

СВЕТОСТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

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

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов,
 Ереван

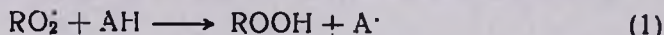
Поступило 14 II 1975

ИК и УФ методами исследовано фотоокисление полихлоропрена в присутствии различных доз добавок алкилированного монофенола (инола). Экспериментально установлено наличие «критической» (1 вес. %) и оптимальной (1,5 вес. %) концентраций антиоксиданта в полихлоропрене. Показано, что в процессе облучения инол расходуется с одновременным накоплением продуктов его фотохимического превращения в области 260–350 мкм.

Рис. 3, библиограф. ссылок 3.

Одним из способов предотвращения окислительных процессов в синтетических каучуках и регулирования на этой основе физико-механических свойств изделий из них является введение в полимер специальных добавок-стабилизаторов.

Наиболее распространенными являются антиоксиданты фенольного и аминного типов, механизм ингибирования которых сводится к отрыву атома водорода от молекулы антиоксиданта перекисным радикалом



Однако многие из антиоксидантов в определенных условиях, особенно при высоких концентрациях, ускоряют деструкцию полимеров, сокращая тем самым сроки их службы. Из литературы [1] известно, что амины оказывают каталитический эффект в процессе окисления. Фенолы, в свою очередь, могут быть фотосенсибилизаторами окисления, либо они вообще не изменяют светостойкость полимера. Следовательно, при ингибировании фотоокислительной деструкции необходимо учитывать двойственный характер поведения антиоксидантов.

Настоящая работа посвящена этому вопросу и является продолжением начатых ранее исследований по испытанию светостойкости полихлоропрена в присутствии стабилизаторов различного химического строения [2].

В качестве стабилизирующей добавки используется алкилированный монофенол (инол) — кристаллический, бесцветный порошок без запаха с т. пл. 70°.

Экспериментальная часть

Образцы для исследования получали методом эмульсионной полимеризации при 40° в атмосфере воздуха. Инициатор—персульфат калия, регулятор—трет. додецилмеркаптан, эмульгатор—алкилсульфонат натрия (Е-30) $C_{15}H_{31}SO_3Na$. Степень конверсии полимера составляла 65% ($M=250000$). Чистоту исходного хлоропрена контролировали хроматографически.

Антиоксидант — 2,6-ди-трет. бутил-4-метилфенол, в количестве 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 вес. % к полимеру вводили в полимер при осаждении его в метиловом спирте. Для сравнения осаждали нестабилизированный образец.

Пленки толщиной 25—30 (± 5 мк) получали испарением 3% раствора полихлоропрена в тетрахлорметане. Закристаллизованные пленки облучали полным светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-4. На образец падал свет мощностью 1,3 вт/см².

ИК спектры облученных образцов полихлоропрена снимали на двухлучевом спектрофотометре «Хильгер Н-800» со сменной призмой из $NaCl$ в области 3500—700 см⁻¹, а УФ спектры—на приборе СФ-4.

Результаты и их обсуждение

При исследовании фотоокисления полихлоропрена, как и при изучении зависимости относительной эффективности стабилизаторов от их конкретного химического строения для полимеров любого класса, мы использовали метод определения величины периода индукции поглощения кислорода [3].

В качестве индукционного периода принимали время, в течение которого оптическая плотность полосы поглощения кислородсодержащих групп в структуре облученного полихлоропрена достигает значения, равного 0,1. О ходе фотоокислительной деструкции судили по росту поглощения карбонильных групп (1720 см⁻¹).

Из рис. 1 видно, что при содержании ионола в полимере до 1 вес. % наблюдается незначительное увеличение периода индукции окисления от 5 для нестабилизированных образцов до 15 мин. у образцов полимера, содержащих 1 вес. % ионола. Период индукции резко возрастает при изменении дозы стабилизирующей добавки от 1,5 до 3,0 вес. %, причем скорость фотодеструкции полимеров, содержащих 2,0 и 3,0 вес. % антиоксиданта, а также величины периодов индукции, составляющие 100 мин., одинаковы. Стало быть область концентраций ионола в полихлоропрене от 1,5 до 3,0 вес. % является именно той, где существует оптимальная концентрация антиоксиданта, обеспечивающая максимальную эффективность стабилизации полихлоропрена.

Действительно, график зависимости периода индукции от концентрации антиоксиданта (рис. 2) показывает сложную взаимосвязь этих величин. Ниже «критической» концентрации (1 вес. % к полимеру) пе-

риод индукции мало изменяется по сравнению с неингибированным процессом. При концентрациях антиоксиданта, превышающих «критическую», величина периода индукции увеличивается, достигая предельного значения 100 мин. Оптимальная концентрация, как это следует из графика, соответствует дозе в 1,5 вес. %, и τ для этой концентрации равен 90 мин. Переход в область высоких концентраций не меняет величину τ и скорость деструкции. Примечателен тот факт, что при переходе от антиоксиданта 2246, использованного нами в работе [2], к ионолу величина оптимальной концентрации фенола в полихлоропрене сокращается до 1,5 вес. % вместо обычно употребляемой в 2 вес. %.

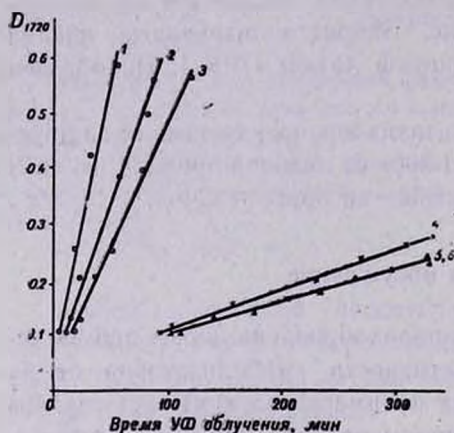


Рис. 1. Изменение оптической плотности полосы 1720 см^{-1} со временем УФ облучения: 1 — без стабилизатора, 2 — 0,5, 3 — 1,0, 4 — 1,5, 5 — 2,0, 6 — 3,0% ионола

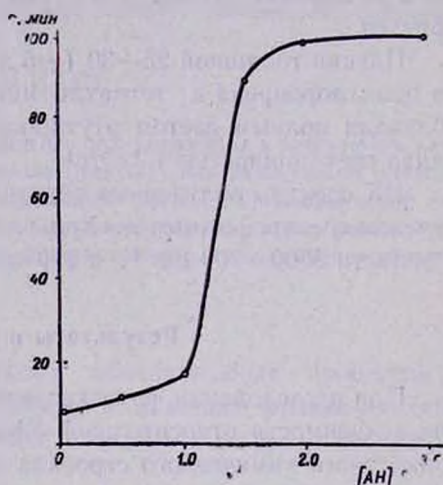


Рис. 2. Зависимость периода индукции τ от концентрации антиоксиданта.

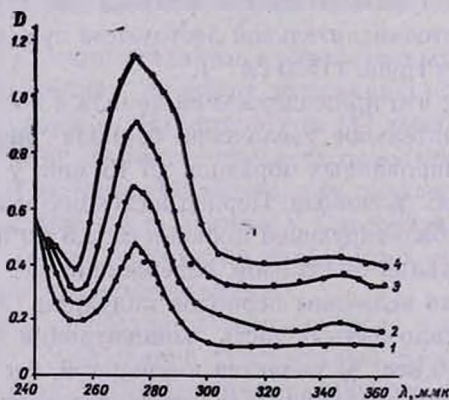


Рис. 3. УФ спектры поглощения пленки полихлоропрена, содержащей 3% ионола в ходе облучения: 1 — до облучения, 2 — 45, 3 — 105, 4 — 225 мин. облучения.

В ультрафиолетовой области электронных спектров ионола наблюдается сильная полоса поглощения с максимумом на $\lambda = 275\text{ мик}$ (рис.

3). В процессе облучения интенсивность поглощения в УФ области увеличивается. При этом антиоксидант расходуется с одновременным накоплением продуктов его превращения в области 260÷350 мкм.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о возможности применения ионола для практической светостабилизации полихлоропрена. Причем при содержании в полимере до 1 вес. % ионол расходуется, не проявляя существенных антиокислительных свойств. Окислительная деструкция полимера, содержащего от 1,5 до 3 вес. % антиоксиданта, протекает при значительном количестве уже накопившихся продуктов его фотохимического превращения, приводящих к уменьшению скорости фотодеструкции (наклон кинетических кривых окисления 4,5,6 на рис. 1 к оси абсцисс).

ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ԼՈՒՍԱԿԱՅՈՒՆԱՑՄԱՆ ՀԱՐՑԻ ՄԱՍԻՆ

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

Ինֆրակարմիր և ուլտրամանուշակագույն սպեկտրալ մեթոդների օգնությամբ ուսումնասիրված է պոլիքլորոպրենի ֆոտոօքսիդացումն ալկիլացված մոնոֆենոլ-իոնոլի տարբեր քանակություների առկայությամբ: Փորձնական ճանապարհով ցույց է տված հակաօքսիդանտի կրիտիկական (1,0 կշ.%) և օպտիմալ (1,5 կշ.%) կոնցենտրացիաների առկայությունը պոլիքլորոպրենում:

Ննթադրվում է, որ ճառագայթման ընթացքում իոնոլը փոխարկվում է իր լուսապաշտպան հատկություններ ունեցող ռեզոնանսային ձևերից որևէ մեկի:

ON THE LIGHT STABILIZATION OF POLYCHLOROPRENE

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

The photooxidation of polychloroprene in the presence of different quantities of alkylated monophenol-ionol has been studied by IR and UV spectral methods. The existence of critical (1,0% by weight) and optimal (1,5% by weight) concentrations of the antioxidant in polychloroprene has been established experimentally.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Scott, Atmospheric oxidation and antioxidants, Amsterdam, 1965.
2. Р. В. Багдасарян, К. А. Асланян, Р. А. Петросян, Промышленности синтетического каучука, Изд. ЦНИИТЭНефтехим, М., № 4, 13, 1972.
3. М. Б. Нейман, В. Я. Ефремов, В. В. Розынов, Ю. Е. Виленц, Пласт. массы, № 9, 4, 1962.