

УДК 541.64:66 (076.5)
ББК Г 712.724я7

Черезова, Е. Н.

Старение полимеров и полимерных материалов под действием окружающей среды и способы стабилизации их свойств : учебное пособие : в 2 ч. / Е. Н. Черезова, Н. А. Мукменёва, Г. Н. Нугуманова; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т; Ч.1. Старение полимеров и полимерных материалов под действием окружающей среды. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2016. – 180 с.

ISBN 978-5-7882-2102-1

ISBN 978-5-7882-2103-8 (ч. 1)

В первой части учебного пособия обобщены основные данные по проблемам старения полимеров под действием различных факторов. Рассмотрены особенности макромолекулярных реакций в приложении к термической, (термо)окислительной деградациии, деградациии под влиянием агрессивных сред, излучений высоких энергий и др.

Предназначено для магистров, обучающихся по направлению 18.04.01 «Химическая технология», проходящих подготовку по программам, связанным с химической технологией полимеров и полимерных материалов, а также с переработкой полимеров: «Химическая и физическая модификация высокомолекулярных соединений», «Химическая технология синтетического каучука», «Химия и физика высокомолекулярных соединений» «Каталитические технологии в нефтехимии и полимерной химии».

Подготовлено на кафедре технологии синтетического каучука.

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

Рецензенты: д-р техн. наук, проф. *Л. А. Абдрахманова*
канд. хим. наук, доц. *С. Р. Егорова*

ISBN 978-5-7882-2103-8 (ч. 1)
ISBN 978-5-7882-2102-1

© Черезова Е. Н., Мукменёва Н. А.,
Нугуманова Г. Н., 2016

© Казанский национальный
исследовательский технологический
университет, 2016

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ПРЕДИСЛОВИЕ. СТАРЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ – ЭКСКУРС В ИСТОРИЮ.....	8
Литература.....	11
1 МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ.....	13
1.1 Специфика химических превращений в цепях полимеров.....	13
Контрольные вопросы.....	22
1.2 Классификация химических реакций полимеров.....	22
Контрольные вопросы.....	24
1.3 Разнозвенность полимеров и причины ослабления связей в макромолекулах.....	25
Контрольные вопросы.....	30
1.4 Критерии постоянства свойств полимеров.....	31
Контрольные вопросы.....	32
Литература.....	32
2 ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТАРЕНИИ ПОЛИМЕРОВ.....	34
Контрольные вопросы.....	40
Литература.....	41
3 СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФИЗИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ.....	42
3.1 Термическое старение полимеров.....	42
3.1.1 Реакции деструкции основной цепи.....	46
3.1.2 Реакции деструкции, связанные с превращением заместителей.....	54
Контрольные вопросы.....	58
Литература.....	59
3.2 Фотодеструкция полимеров.....	59
3.2.1 Диаграмма Яблонского. Элементарные акты фотохимических процессов.....	60
3.2.2 Действие УФ-излучения на полимер.....	65
3.2.2.1 Фотолиз полимеров с карбонильной группой.....	70
3.2.2.2 Фотолиз полистирола.....	73
3.2.2.3 Фотолиз полиэтилена.....	75
3.2.2.4 Фотолиз полипропилена.....	76
Контрольные вопросы.....	77
Литература.....	77

3.3 Старение под действием ионизирующих излучений.....	78
Контрольные вопросы	87
Литература	87
3.4 Механическая деструкция полимеров (пластикация).....	88
Контрольные вопросы	94
Литература	94
3.5 Деструкция полимеров под действием физически агрессивных сред.....	95
Контрольные вопросы	99
Литература	99
4 ДЕГРАДАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХИМИЧЕСКИХ АГЕНТОВ	100
4.1 Окислительная деструкция полимеров	100
4.1.1 Механизм автоокисления полимеров	103
4.1.2 Особенности термоокислительного старения полимеров	107
4.1.3 Особенности окисления отдельных типов полимеров.....	109
4.1.3.1 Особенности окисления полибутадиена.....	110
4.1.3.2 Особенности окисления 1,4-полиизопрена	111
4.1.3.3 Особенности окисления полиэтилена	113
4.1.3.4 Особенности окисления полипропилена	114
4.1.3.5 Особенности окисления полиамида	117
4.1.3.6 Особенности окисления полисилоксанов.....	119
4.1.3.7 Особенности окисления полиуретанов.....	120
4.1.4 Фотоокисление полимеров	121
Контрольные вопросы	124
Литература	125
4.2 Деструкция полимеров под действием озона	126
4.2.1 Озонное старение резин.....	128
4.2.1.1 Факторы, влияющие на скорость озонного старения	132
4.2.1.2 Классификация резин по озоностойкости	133
4.2.2 Фотоозонное старение	134
Контрольные вопросы	135
Литература	136
4.3 Горение полимеров	137
Контрольные вопросы	142
Литература	143
4.4 Деструкция под воздействием химически активных агентов различной природы	143

4.4.1 Гидролитическая деструкция полимеров (реакции гидролиза)	145
4.4.2 Деструкция путем обменного разложения (реакции сольволиза).....	146
4.4.3 Полимераналогичные превращения	147
4.4.4 Реакции сшивания (структурирование).....	148
Контрольные вопросы	149
Литература	149
5 БИОДЕГРАДАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ.....	150
5.1 Общие понятия о ферментативном катализе и механизме биodeградации полимеров	150
5.2 Особенности химического строения полимера, влияющие на его склонность к биodeградации	156
5.3 Области рационального использования биоразлагаемых полимеров	159
5.3.1 Использование природных биodeградируемых полимеров...	160
5.3.2 Использование синтетических биоразлагаемых полимеров..	164
5.3.3 Придание биоразлагаемости промышленным синтетическим полимерам	167
Контрольные вопросы	170
Литература	171
Список использованных источников.....	172