



FKITMCMXIX

**Sveučilište u Zagrebu**  
**Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**



# **DEGRADACIJA I MODIFIKACIJA POLIMERA**

**Ljerka Kratofil Krehula**  
***krehula@fkit.hr***

# Fotokemijska i fotooksidacijska razgradnja

- ❖ Fotokemijska razgradnja - **razgradnja pod utjecajem svjetlosti, tj. elektromagnetskog zračenja**

*Ultraljubičasto (UV) svjetlo – valna duljina 10-400 nm*

*Vidljivo svjetlo - valne duljine 400-750 nm*

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

- ❖ za cijepanje primarnih kovalentnih veza u polimernom lancu, primjerice C-C, C-H, C-Cl veza - energija ultraljubičastog zračenja (UV).

# Fotokemijska i fotooksidacijska razgradnja

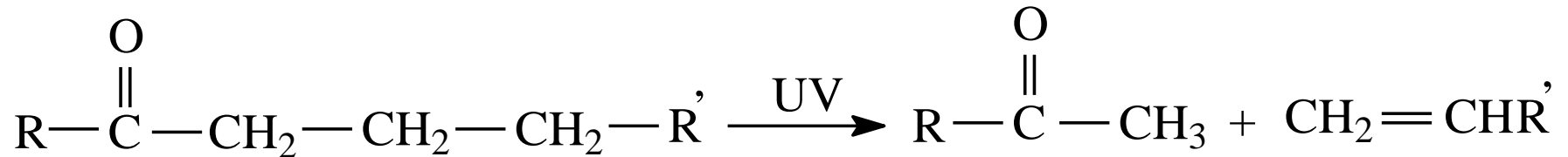
- ❖ Stupanj razgradnje ovisi o intenzitetu upadne svjetlosti, tj. o broju apsorbiranih fotona po jediničnom volumenu u jediničnom vremenu.
- ❖ ovakve reakcije rezultiraju pucanjem polimernih lanaca, a može doći i do reakcija umreživanja
- ❖ kada se navedene reakcije odvijaju u prisustvu kisika, nakon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

## **Posljedice fotokemijske razgradnje** su:

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

# Fotokemijska i fotooksidacijska razgradnja

Primjer – polimer koji sadrži karbonilne skupine:



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 razgradnja

❖ 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.

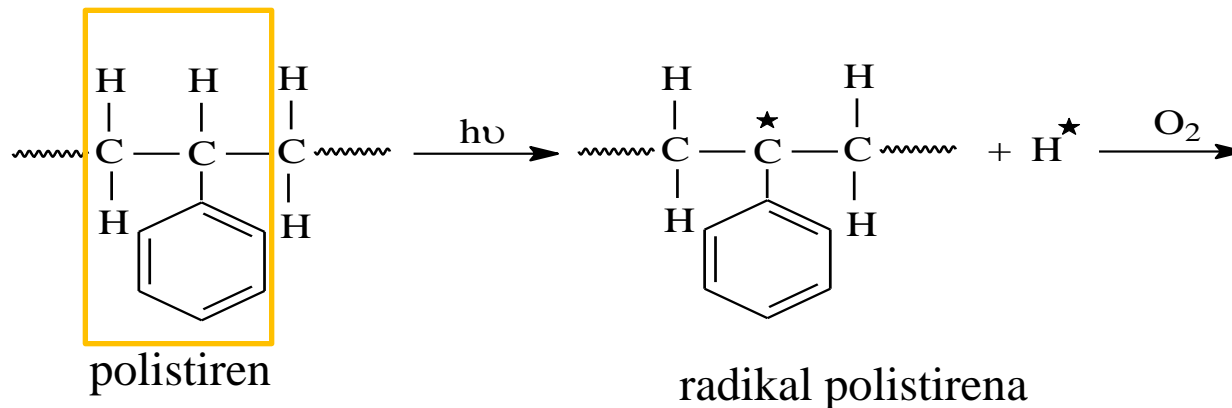
Primjerice:

- **polistiren**, (*polimer otporan na kisik*)
  - fotorazgradnja pod utjecajem zračenja od 254 nm
  - kod fotooksidacije - pri 350 nm.

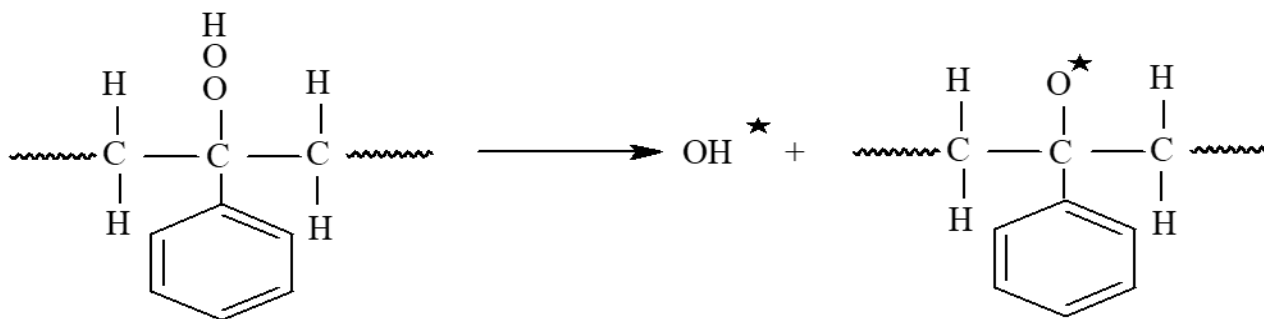
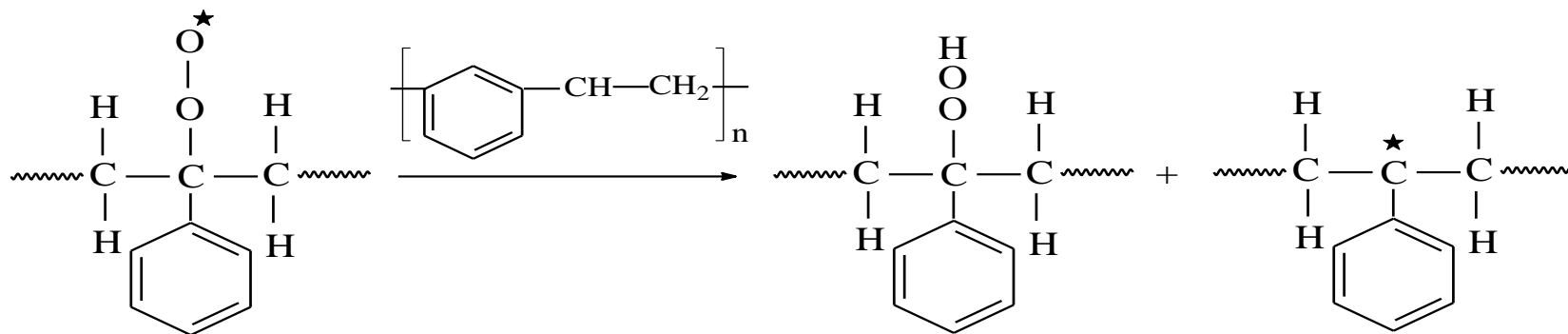
Karakteristično je da se razgradnja prvenstveno odvija na **površini materijala** (masa materijala može ostati u potpunosti neoštećena).

# Fotokemijska i fotooksidacijska razgradnja

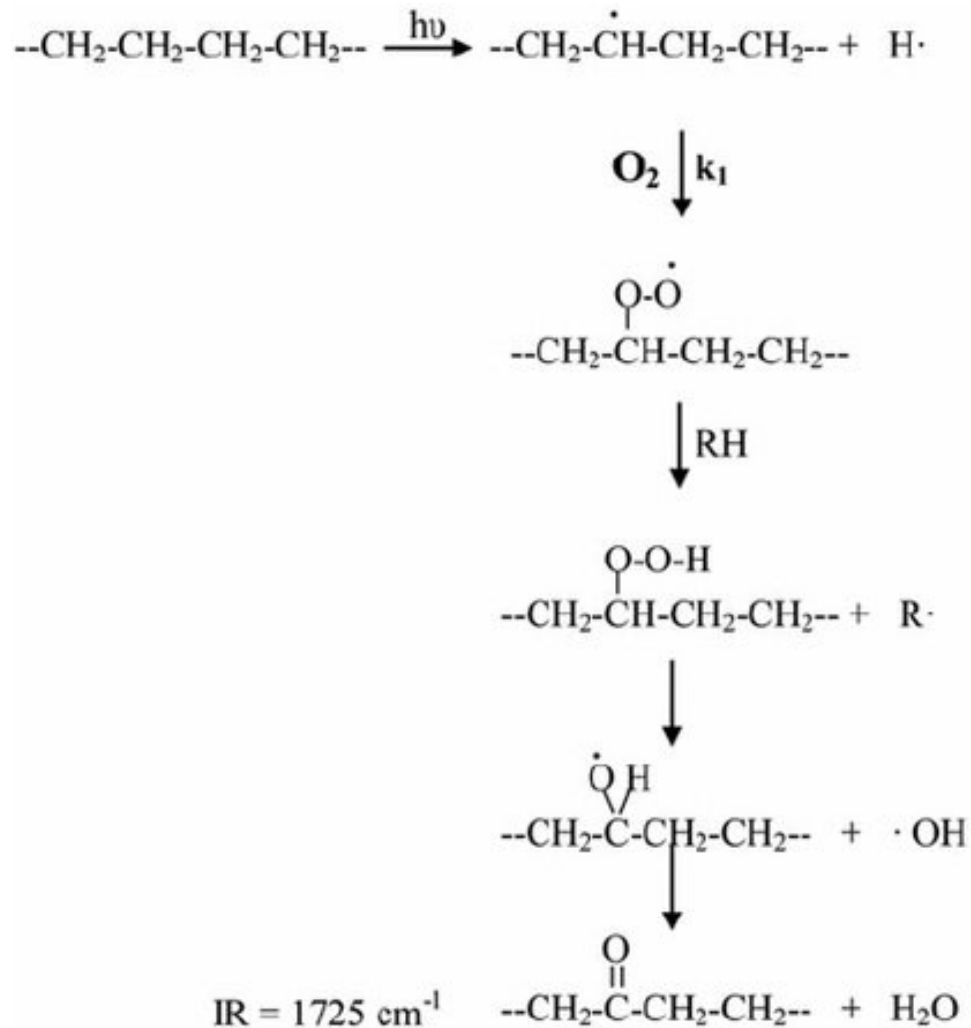
- ❖ **Inicijacija** započinje apsorpcijom svjetla koje uzrokuje fotokemijsku razgradnju.
- ❖ **Propagacija** se odvija mehanizmom slobodnih radikala.
- ❖ **Slobodni radikali** nastali fotorazgradnjom reagiraju s  $O_2$ , nastaju **peroksidi i hidroperoksidi** koji se dalje razgrađuju do karbonilnih i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



# Fotokemijska i fotooksidacijska razgradnja



# Fotokemijska i fotooksidacijska razgradnja



UV degradacija polietilena.



## Ionizacijska razgradnja

Zračenje  $\gamma$ - 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 razgradnja

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).

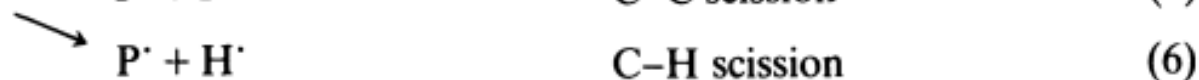
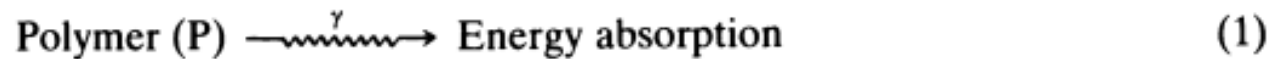
Kod ovakvih tipova razgradnje, prevladava cijepanje C-H veza. Dakle, C-C veze u ovom su slučaju stabilnije od C-H veza. (Kod toplinske razgradnje, C-H veze su stabilnije).

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 razgradnja

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

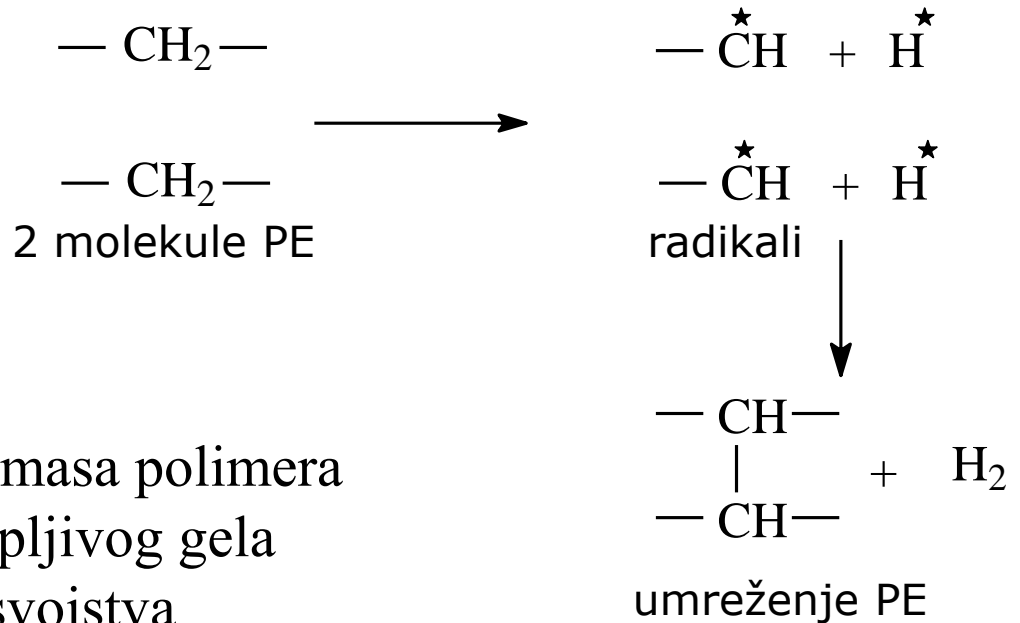
Nastali produkti rezultat su kompleksnih, kaskadnih reakcija (tipično za  $\gamma$ -zračenje): izbacivanje elektrona, pobuđeno stanje, pucanje veza.





# Ionizacijska razgradnja

➤ Nastajanje umreženja iz PE:



Umreženjem se:

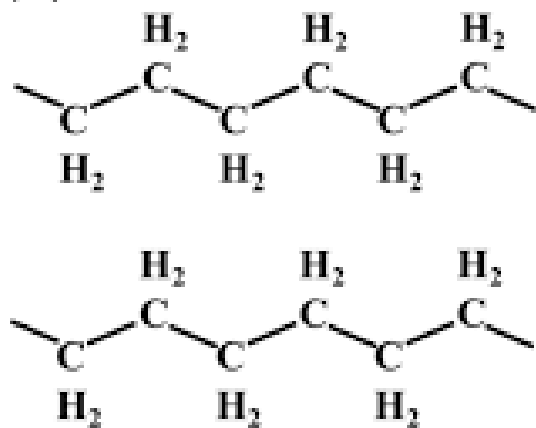
- ❖ povećava molekulsku masu polimera
- ❖ povećava sadržaj netopljivog gela
- ❖ mijenjaju mehanička svojstva
- ❖ poboljšava toplinska stabilnost materijala.

Kontrolirano nastajanje makroradikala i njihovo umreženje koristi se u proizvodnji nekih polimernih materijala poboljšanih mehaničkih svojstava.

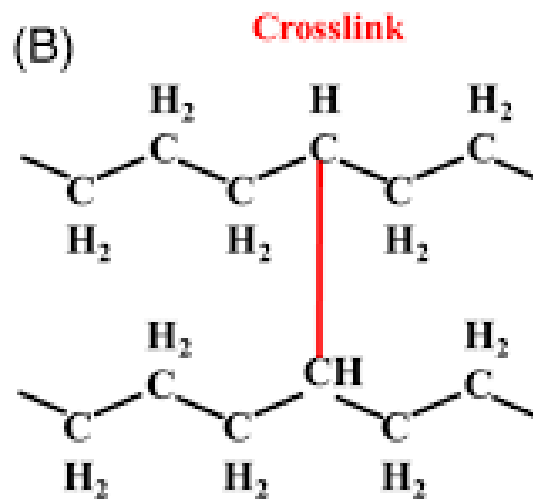


## Umreženi polietilen

(A)

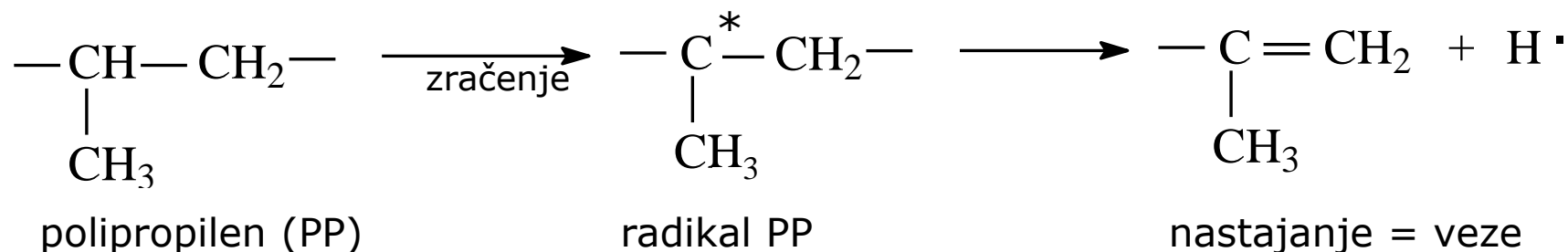


(B)



# Ionizacijska razgradnja

✓ 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 umrežavanje nakon oblikovanja materijala.
- materijal je veće toplinske postojanosti - manje pužanje materijala.

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

## Kemijska razgradnja

Polimerni materijali podložni su djelovanju brojnih kemikalija (agensa):

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

Najvažniji agensi kemijske razgradnje su onečišćavala u okolišu:

- **plinovi SO<sub>2</sub> i NO<sub>2</sub>**
- **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 razgradnja

- ❖ izrazito štetno djelovanje na polimere imaju vrlo reaktivni  $\text{SO}_2$  i  $\text{NO}_2$  - 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  $\text{SO}_2$  i  $\text{NO}_2$**  skupina u polimernu molekulu.

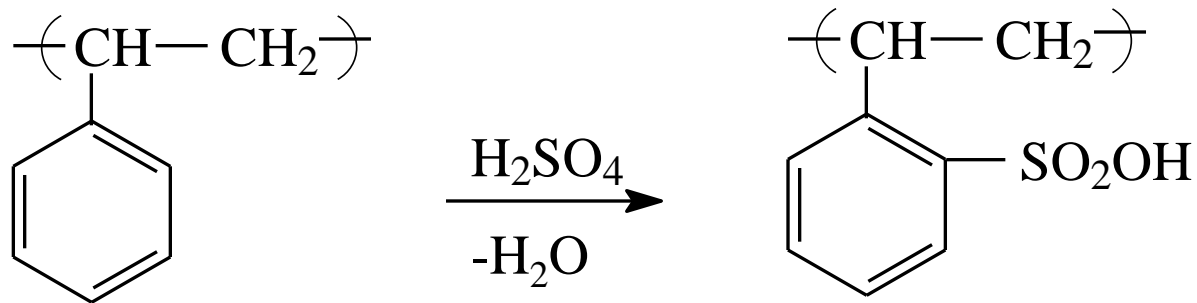


# Kemijska razgradnja

## Poželjno djelovanje kemikalija – namjerno se provodi

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

### Sulfoniranje polistirena (PS)

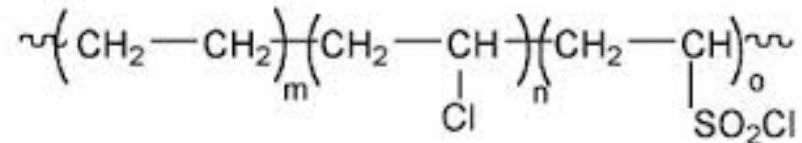


**SO<sub>2</sub> NO<sub>2</sub>**

# KLORSULFONIRANI POLIETILENSKI KAUČUK (CSM)

## Dobivanje

- **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*

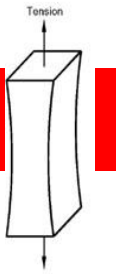
- komercijalni naziv *Hypalon*
- sadrži 25 - 43 % klora i 0,8 - 1,5 % sumpora
- klorosulfonske grupe reaktivne su i olakšavaju vulkanizaciju
- 1 atom klora dolazi na svakih 7 atoma ugljika, a jedna SO<sub>2</sub>Cl grupa na svakih 85 atoma ugljika

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

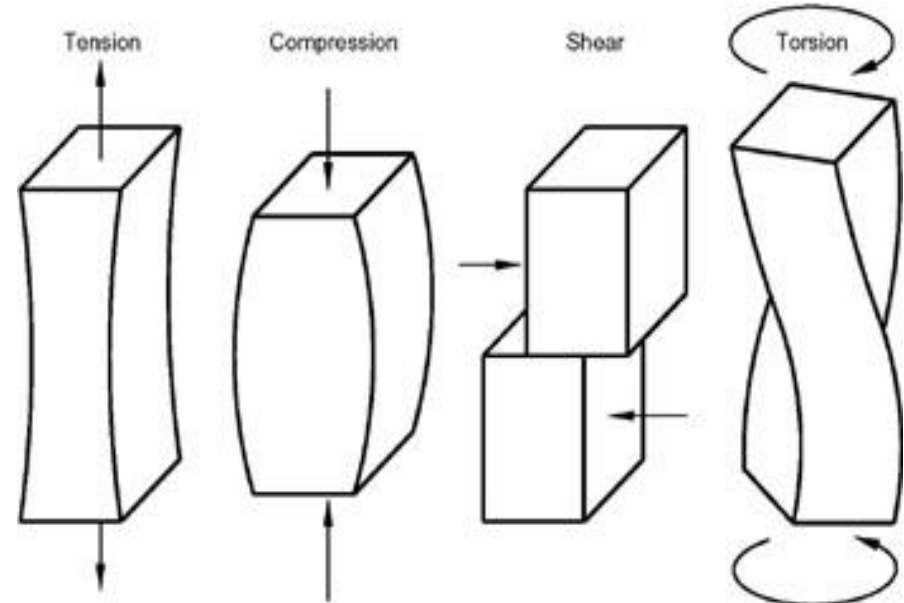
# Mehanička razgradnja



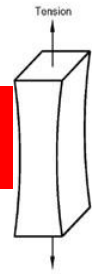
Mehaničku razgradnju uzrokuju **mehanička naprezanja** (nastaje mehanička energija) tijekom prerade ili upotrebe polimera.

Uzrokuju se **promjene:**

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



# Mehanička razgradnja



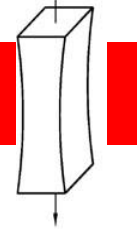
- Promjene izazvane **mehanokemijskim reakcijama**:
  - nepovratne reakcije
  - ostvaruju se mehanizmom slobodnih radikala.

Nastali radikali na osnovnom lancu:

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

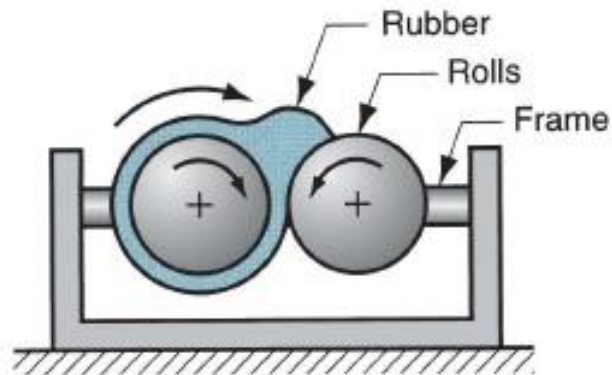
**Posljedice mehaničke razgradnje** su:

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



## 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)



## ➤ Biorazgradnja 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.

➤ Biorazgradnja 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).



➤ **Produkti biorazgradnje:**

**uglični dioksid, biomasa i voda ili metan**

- u prisutnosti kisika: **aerobna razgradnja**

**polimer + kisik → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + biomasa + ostatak**

- u odsutnosti kisika: **anaerobna razgradnja**

**polimer → CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> + biomasa + ostatak**

Kvantitativno izražavanje stupnja biorazgradnje počiva na tehnikama koje mjere unos kisika, biokemijsku potrošnju kisika (BPK; *eng. biochemical oxygen demand, BOD*) ili nastali CO<sub>2</sub> za aerobnu razgradnju te nastali CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> 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**

**Biorazgradnja** - 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

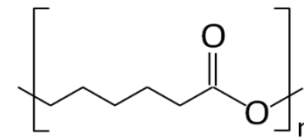
➤ kod ambalaže za pakiranje hrane i drugih proizvoda

- Brzina biorazgradnje 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)  $\left[ \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \underset{\text{HO}}{\text{C}} \text{---} \right]_n$

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

- neki tipovi poliamida



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

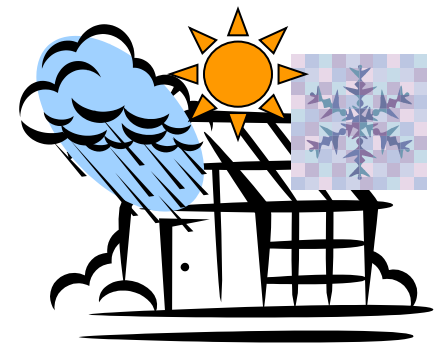
- ✓ uvođenjem **biorazgradljivih aditiva**:
  - škrob (udio škroba može biti do 80 %)  
primjer: komercijalna proizvodnja PE punjenog škrobom,  
nije upotpunosti biorazgradljiv.

- 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 fotooksidacija**.
  - 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  $\mu\text{m}$ ,
  - 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

# STABILIZACIJA POLIMERNIH MATERIJALA

Da bi se spriječila degradacija polimera, polimeru se dodaju stabilizatori.

Koji je stabilizator najbolje koristiti za određeni polimerni sistem, ovisi o nizu faktora, potrebna je:

- visoka topljivost stabilizatora u polimeru
- mala brzina gubitka stabilizatora iz polimera
- stabilnost stabilizatora pod djelovanjem zračenja
- toplinska otpornost
- niska toksičnost
- niska cijena

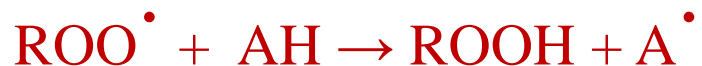


## 1. Antioksidansi

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:



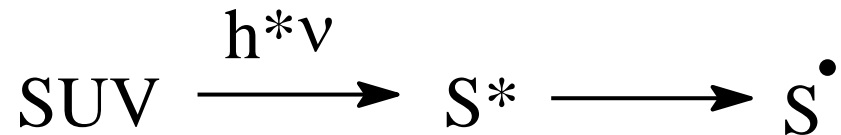
Ova je reakcija vrlo brza, a nastali radikal  $\text{A}^\bullet$  vrlo je stabilan, tj. neaktivan.

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 reagiraju s molekulom polimera, već se prijelaz u njihovo osnovno stanje vrši emisijom zračenja većih valnih dužina 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.

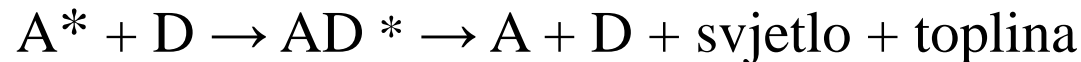
- tehnički ugljik, tj. čađa (prosječna veličina čestica do 20 nm); dobro apsorbira svjetlo u UV i vidljivom području pa energiju pretvara u toplinu, a na svojoj velikoj površini veže slobodne radikale.

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  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$ , zatim  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

## 4. HALS stabilizatori

Sterički smetani aaminski 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 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 boje i mirisa, netoksični i kemijski neaktivni.

## Literatura:

1. G. Scott, Mechanisms of polymer degradation and stabilisation, Elsevier, Velika Britanija, 1990.
2. J. Vohlídal, Polymer degradation: a short review, Chemistry Teacher International, 3(2), 2021, 213-220.
3. 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.
4. <http://www.polymerdatabase.com>
5. <https://practicalmaintenance.net/wpcontent/uploads/Information-on-Elastomers.pdf>