

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 66.094 38+678.763.2

ДЕЙСТВИЕ СМЕСИ АНТИОКСИДАНТ+СВЕТОСТАБИЛИЗАТОР
 НА ПРОЦЕСС ФОТООКСИДЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ
 ПОЛИХЛОРОПРЕНА

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

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
 институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 9 VII 1973

Изучено влияние бинарных смесей [2-(2'-окси-5'-метилфенил)бензотриазол (ОМБТ) + 2,2'-метилен-бис-4-метил-6-трет-бутилфенол (2246), а также 2-окси-4-октилоксибензофенон (ООБФ) + 2,2'-метилен-бис-4-метил-6-трет-бутилфенол (2246)] на процесс фотоокислительной деструкции полихлоропрена. Установлено, что в смеси наблюдается взаимное усиление действия, т. е. проявляется эффект синергизма. Максимальный эффект синергизма (S_{max}) соответствует мольному соотношению компонентов 1:1.

Наиболее эффективно подавляет фотоокисление полихлоропрена антиоксидант 2,2'-метилен-бис-4-метил-6-трет-бутилфенол в сочетании со светостабилизатором 2-окси-4-октилоксибензофеноном. S_{max} для этой пары равен 11,8.

Рис. 2, библиографические ссылки 6.

Ингибирующее действие антиоксиданта может быть усилено добавлением светостабилизатора. Это явление (синергизм) было замечено на различных полимерах [1—3]. В работах [4—5] исследовано ингибированное окисление полибутадиена с применением синергических смесей на основе вторичных аминов и пространственно затрудненных фенолов и установлено, что зависимость эффекта синергизма от мольного соотношения компонентов смеси описывается экспремальной кривой с максимумом. Однако наряду с усилением использование синергических композиций может привести также к ослаблению при смешении антиоксидантов. Ослабление эффективности может проявиться и при сочетании антиоксиданта с фотостабилизатором.

В настоящей работе исследовано влияние синергических композиций типа антиоксидант+светостабилизатор на процесс фотоокислительной деструкции полихлоропрена. Экспериментальные данные о таком влиянии тем более необходимы, что, помимо подбора практически важных синергических пар, они помогут найти рациональные пути синтеза высокоэффективных стабилизаторов. Следует отметить, что количество работ в этом направлении ограничено и относится, в основном, к синерги-

ческим смесям чисто антиоксидантов, применяемых для ингибирования термоокисления полимеров [3].

Экспериментальная часть

Образцы полихлоропрена синтезировались методом эмульсионной полимеризации при 40°. Инициатором служил персульфат калия, регулятором—*трет*-додецилмеркаптан, эмульгатором—алкилсульфонат натрия (Е-30) $C_{15}H_{31}SO_3Na$.

Чистота исходного хлоропрена контролировалась хроматографически. Конверсия образцов составляла 65% ($M=250000$). Выделенные образцы высушивались при 50° и 100 мм. рт. ст. Добавки светостабилизаторов (УФ—абсорберов ОМБТ и ООБФ) и антиоксиданта 2246 вводились в раствор (3%) полихлоропрена в тетрахлорметане перед поливом пленок.

Концентрация синергической смеси при различных мольных соотношениях антиоксиданта и светостабилизатора менялась от $5,84 \cdot 10^{-3}$ до $9,13 \cdot 10^{-3}$ моль/100 г полихлоропрена и соответствовала дозировке по 2,2'-метилен-бис-4-метил-6-*трет*-бутилфенолу 0,25—2,00 вес. %.

Методика приготовления образцов и их исследования подробно описаны в [6]. УФ облучение образцов пленок полимера проводилось при 25° лампой ПРК-4 с использованием светофильтра БС-4, срезающего интеркомбинационную линию резонансного излучения 2537 Å.

Результаты и их обсуждение

Эффективность действия синергической смеси проверялась построением диаграмм состав—свойства по методу, характерному для эффекта синергизма [4]. На рис. 1 приведены диаграммы такого типа, одна из которых (кр. 1) выражает функциональную зависимость периода индукции τ от мольного соотношения антиоксиданта 2246 и светостабилизатора ОМБТ. Как видно из диаграммы, эта зависимость выражается экстремальной кривой с максимумом, соответствующим мольному соотношению компонентов 1:1. При этом не наблюдается критической концентрации ни для антиоксиданта 2246 (рис. 1, кр. 2), ни для светостабилизатора ОМБТ (рис. 1, кр. 3) при их индивидуальном действии. Для ОМБТ увеличение дозировки в пределах от 0,25 до 2,00 вес. % приводит лишь к незначительному росту τ от 510 до 680 мин. Отметим, что индукционный период окисления для нестабилизированных образцов составляет 500 мин. Следовательно, светостабилизатор ОМБТ является слабым УФ-абсорбером и расходуется на воздухе, в основном, в темновой реакции окисления. Действительно, в ИК спектрах свеженegotовленных образцов пленок полихлоропрена, содержащих различные дозы светостабилизатора ОМБТ, замечено постепенное накопление карбо-

нильных групп в области 1720 см^{-1} без предварительного облучения. Воздействие ультрафиолетовой радиации, в свою очередь, интенсифицировало процесс фотоокисления полимера. Однако в смеси при добавлении к нему антиоксиданта 2246 наблюдалось взаимное усиление действия.

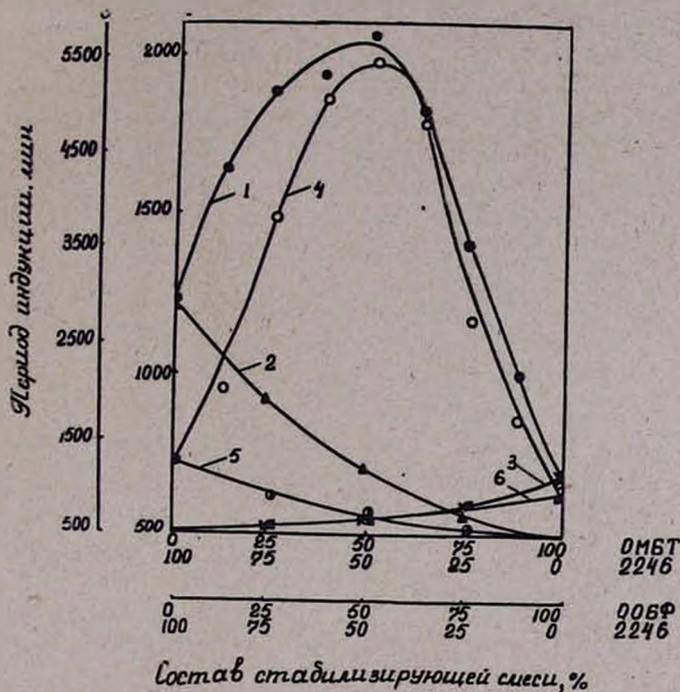


Рис. 1. Фотоокисление полихлоропрена, содержащего смесь антиоксиданта и светостабилизатора. Смесь 2246 + ОМБТ ($7,7 \cdot 10^{-3}$ моля на 100 г полимера); 1, 2, 3 — индукционные периоды окисления полихлоропрена, стабилизированного смесью 2246+ОМБТ (1), 2246 (2), ОМБТ (3). Смесь 2246 + ООБФ ($6,0 \cdot 10^{-3}$ моля на 100 г полимера): 4, 5, 6 — индукционные периоды окисления полихлоропрена, стабилизированного смесью 2246 + ООБФ (4), 2246 (5), ООБФ (6). Концентрация компонентов смеси изменяется от 0 до 2 вес. %.

Замена светостабилизатора ОМБТ на ООБФ резко повышает (рис. 1, 4) величину индукционного периода окисления. И в данном случае максимальная величина периода индукции соответствует мольному соотношению компонентов 1:1. Индукционный период окисления в максимуме для бинарной смеси составляет 5400 мин. и приблизительно в 4 раза превышает период индукции при употреблении индивидуальных соединений, взятых в концентрации, равной суммарной для смеси.

Эффект синергизма, рассчитанный по формуле

$$S = \frac{[(\tau_{см} - \tau_0) - (\tau_1 + \tau_2 - 2\tau_0)]}{(\tau_1 + \tau_2 - 2\tau_0)}, \quad [5]$$

где S — величина эффекта синергизма (τ_0 , $\tau_{см}$, τ_1 , τ_2 — индукционные периоды окисления нестабилизированного полихлоропрена, стабилизированного смесью антиоксидант-светостабилизатор, только антиоксидантом и только светостабилизатором), максимален для обеих синергических пар при соотношении компонентов 1:1. На рис. 2 приведены диаграммы эффект синергизма—молярный состав смеси, построенные на основании количественного расчета величин эффекта синергизма. Из полученного треугольника можно оценить эффект синергизма для любых молярных соотношений компонентов бинарной смеси, если известен S_{max} .

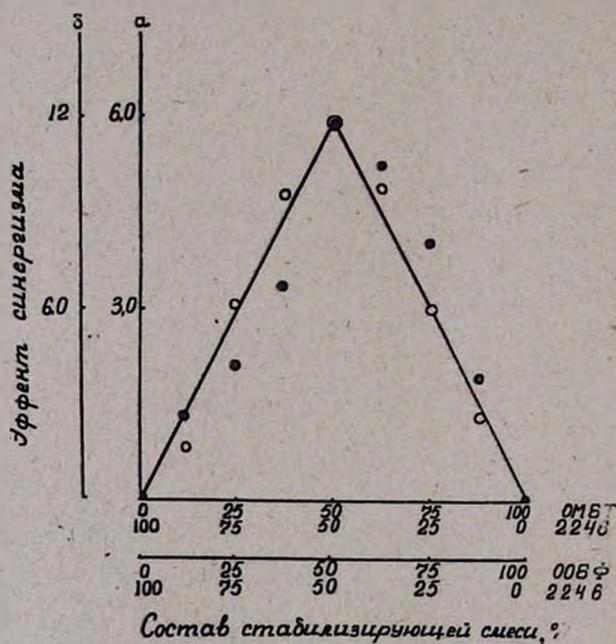


Рис. 2. Зависимость эффекта синергизма от молекулярной доли смеси: ● — 2246 + ОМБТ ($7,7 \cdot 10^{-3}$ моля на 100 г полимера), ○ — 2246 + ООБФ ($6,0 \cdot 10^{-3}$ моля на 100 г полимера). Концентрация компонентов смеси изменяется от 0 до 2 вес. %.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о преимуществах использования синергической композиции 2-окси-4-октилксибензофенон + 2,2'-метилден-бис-4-метил-6-трет-бутилфенол, для которой максимальная величина эффекта синергизма составляет 11,8, в то время как для другой пары — ОМБТ и 2246, $S_{max} = 5,8$. Расхождение в параметрах усиления эффективностей этих композиций связано с различием в химической структуре используемых светостабилизаторов.

а, стало быть, и с различной реакционной способностью их молекул в электронно-возбужденном состоянии. Очевидно, светостабилизатор 2-окси-4-октилоксибензофенон активнее тушит возбужденное состояние молекул антиоксиданта и этим тормозит его фотохимическое превращение. Светостабилизатор ОМБТ менее активен при окислении, и продукты непосредственного его превращения ускоряют фотоокислительную деструкцию полихлоропрена.

ՀԱԿԱՕՔՍԻԴԱՆՏ + ԼՈՒՍԱՍՏԱՐԻԼԻԶԱՏՈՐ ԽԱՌՆՈՒՐՈՂԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՖՈՏՈՕՔՍԻԴԱՑՄԱՄԲ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ
ՊՐՈՑԵՍԻ ՎՐԱ.

Ռ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ռ. Վ. ԲԱԳԴԱՍՍԱՐՅԱՆ և Կ. Ա. ՕՐԴՈՒԽԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է բինար խառնուրդների [2-(2'-օքսի-5-մեթիլֆենիլ)բենզոտրիազոլ] (ՕՄԲՏ) + 2,2'-մեթիլեն-բիս-4-մեթիլ-6-տրետ-բութիլֆենոլ (2246), ինչպես նաև 2-օքսի-4-օքտիլօքսիբենզոֆենոն (ՕՕՐՖ) + 2,2'-մեթիլեն-բիս-4-արևտրութիլֆենոլ (2246) ազդեցությունը պոլիքլորոպրենի ֆոտոօքսիդացմամբ քայքայման պրոցեսի վրա:

Ցույց է տրված, որ խառնուրդում դիտարկվում է նրանց ազդեցությամբ իոխադարձ ուժեղացում, այսինքն՝ սիներգիզմի էֆեկտ: Սիներգիզմի մաքսիմալ էֆֆեկտը (S_{max}) համապատասխանում է խառնուրդի բաղադրիչների 1:1 մոլյար հարաբերությանը:

Պոլիքլորոպրենի ֆոտոօքսիդացմանը առավել էֆեկտիվ ճնշում է հակաօքսիդանտի 2246 և ՕՕՐՖ զուգակցումը: Այդ զույգի համար S_{max} հավասար է 11, 8:

THE EFFECT OF ANTIOXIDANT LIGHT STABILISER
MIXTURE THE PHOTOOXIDATION PROCESS
OF POLYCHLOROPRENE

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

The effect of binary mixture of [2-(2'-oxy-5'-methylphenyl)]bensotriazol and 2,2'-methylene-bis-4-methyl-6-tretbutylphenol, as well as 2-oxy-4-octyloxybensophenone and 2,2'-methylene-bis-4-methyl-6-tret-buthylphenol on the photooxidation process of polychloroprene has been studied. The maximum synergetic effect (S_{max}) corresponds the equimolar ratio of the mixture.

The most effective antioxidant which inhibits photooxidation of polychloroprene is 2,2'-methylene-bis-4-methyl-6-tret-buthylphenol in combination with stablliser 2-oxy-4-octyloxybensophenone and S_{max} for this pair is equal to 11,8.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *G. Scott*, Chem. Ind. (London), 1963, 271.
2. *J. R. Dunn*, J. Appl. Polym. Sci., 4, 11, 151 (1960).
3. *G. Scott*, Atmospheric Oxidation and Antioxidants, Amsterdam, 1965.
4. *Г. В. Карпухина, Э. К. Майзус, Н. М. Эмануэль*, ДАН, 369 (1961).
5. *К. Б. Пиотровский, А. П. Иванов, М. П. Ронина*, ДАН, 201, 369 (1971).
6. *К. А. Асланян, Р. В. Багдасарян, Е. А. Кафадарова*, Высокомолекулярные соединения, A12, 2, 434 (1970).