

ИЗУЧЕНИЕ ФОТОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИХЛОРОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ ДИФЕНИЛАМИНА МЕТОДОМ ИКС

Л. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЫАН, Р. А. ПЕТРОСЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН,
 К. А. ОРДУХАНЫАН и Р. В. БАГДАСАРЯН

Ереванский государственный университет,
 Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 12 XI 1976

Методом ИК спектроскопии изучена фотодеструкция полихлоропрена (ПХП), полученного при конверсии 97% в присутствия дифениламина (ДФА).

Установлено, что увеличение концентрации антиоксиданта от 0,5 до 3,0% приводит к росту продолжительности индукционного периода от 40 до 140 мин. Наименьшее изменение претерпевает ПХП, содержащий 2,0% ДФА, причем структурирование сопровождается падением растворимости на начальном этапе УФ облучения.

Рис. 4, табл. 2, библи. ссылок 8.

Из немногочисленных литературных данных [1—3] известно, что применяемые при светостабилизации антиоксиданты способны проявлять в зависимости от условий их использования как фотосенсибилизирующие, так и светостабилизирующие свойства. Причем светостабилизирующей наибольшей антиокислительной активностью обладают амины. Однако вопрос о практической целесообразности использования антиоксидантов для ингибирования фотодеструкции полимеров не может быть решен однозначно и требует специального рассмотрения в каждом отдельном случае стабилизатора с учетом структурных особенностей полимера и стабилизатора. Методом ИКС и оптической микроскопии нами изучен молекулярный механизм фотодеструкции ПХП, полученного при конверсии 97% в присутствии антиоксиданта—ДФА.

Экспериментальная часть

Полимеризация хлоропрена проводилась эмульсионным методом при 40°, в атмосфере воздуха. Инициатором служил перосульфат калия, регулятором — трет. додецилмеркаптан, эмульгатором — алкилсульфонат натрия (Е-30) $C_{15}H_{31}SO_3Na$. Чистота исходного хлоропрена контролировалась хроматографически. Конверсия образцов составляла 97% (М. в. = $3,5 \cdot 10^5$). Антиоксидант—ДФА в количестве 0,5; 1; 1,5; 2:3 вес. % вводили в полимер непосредственно перед изготовлением пле-

нок. Для сравнения использовался нестабилизированный образец. Исследуемые образцы пленок толщиной 25—30 мк получены испарением 3% раствора ПХП в бензоле на ртутной поверхности. Закристаллизованные образцы облучали на воздухе в специально изготовленной установке полным светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-4 мощностью 1,3 Вт/см² через тепловой фильтр, исключающий разогрев образцов. Измерения проводились на инфракрасном двухлучевом спектрометре «Hulger H-800» со сменной призмой из КВг в области (800—400 см⁻¹), а в области (3500—700 см⁻¹) на спектрофотометре ИКС-22. За фотоокислением ПХП следили по характерным для карбонильной (1720 см⁻¹) и карбоксильной (1780 см⁻¹) групп полосам поглощения. Изменение степени кристалличности изучалось по полосе 780 см⁻¹, а отщепление аллильного хлора фиксировалось по полосе 610 см⁻¹ валентных колебаний C-Cl [4]. Одновременно на поляризационном микроскопе МП-6 следили за изменениями в надмолекулярной организации при УФ облучении. Мы будем ограничиваться рассмотрением поведения только карбонильных групп. Относительная эффективность применяемого нами антиоксиданта определялась по продолжительности периода индукции τ [5]. Одновременно определялась растворимость облученных образцов.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены ИК спектры поглощения исходного ПХП (а) и ПХП, содержащего 2% ДФА (б). Из анализа этих спектров следовало, что добавление антиоксиданта приводит к появлению в спектре ПХП новой полосы поглощения в области 1600 см⁻¹, связанной с валентными колебаниями связей бензольных колец молекулы ДФА [6]. При этом зависимость оптической плотности указанной полосы от концентрации антиоксиданта линейная, что указывает на отсутствие взаимно-возмущающего влияния системы полимер—стабилизатор. Следовательно, эта система представляет собой два независимо поглощающих центра, для которых выполняется закон Ламберта-Бера.

Заметное изменение спектральной картины в результате УФ облучения свидетельствует о глубоких химических превращениях, происходящих в полихлоропрене (рис. 1 в). В основном эти изменения сводятся к различным окислительным процессам с образованием карбонильных (1720 см⁻¹), карбоксильных (1780 см⁻¹), гидроксильных групп (3500 см⁻¹), перераспределению интенсивностей полос 1445 и 1430 см⁻¹, связанных с *цис*, *транс*-изомеризацией мономерных единиц вокруг связи CH₂-CH₂-[7]. Симбатно с перераспределением поворотных изомеров изменяется степень кристалличности, определяемая по зависимости оптической плотности «кристалличной» полосы 780 см⁻¹ от длительности УФ облучения. Величина индукционного периода при окислении ПХП четко коррелирует с концентрацией добавки. Увеличение концентрации ДФА от 0,5 до 3,0 % приводит к росту продолжи-

тельности индукционного периода от 40 до 140 мин.* (рис. 2). Интересно отметить, что отщепление аллильного хлора, определяемое по изменению максимальной интенсивности полосы 610 см^{-1} валентных колебаний С-Сl ПХП (рис. 3), создает предпосылки для образования трехмерной пространственной сетки полимера (структурирование) [7]. Наименьшее изменение претерпевает ПХП, содержащий 2% ДФА, причем структурирование для него сопровождается падением растворимости на начальном этапе облучения (до 60 мин.) (табл. 1).

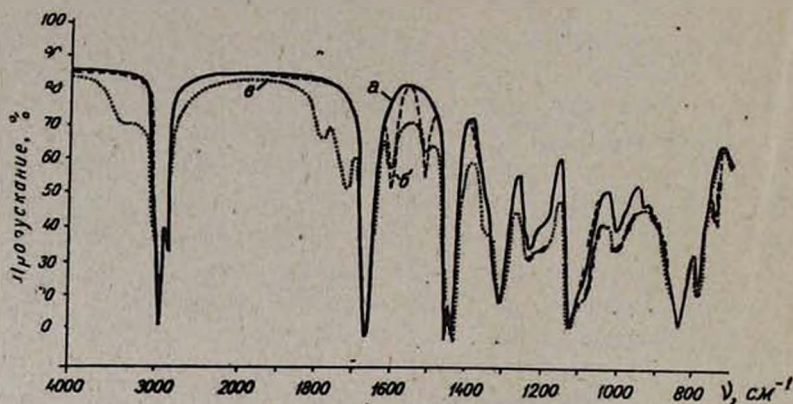


Рис. 1. ИК спектры поглощения полихлоропрена при конверсии 97%: а — без стабилизатора (—), б — со стабилизатором (ДФА 2%) до облучения (-----), в — после 6,5-часового УФ облучения (.....).

Степень кристалличности за тот же промежуток времени практически не изменяется, а УФ облучение до 6 час. приводит к незначительному уменьшению этого параметра. Для нестабилизированного ПХП степень кристалличности составляет 17,5, а в присутствии 2% ДФА после 6 час. облучения—15,5%. Скорость падения кристалличности для образцов с малым процентным содержанием ДФА возрастает, для нестабилизированного ПХП кристалличность исчезает после 30 мин. облучения. Изменения, наблюдаемые в надмолекулярной организации ПХП (необлученный ПХП характеризовался выраженной сферолитной надмолекулярной структурой), сводились в основном к деструкции аморфных участков полимера. Для оценки относительной эффективности ДФА используется константа стабилизации ($k_{ст}$), вычисляемая по формуле

$$\frac{\tau_{стаб}}{\tau_{нестаб}} = k_{стаб}$$

где $\tau_{стаб}$ и $\tau_{нестаб}$ — индукционные периоды окисления ПХП в минутах в присутствии и в отсутствие ДФА. Значения $k_{стаб}$ приведены в табл. 2, из которой следует, что оптимальной концентрацией является 2% ДФА.

* Период индукции для нестабилизированного ПХП составляет 3 мин.

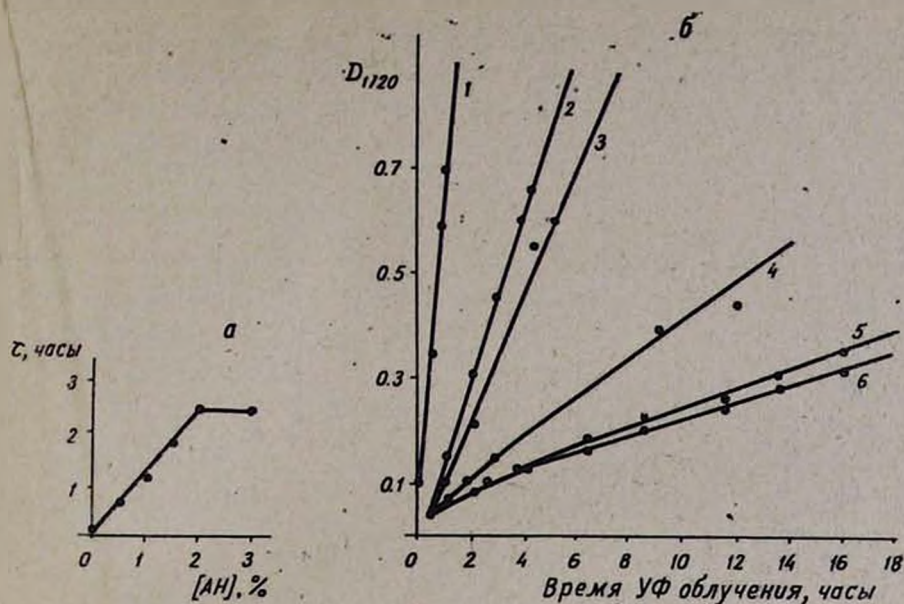


Рис. 2а. Зависимость τ окисления от концентрации антиоксиданта при УФ облучении полихлоропрена. б. Изменение оптической плотности полосы 1720 см^{-1} от величины УФ облучения ПХП: 1 — без стабилизатора; 2 — 0,5; 3 — 1,0; 4 — 1,5; 5 — 2,0; 6 — 3%, ДФА.

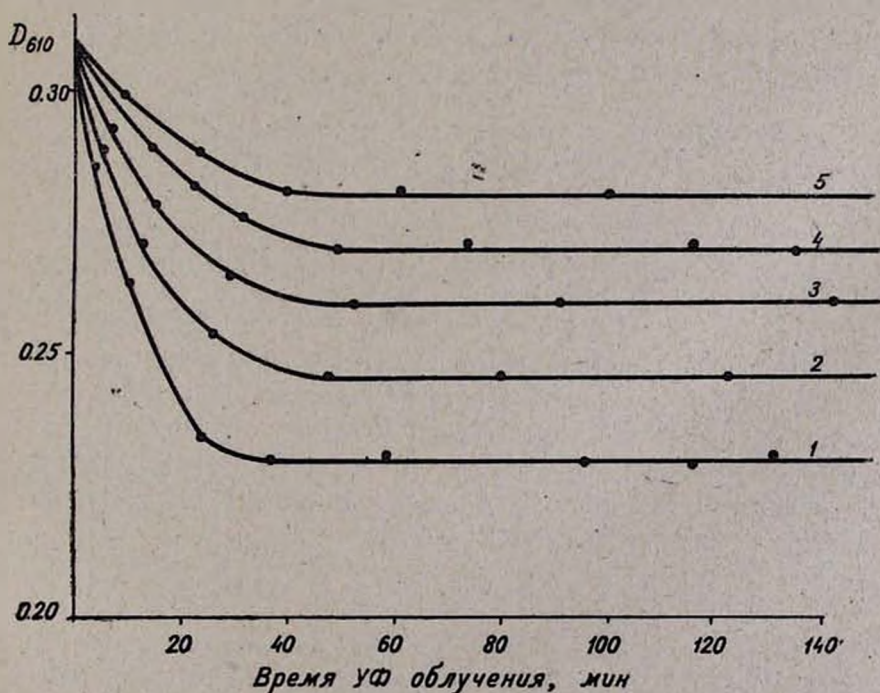


Рис. 3. Изменение оптической плотности полосы 610 см^{-1} от времени УФ облучения ПХП: 1 — без стабилизатора, 2 — 0,5; 3 — 1,0; 4 — 1,5; 5 — 2%, ДФА.

Таблица 1

Время УФ облучения, мин	0	2	4	6	10	20	40	60
Растворимость, %	100	97,6	95	94	90,2	90	86	67

Таблица 2

Концентрация ДФА, %	0,5	1	1,5	2	3
$k_{\text{стаб}}$ ДФА в ПХП	13,3	21,6	35,0	46,6	46,6

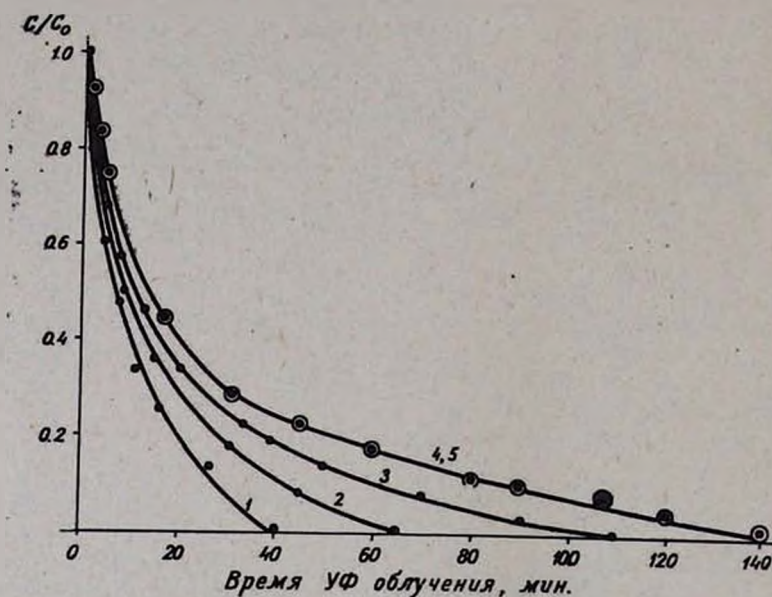


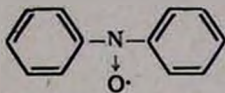
Рис. 4. Кинетические кривые изменения относительной концентрации стабилизатора в процессе УФ облучения ПХП: 1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 1,5; 4 — 2,0; 5 — 3% ДФА.

Исследование кинетики расхода антиоксиданта в процессе старения показало, что по мере возрастания длительности УФ облучения происходит уменьшение концентрации ДФА, причем скорость его расхода увеличивается с увеличением его концентрации в полимере. На рис. 4 приведены кинетические кривые изменения относительных концентраций амина, определенных по формуле

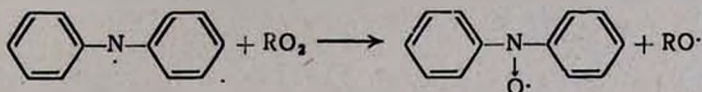
$$\frac{D_t - D_{\infty}}{D_0 - D_{\infty}} = \frac{C}{C_0}$$

где D_0 и D_t — оптическая плотность ДФА соответственно до облучения и в момент t после облучения, D_{∞} — предельное значение оптической плотности после длительного облучения. Из анализа кривых следует,

что время полного расхода ДФА совпадает со временем индукционного периода, далее процесс фотодеструкции протекает при значительном количестве накопившихся продуктов фотохимического превращения амина. Ими, возможно, являются радикалы типа



При наличии в образце этих радикалов в ИК-спектре ПХП должна была появиться новая полоса в области 1345 см^{-1} [8], характерная для фрагмента $\text{N} \rightarrow \text{O}^\bullet$, однако она не проявляется из-за перекрывания полосами поглощения самого ПХП. Тем не менее образование дифенил-азоокисных радикалов при данных условиях не вызывает сомнения, т. к. скорость окисления полимера после полного расхода ДФА сильно замедляется (наклон кр. 5, 6, рис. 2 б). Образование этого радикала объясняется актом



По всей вероятности, замедление фотодеструкции ПХП после индукционного периода обусловлено именно действием радикала $\Phi_2\text{NO}$.

ՊՈԼԻՔԼՈՐՊՐԵՆԻ ՖՈՏՈԴԵՍԻՏԻԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ԴԻՖԵՆԻԼԱՄԻՆԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԻԿ ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱՅԻ ՄԵԹՈԴՈՎ

Լ. Գ. ՄԵԼԻԿ-ՕՂԱՆՋԱՆՅԱՆ, Ռ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ,
Կ. Ա. ՕՐԴՈՒԿԻԱՆՅԱՆ և Ռ. Վ. ԲԱԳԺԱՍՏՐՅԱՆ

ԻԿ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով ուսումնասիրված է պոլիքլորոպրենի ֆոտոքսիդացումը դիֆենիլամինի ներկայությամբ:

Ցույց է տրված, որ անտիօքսիդանտի կոնցենտրացիայի մեծացման հետ (0,5—3%) մեծանում է օքսիդացման պրոցեսի ինդուկցիոն ժամանակաշրջանը (40—140 րոպե): Ամենափոքր փոփոխության ենթարկվում է 2% դիֆենիլամին սլարոնակող պոլիքլորոպրենը:

PHOTODEGRADATION OF POLYCHLOROPRENE IN THE PRESENCE OF DIPHENYLAMINES BY IR SPECTROSCOPY

L. G. MELIK-OHANJANIAN, R. A. PETROSSIAN, N. M. BEYLERIAN,
K. A. ORDOUKHANIAN and R. V. BAGHDASSARIAN

Photodegradation of polychloroprene by the IR spectroscopical method has been investigated in the presence of diphenylamines (DPhA).

An increase in DPhA concentration from 0,5 up to 3% brings to an increase in the induction period from 40 to 140 min. The optimal concentration of DPhA was found to be 2%.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Scott, Atmospheric oxidation and antioxidants, Amsterdam, 1965.
2. Ю. С. Зуев, А. Р. Постовская, Световое старение, защита и рецептура изделий из цветной резины, Госхимиздат, 1959, стр 9, 17.
3. Старение и стабилизация полимеров, Изд. «Наука», М., 1964.
4. К. А. Ордухьян, В. Дж. Тоноян, Р. В. Багдасарян, ЖПС, 23, 665 (1975).
5. Р. А. Петросян, К. А. Ордухьян, Р. В. Багдасарян, Высокомол. соед., 17, 1631 (1975).
6. К. Наканиси, ИК спектры и строение органических соединений, Изд. «Мир», М., 1965.
7. К. А. Асланян, Р. В. Багдасарян, Е. А. Кафадарова, Изв. АН Арм. ССР, Физика, 5, 60 (1970).
8. Э. Г. Розанцев, Ю. Г. Мамедова, М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, сер. хим., 19, 2250 (1962).