❖ nastali hidroksiradikal HO^\bullet

reagiraju s novim makromolekulama (RH) ili s hidroperoksidom:



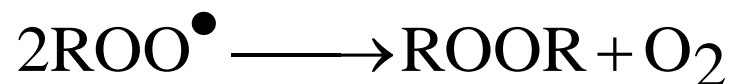
Faza terminacije

Faza propagacije, tj. aktivnost radikala nastavlja se do reakcije **terminacije**,
tj. sudara dvaju radikala i nastajanja inertnih produkta:



Faza terminacije

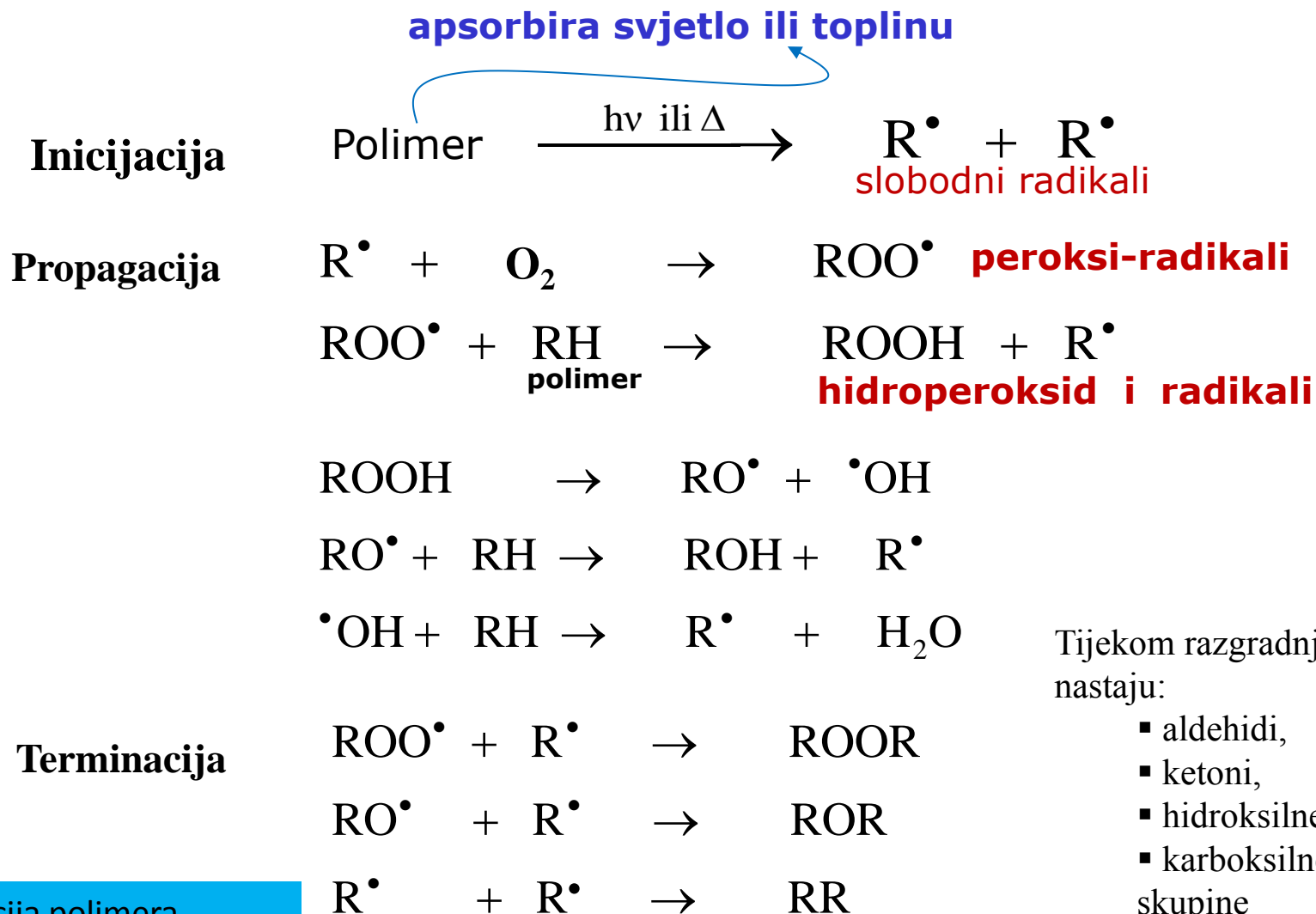
Smatra se da je najvažnija reakcija **terminacije** nastajanje peroksida:



Moguće su i sljedeće reakcije:



Mehanizam oksidacijske degradacije



Tijekom razgradnje nastaju:

- aldehidi,
- ketoni,
- hidroksilne i
- karboksilne skupine

oksidacija polimera
 autokatalitička je reakcija

Stabilizatori

Usporavanje procesa razgradnje – produžuju vijek trajanja polimernog materijala.

Stabilizatori:

- ❖ *toplinski*
- ❖ *antioksidansi*
- ❖ *antiozonanti ili*
- ❖ *fotostabilizatori.*

Izbor stabilizatora ovisi o tipu polimera i vanjskim uvjetima tijekom upotrebe polimernog materijala.



Antioksidansi

- tvari koje usporavaju ili potpuno zaustavljaju oksidacijsku degradaciju; stabilizacija polietilena, polistirena, polipropilena.
- na mehanizmu terminacije lančane reakcije oksidacije temelji se mehanizam djelovanja antioksidansa (AH) ili općenito inhibicija oksidacije:



Različiti antioksidansi: fenoli, amini, sulfidi, tioli.

Antioksidans u vrlo brznoj reakciji s peroksi ili oksiradikalom daje reaktivni H-atom te prelazi u radikal A[•] koji je stabilan, tj. **neaktivan**.

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



- pokrov za plastenike



- pokrov za poljoprivredne površine

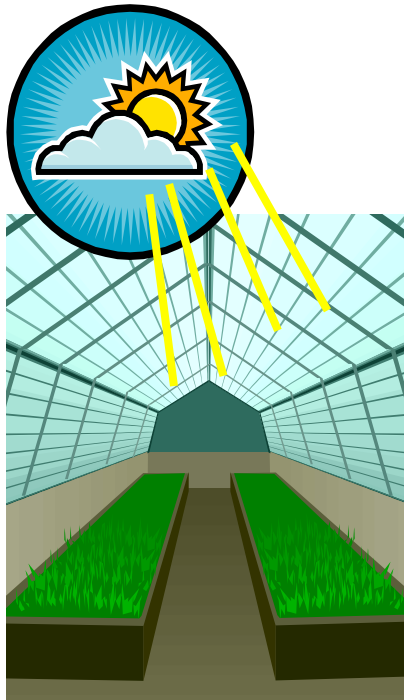


- ambalažni materijal



Mehaničko recikliranje LDPE/LLDPE filmova

Degradacija tijekom upotrebe LDPE/LLDPE filmova



- UV zračenje
- zagrijavanje
- vlaga
- padaline
- gnojiva
- pesticidi
- herbicidi
- zemlja...

Degradacija
slabljenje
svojstava materijala

► **Oponašanje uvjeta primjene
(ubrzano starenje materijala)**

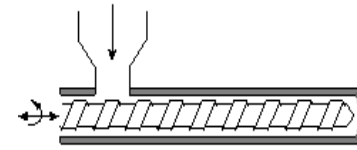
LDPE/LLDPE film

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



► **Mehaničko recikliranje
Brabender plasticorder**

- T = 180 °C
- rpm = 60
- 0.1 wt.-% stabilizatora *Recyclostab 411*



► **Prešanje uzoraka
hidraulična preša Dake, 190 °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

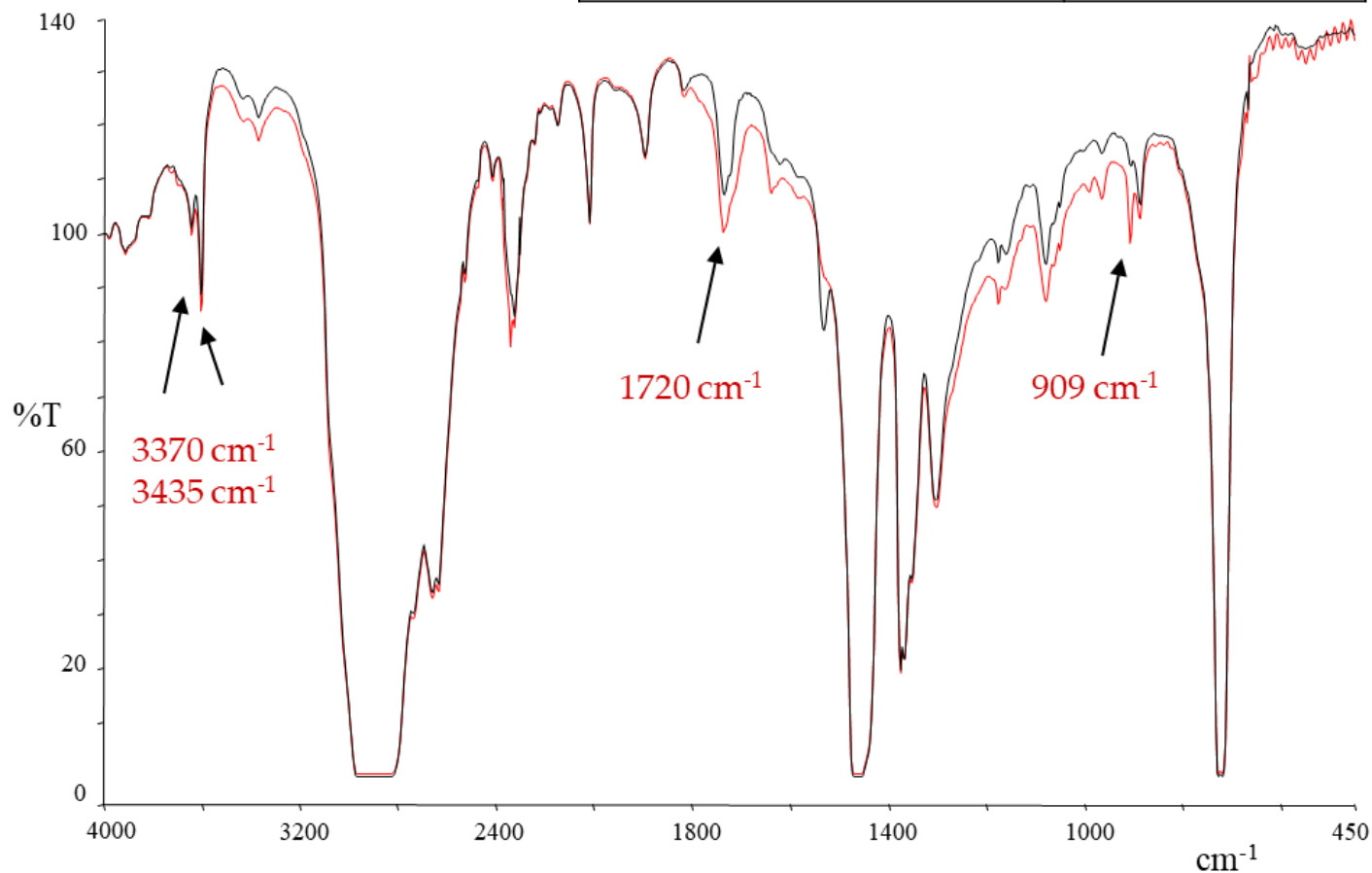
produkti degradacije ¹	valni broj / cm ⁻¹
vinilne grupe CH ₂ =CHR	909
karbonilne grupe C=O	1720
hidroksilne grupe OH	3370/3435

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

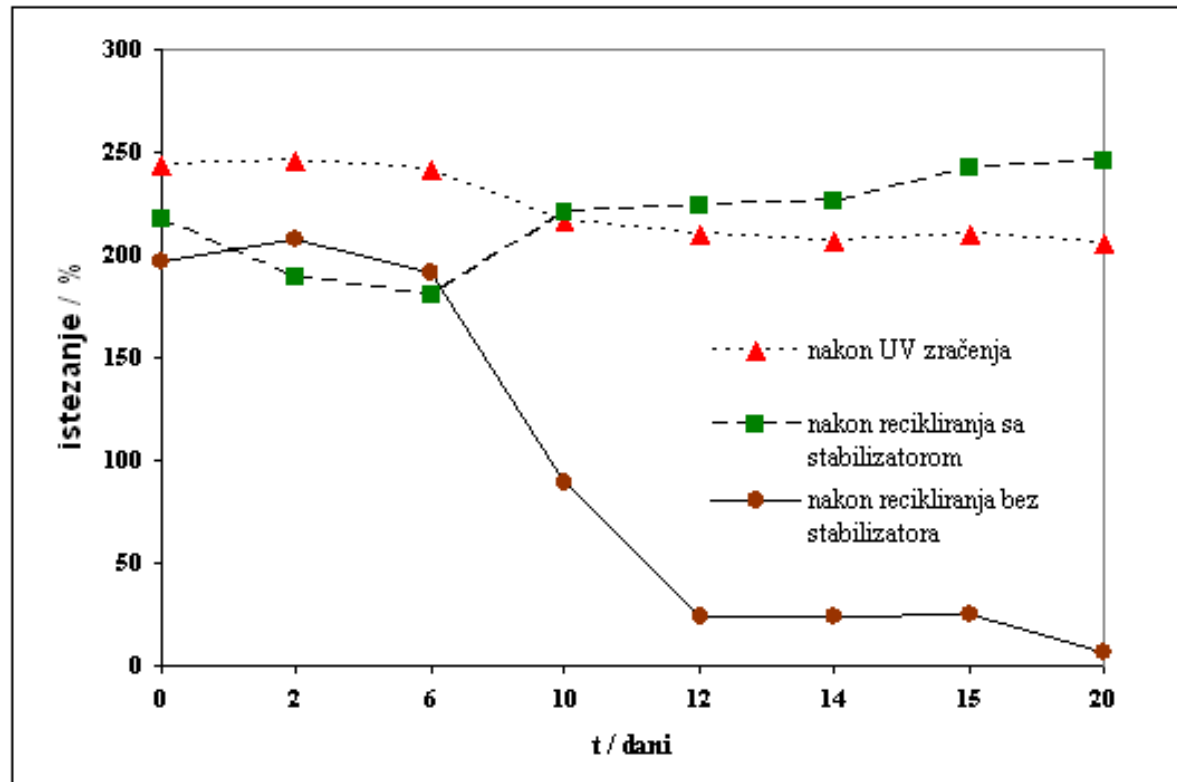
Simulacija UV zračenja u UV komori

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



Recikliranje polietilena niske gustoće



Svojstva materijala nakon oponašanja uvjeta upotrebe (UV zračenje, utjecaj povišenih temperatura)

- recikliranje bez stabilizatora

- recikliranje sa stabilizatorom

- ❖ Ozon (O₃) nastaje u Zemljinoj atmosferi kao rezultat djelovanja ultraljubičastih zraka na molekule kisika (pri tome dolazi do razdvajanja molekularnog kisika (O₂) na atome kisika (UV fotoliza kisika) koji onda reagiraju s O₂ i nastaje O₃).
Ozonski omotač: važan za život na Zemlji.
- ❖ Nepoželjna je prisutnost ozona blizu tla, tj. u zraku. Jak je oksidans, štetan je za zdravlje. Nastaje u povećanim koncentracijama u onečišćenom zraku kao rezultat reakcije Sunčevog zračenja i atmosferskih onečišćenja kao što su dušikovi oksidi i ugljikovodici.
- ❖ Ozonizacija **nije** autokatalitički proces
 - reakcija se zaustavlja čim se prekine dovod ozona, odvija se samo na površini polimera; različit mehanizam od procesa oksidacije
- ❖ Prvi simptom razgradnje: **pojava mikronapuklina** na površini materijala; ozonske napukline, *eng. ozone cracking*, nastaju okomito na smjer naprezanja

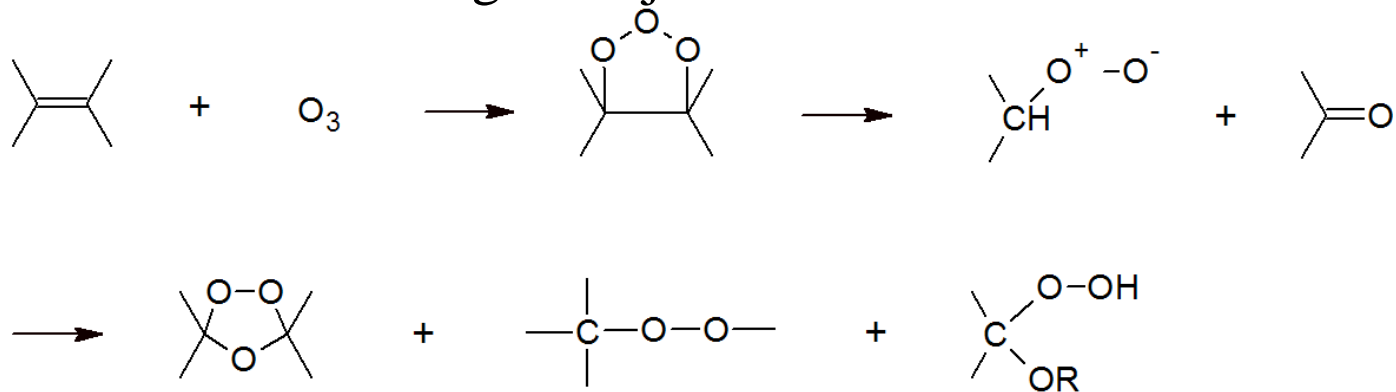


Ozonske napukline

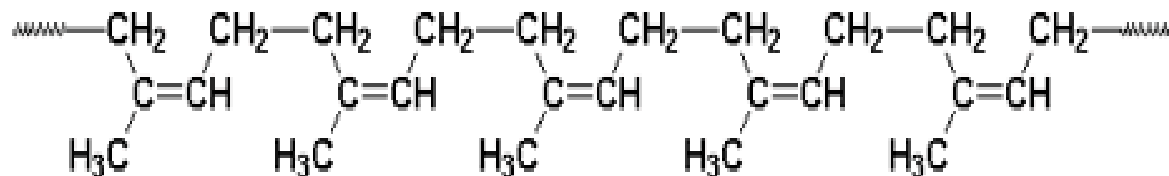


- ❖ Već i niska koncentracija ozona u zraku zahtijeva antiozonsku stabilizaciju dienskih guma da zadrže zadovoljavajuću kvalitetu tijekom upotrebe jer su **nezasićeni polimerni materijali podložni degradaciji pomoću ozona** (polibutadien, poliizopren, nitrilne gume).

- **Ozon napada dvostruke veze** i zato pretežno pridonosi razgradnji u gumama koje sadrže dvostruke veze, osobito u automobilskim gumama ili izolirajućim materijalima. Dolazi do pada gustoće umreženja u gumama i oksidacije materijala (promjene u strukturi materijala) te na kraju do pada mehaničkih svojstava materijala.
- Općeniti mehanizam degradacije ozonom:

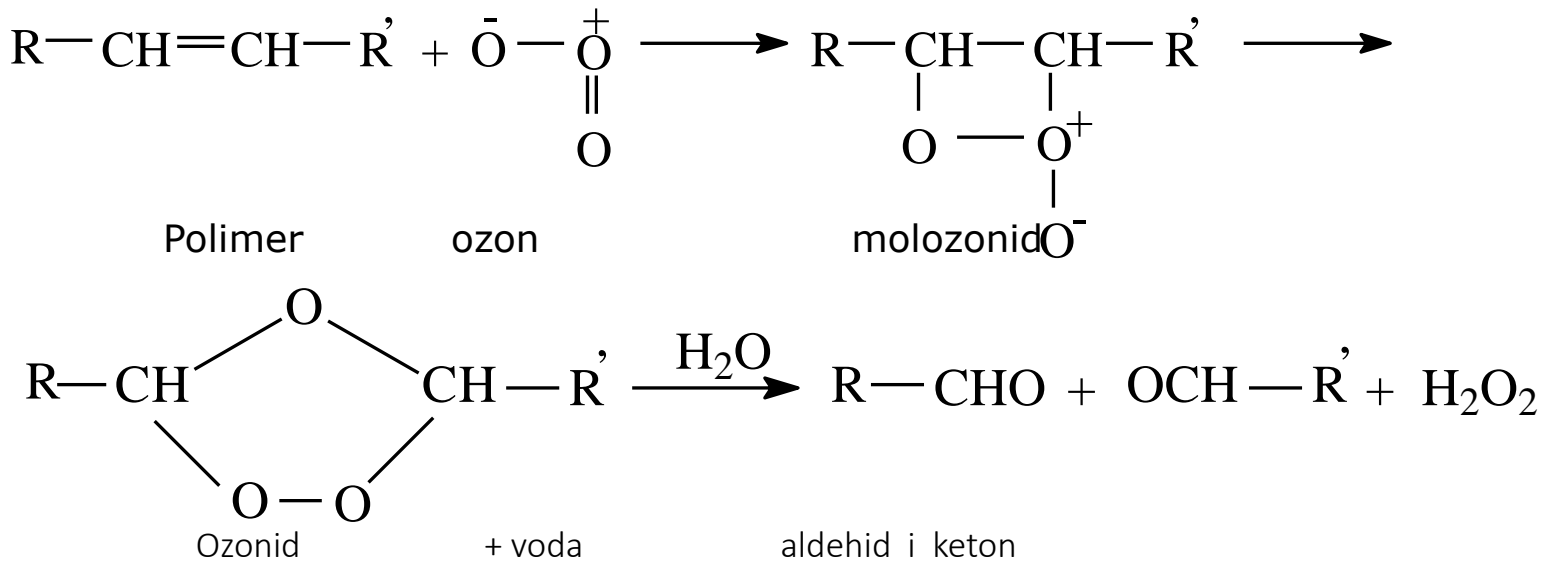


- Primjer: elastomerni materijal **poliizopren**



Poliizopren

➤ izravna adicija ozona na dvostruku vezu, nastaje nestabilan *molozonid* koji se pregrađuje u *ozonid*:



Ozonidi su vrlo **reaktivni**, lako reagiraju s **vodom** što uzrokuje cijepanje osnovnog polimernog lanca uz nastajanje **aldehida i ketona**.

Zasićeni polimeri puno su otporniji prema ozonu od nezasićenih iako i oni mogu reagirati s ozonom.

Obično se uočavaju površinske pukotine u smjeru okomitom na primijenjenu deformaciju kada se prekorači kritična vrijednost naprezanja.

Neposredno iznad kritične vrijednosti uočavaju se duge i duboke pukotine dok pri visokim vrijednostima naprezanja ozonske pukotine postaju brojnije i sitnije su.

Ovakvo oštećenje površine uzrokuje zamućenje i plavičasti sjaj površine gumenih proizvoda. Ovaj fenomen poznat je kao „**frosting**” jer često nalikuje mrazu. Ovakve se promjene ubrzavaju zbog prisutnosti vlage i topline. „Frosting” se može izbjeći ili smanjiti dodatkom određenih vrsta voskova s visokim talištem ili antiozonantima kao što su para-fenilendiamini (PPD) i njihovi derivati .

Općenito, otpornost na ozonsko pucanje ovisi o kemijskom sastavu polimera. Elastomeri su posebno osjetljivi na napad ozona, posebno oni s bočnim skupinama koje doniraju elektron (npr. metilne skupine u izoprenu), dok su gume s bočnim skupinama koje privlače elektrone (npr. klor u polikloroprenu) znatno manje osjetljive na napad ozona (prisutnost klora smanjuje reaktivnost s oksidirajućim agensima pa tako daje otpornost materijalu prema ozonu).

Svojstva poliizoprenskih guma	
čvrstoća	odlična
otpornost na abraziju	odlična
otpornost na niske temperature	odlična
otpornost na atmosferske utjecaje	slaba
otpornost na ozon	slaba
otpornost na povišene temperature	slaba
otpornost na plamen	slaba

Svojstva polibutadienskih guma	
čvrstoća	odlična
otpornost na abraziju	odlična
otpornost na niske temperature	odlična
otpornost na atmosferske utjecaje	slaba
otpornost na ozon	slaba
otpornost na povišene temperature	slaba
otpornost na plamen	slaba

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

Literatura:

1. Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997.
2. C. E. Carraher, Introduction to Polymer Chemistry, Taylor & Francis, 2017.
3. W. L. Hawkins, Polymer Degradation and Stabilization, Springer, 1984. 1. G. Scott, Mechanisms of polymer degradation and stabilisation, Elsevier, 1990.
4. J. Vohlídal, Polymer degradation: a short review, Chemistry Teacher International, 3(2), 2021, 213-220.
5. <http://www.polymerdatabase.com>
6. <https://practicalmaintenance.net/wpcontent/uploads/Information on-Elastomers.pdf>
7. A. L. Andrady, Plastics and the environment, Wiley, 2003.
8. Lj. Kratofil Krehula, Z. Katančić, A. Ptiček Siročić, Z. Hrnjak-Murgić, Weathering of High-Density Polyethylene-Wood Plastic Composites, Journal of Wood Chemistry and Technology, 34(1), 2014, 39-54.