

## DEGRADACIJA (RAZPAD) POLIMEROV

Degradacija je proces, s katerim se slabšajo uporabne lastnosti polimerov (mehanske, kemijske, toplotne, električne, barva, izgled,...).

Dolgotrajno degradacijo imenujemo staranje materiala.

V ožjem pomenu je degradacija proces, s katerim se spreminja oblika in molska masa makromolekule.

Na potek degradacije vplivajo: sestava polimera, konfiguracija, konformacija, molekulska masa in njena porazdelitev, razvejenost, zamreženost, ostanki iniciatorja...

V splošnem velja, da so kristalinični polimeri bolj odporni proti degradaciji kot amorfni. Amorfna področja so bolj podvržena degradaciji kot kristalinična.

Do degradacije polimerov prihaja zaradi vpliva: toplote, mehanskih obremenitev, elektromagnetnega valovanja (svetloba, UV sevanje), električnega polja, kisika, ozona, vlage, agresivnih kemikalij (baze, kisline, topila), mikroorganizmov, ...

Največkrat poteka degradacija zaradi več vplivov istočasno. Pri predelavi polimera so to največkrat vplivi visoke temperature, mehanskih sil, kisika. Pri uporabi pa atmosferski vplivi, kot so svetloba, kisik, vlaga...

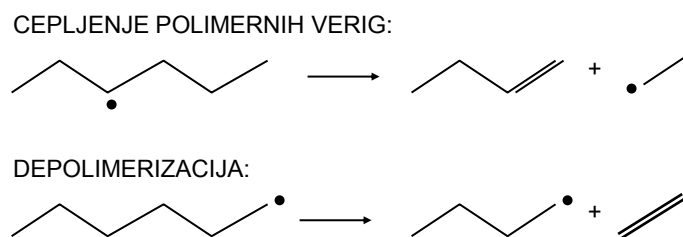
### Degradacija pod vplivom toplote (termična degradacija)

Pod vplivom toplote pride do trganja oz. prekinitve kemijske vezi.

Navadno degradacija poteka kot verižna reakcija s prostimi radikali.

Ločimo tri vrste termične degradacije:

- depolimerizacija: pri razgradnji polimerne verige nastajajo monomeri,
- naključno cepljenje polimernih verig,
- odcepljanje funkcionalnih skupin s polimerne verige.



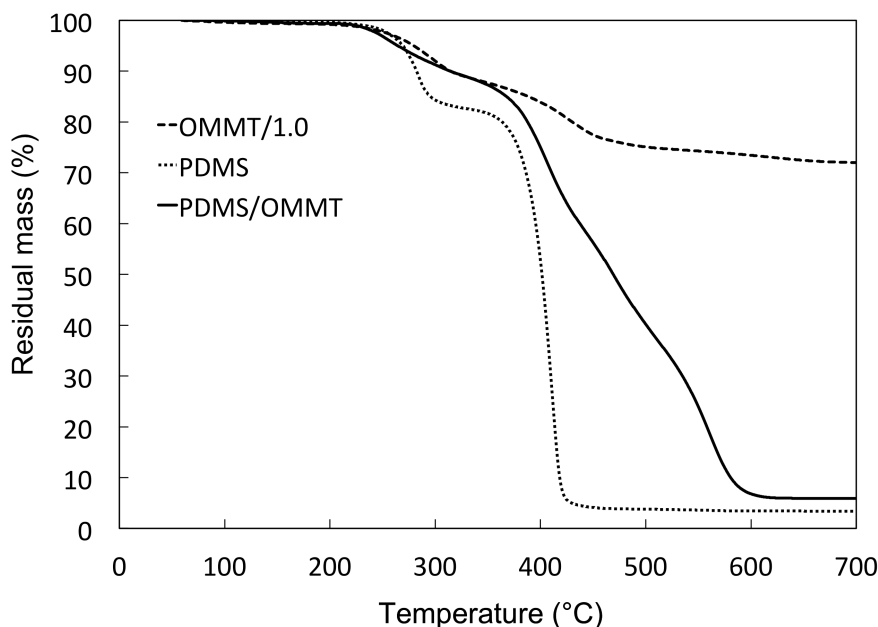
Slika: Degradacija s cepljenjem polimernih verig in depolimerizacijo

Termično degradacije preučujemo s termogravimetrično analizo (TGA).

Termogravimetrija omogoča kontinuirno spremljanje spremembe mase vzorca kot funkcije časa pri programiranem segrevanju ali pri izotermnih pogojih v izbrani atmosferi (kisikova, dušikova, zrak). Atmosfera in temperatura pogojujeta mehanizem razpada.

S termogravimetrijo določimo zmanjšanje mase vzorca na račun nastanka hlapnih produktov razpada.

S TGA določamo tudi vsebnost hlapnih komponent v polimerih (vlago, ostanke topil, mehčala) ter količino anorganskih polnil.



Slika: TGA termogrami modificirane glin (OMMT), silikona (PDMS), nanokompozita PDMS/OMMT

### Oksidativna degradacija

Kisik in ozon reagirata s polimernimi verigami in nastanejo reaktivni radikali: peroksi radikali ( $\text{ROO}^\bullet$ ), hidroperoksidni radikali ( $\text{HOO}^\bullet$ ), oksi radikali ( $\text{RO}^\bullet$ ), hidroksi radikali ( $\text{HO}^\bullet$ ) ali alkilni radikali ( $\text{R}^\bullet$ ), ki sodelujejo v verižni reakciji s polimernimi molekulami.

Hitrost degradacije se povečuje s toploto, svetlobo, katalitskimi količinami kovin ali njihovih spojin.

Degradacijo lahko preprečimo ali upočasnimo z dodatki inhibitorjev (antioksidanti).

Antioksidanti so spojine, ki upočasnijo ali zaustavijo oksidativno degradacijo materialov. To so razni substituirani sterično ovirani fenoli in amini, sulfidi in tioli. Delujejo tako, da hitro reagirajo z nastalimi polimernimi alkilnimi in peroksidnimi radikali in nastanejo neaktivni radikali.

### Degradacija pod vplivom svetlobe

Degradacija poteka pod vplivom UV žarkov z valovnimi dolžinami 290 – 400 nm.

Stabilizatorji, ki jih uporabljamo za zaščito makromolekul, so spojine, ki absorbirajo UV svetlobo (sterično ovirani amini, saje) ali pa prevzemajo energijo vzbujenih molekul (fenilni estri salicilne kisline, derivati 2-hidroksibenzofenona,...) in jih s tem deaktivirajo.