

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕТОВОГО
 СТАРЕНИЯ ПОЛИХЛОРОПРЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО
 ФЕНИЛ-β-НАФТИЛАМИНОМ

Р. А. ПЕТРОСЯН, Р. В. БАГДАСАРЯН и К. А. ОРДУХАНЫАН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
 институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 23 IV 1973

Методами ИК и УФ спектроскопии исследовано фотоокисление полихлоропрена в присутствии различных доз добавок антиоксиданта—фенил-β-нафтиламина. Определена его критическая концентрация, равная 2% весовой доли полимера. Показано, что время полного расхода амина и индукционного периода окисления полихлоропрена совпадает, т. е. защитное действие амина проявляется за время индукционного периода.

Рис. 4, библиографический ссылок 5.

Световое старение синтетических каучуков включает широкий круг химических превращений, приводящих к утрате полимером ценных эксплуатационных качеств [1]. Введение малых доз стабилизирующих добавок способно в несколько раз повысить эксплуатационную выносливость полимерного материала за счет перераспределения поглощенной энергии между молекулой полимера и введенной добавкой.

Ранее мы рассматривали стабилизирующее действие антиоксиданта—2,2'-метилена-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенола) различной концентрации [2].

Настоящее сообщение посвящено спектроскопическому изучению фотоокисления полихлоропрена, стабилизированного фенил-β-нафтиламином (Неозон-Д, фирма E. I. Du Pont de Nemours and Co Inc. USA) при УФ облучении. По изменению оптической плотности полосы поглощения в области 1580 см⁻¹, которую мы отнесли к деформационным колебаниям NH-групп в молекуле амина [3,4] с использованием выражения

$$\frac{D_t - D_{пр}}{D_0 - D_{пр}} = \frac{C}{C_0} \quad (1)$$

(где D_0 и D_t —оптические плотности полосы поглощения амина на определенной длине волны до облучения и в момент времени t , $D_{пр}$ —предельное значение оптической плотности после длительного облучения) определено время полного расхода амина в процессе старения. Для сравнения снимались УФ спектры облученных образцов полихлоропрена. Эк-

спериментально установлено, что время τ полного расхода антиоксиданта совпадает со временем индукционного периода окисления полимера.

Экспериментальная часть

Образцы для исследований синтезировались методом эмульсионной полимеризации при 40° в атмосфере воздуха. Инициатор—персульфат калия, регулятор—трет-додецилмеркаптан, эмульгатор—алкилсульфонат натрия (Е-30) $C_{16}H_{31}SO_3Na$. Степень конверсии полимера составляла 65% ($M=250000$). Чистота исходного хлоропрена контролировалась хроматографическим методом.

Антиоксидант фенил- β -нафтиламин в количестве 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 3,0 вес. % к полимеру вводился в него при осаждении.

Пленки толщиной 25—30 (± 5) μ к получались испарением 3% раствора полихлоропрена в тетрахлорметане. Толщина пленок измерялась с помощью вертикального оптиметра ИКВ-3 и значением оптических плотностей в ИК спектрах поглощения пленок. Закристаллизованные пленки облучались в специальной установке из стандартного оборудования полным светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-4 мощностью 1,3 $вт/см^2$.

ИК спектры облученных образцов снимались на двухлучевом спектрофотометре Нулгер Н-800 со сменной призмой из NaCl в области 3500—700 $см^{-1}$, а УФ спектры—на приборе СФ-4.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены ИК спектры поглощения нестабилизированного полихлоропрена и с добавкой фенил- β -нафтиламина, из сравнения которых видно, что в присутствии амина ИК спектр чистого полимера заметно изменяется—появляются новые полосы поглощения в области 1600—1400 $см^{-1}$. Можно предположить, что появление полосы 1580 $см^{-1}$ обусловлено деформационными колебаниями NH-групп в молекуле фенил- β -нафтиламина [3]. Указанная полоса более интенсивна по сравнению с полосами в области 1520 и 1480 $см^{-1}$ (область колебаний ароматических колец [4]) и может быть применена для количественных расчетов расхода амина в процессе фотоокисления полихлоропрена. Область колебаний 2800—3000 $см^{-1}$ не изменяется со временем облучения и поэтому не представляет интереса.

Анализ ИК спектров поглощения показывает, что в используемом интервале содержаний фенил- β -нафтиламина в полимере (0,5—3,0 вес. %) выполняется закон Бугера—Ламберта—Бера (т. е. наблюдается линейная зависимость между D_{1580} и концентрацией амина). Следовательно, система полимер—стабилизатор аддитивна.

В процессе облучения стабилизированного полихлоропрена наблюдается постепенное уменьшение оптической плотности полосы 1580 см^{-1} , причем с повышением содержания антиоксиданта интенсивность поглощения падает резко. Используя выражение (1), из данных по изменению оптической плотности полосы поглощения 1580 см^{-1} построены кинетические кривые изменения концентрации амина в процессе УФ облучения (рис. 2).

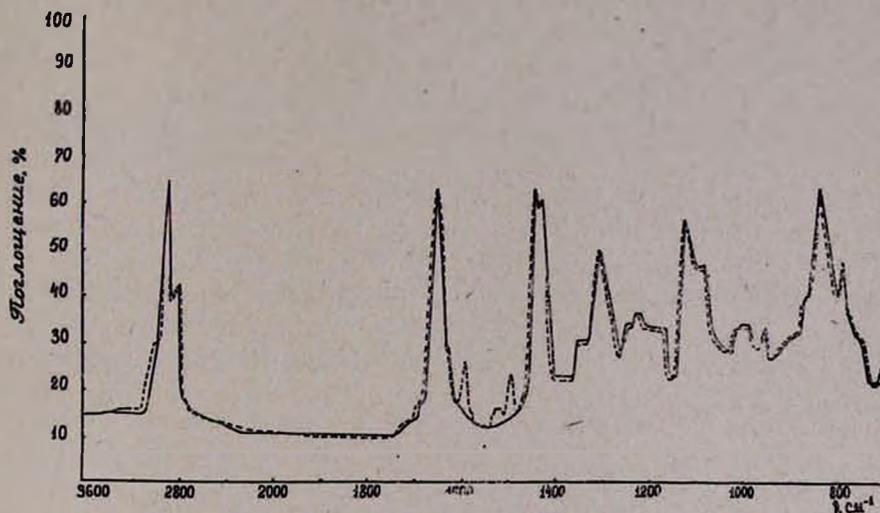


Рис. 1. ИК спектры поглощения полихлоропрена: — без стабилизатора, --- пленка, содержащая 2,0% фенил-β-нафтиламина.

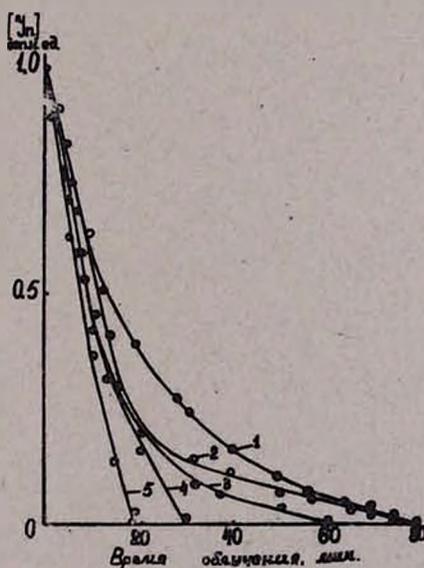


Рис. 2. Зависимость изменения относительной концентрации фенил-β-нафтиламина в пленке полихлоропрена от времени облучения для разного содержания фенил-β-нафтиламина: 1 — 2,0; 2 — 3,0; 3 — 1,5; 4 — 1,0; 5 — 0,5%.

Из хода кинетических кривых видно, что скорость расхода амина различна для различных концентраций его в полимере. Нулевые концентрации на графике соответствуют времени полного расхода антиоксиданта, удлиняющегося с увеличением дозы амина в полихлоропрене. Одновременно при содержании в полимере 2 и 3 вес. % антиоксиданта времена полного расхода амина совпадают и равны 80 мин, что одного порядка со временем индукционного периода окисления τ . Наименьшая скорость расхода стабилизатора наблюдается при 2% концентрации амина (от весовой доли полимера), являющейся оптимальной и способной обеспечить полимеру сохранность физико-механических свойств при эксплуатации и хранении в атмосферных условиях.

Аналогичный характер носит зависимость $\tau = f[Y_n]$. Из рис. 3 видно, что с увеличением дозы амина в полимере величина индукционного периода τ увеличивается. В области высоких концентраций (2 и 3 вес %) кривая зависимости $\tau = f[Y_n]$ приближается к предельному значению. И здесь проявляется критическая концентрация амина при 2 вес. %, после которой рост τ замедляется. Снижение τ после критической концентрации антиоксиданта, очевидно, связано с иницирующим действием радикалов ингибитора [5], и избыток антиоксиданта сверх критической быстро расходуется.

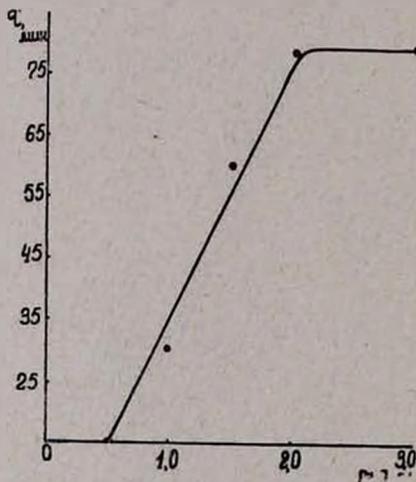


Рис. 3. Зависимость индукционного периода окисления полихлоропрена от концентрации фенил- β -нафтиламина.

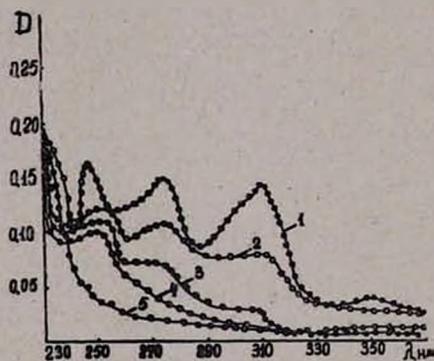


Рис. 4. Изменение УФ спектров поглощения фенил- β -нафтиламина (3,0%) в пленке полихлоропрена в ходе облучения: 1 — до облучения; 2 — 30 мин.; 3 — 60 мин.; 4 — 80 мин.; 5 — спектр чистого полихлоропрена.

УФ спектры облученных образцов полихлоропрена с различными дозами амина подтверждают результаты ИК анализа. УФ спектр поглощения фенил- β -нафтиламина в пленке полихлоропрена приведен на рис. 4. При облучении УФ светом исчезают пики поглощения $\tau=275$ и 310 нм и возникает новая полоса поглощения в области $\tau=250$ нм. Это

говорит о том, что амин полностью расходуется. Время полного расхода амина при этом приблизительно одного порядка со временем τ . В частности, из рис. 4 видно, что при содержании 3 вес. % амина к полихлоропрену время полного его расхода и индукционного периода окисления τ совпадает и равно 80 мин. При дальнейшем облучении наблюдается расхождение продуктов фотохимического превращения самого амина, которые могут или сенсibiliзировать, или ингибировать процесс окисления.

Ֆենիլ- β -նԱՅԹիլԱՄԻՆՈՎ ԿԱՅՈՒՆԱՅՎԱԾ ՊՈԼԻՔԼՈՐՍՊՐԵՆԻ
ԼՈՒՑՍԱՅԻՆ ԾԵՐԱՑՄԱՆ ՍՊԵԿՏՐՍԿՈՒՄԻ ՆԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

Ռ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ռ. Վ. ԲԱԳԴԱՍՏԱՐԻԱՆ և Կ. Ա. ՕՐԴՈՒԿԻԱՆԻԱՆ

ԻԿ և ՈՒՄ սպեկտրադիտական մեթոդներով ուսումնասիրված է ֆենիլ- β -նԱՅԹիլամինի տարբեր դոզաներ պարունակող պոլիքլորապրենի ֆոտոօքսիդացումը:

Որոշված է հակաօքսիդիչի կրիտիկական կոնցենտրացիան՝ պոլիմերի կշռային մասի 2%-ը:

Տոլյց է տրված, որ ամինի լրիվ ծախսի ժամանակը համընկնում է պոլիքլորապրենի օքսիդացման փնդուկցիոն շրջանի τ հետ, այսինքն ամինի պահպանող ազդեցութունն արտահայտվում է փնդուկցիոն շրջանի ժամանակ:

SPECTROSCOPIC STUDY OF AGING OF PHENYL- β -NAPHTHYLAMINE STABILIZED POLYCHLOROPRENE

R. A. PETROSSIAN, R. V. BAGHDASSARIAN and K. A. ORDUKHANIAN

Polychloroprene photooxidation in the presence of phenyl- β -naphthylamine is studied by IR and UV spectroscopy. The critical concentration of the antioxidant is determined. The time of full amine consumption is shown to coincide with oxidation induction period of polychloroprene, i. e. the protective effect of the amine is displayed during the induction period.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Я. Гордон, Стабилизация синтетических каучуков, Госхимиздат, М., 1963.
2. Р. В. Багдасарян, К. А. Ордуханян, Р. А. Петросян, «Промышленность синтетического каучука», М., ЦНИИТЭНефтехим, 4, 13, 1972.
3. В. Вест, Применение спектроскопии в химии, ИЛ, М., 418, 1959.
4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 335—357, 104—106, 1963.
5. А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев, Окисление каучуков и резин, М., Госхимиздат, 1957.