

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИХЛОРОПРЕНА ТРИАЛЛИЛИЗОЦИАНУРАТОМ

Р. А. ПЕТРОСЯН, К. А. ОРДУХАНЯН, Р. В. БАГДАСАРЯН и
В. Дж. ТОНОЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных продуктов, Ереван

Поступило 12 VI 1978

Исследованы светозащитные свойства триаллилизотиоцианурата (ТАИЦ) при различных способах его подачи в полихлоропрен: при осаждении полимера и в две стадии — в начале и в конце процесса эмульсионной полимеризации. Осуществлена структурная модификация полихлоропрена на основе парофазной прививки ТАИЦ к полимеру с помощью УФ облучения. Определены синергические композиции ТАИЦ с моно- и бифункциональными антиоксидантами П-23 и 2246.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 5.

В литературе имеются ограниченные сведения по синтезу и эффективности антиоксидантов, способных сополимеризоваться с эмульсионными каучуками. Так, например, в [1] в качестве таковых используются 4-нитрозодифениламинны. Однако последние токсичны и вызывают подвулканизацию, поэтому они не нашли широкого практического применения.

Принципиально новые возможности в направлении синтеза самостабилизированных полимерных материалов открывает метод парофазной привитой полимеризации посредством инициирующего излучения [2].

В настоящей работе мы предприняли попытку проведения фотохимической парофазной прививки ТАИЦ к полихлоропрену с целью повышения его светостойкости. Параллельно исследовали антиокислительную активность этого соединения в качестве светостабилизатора хлоропренового каучука при различных способах введения в полимер.

Экспериментальная часть

Фотохимическая парофазная прививка ТАИЦ к полихлоропрену конверсии 98% проводилась в специально изготовленной установке из оптически прозрачного кварца. Исследуемые образцы — пленки толщиной 25—30 (± 5) мк, получаемые известным методом [3], помещались в реактор перпендикулярно световому пучку от источника УФ облучения — ртутно-кварцевой лампы ПРК 4. Для предотвращения окислительной де-

струкции облучение проводили в отсутствие кислорода воздуха при комнатной температуре (25°). Для каждого эксперимента применяли пор 20 мл этилового спирта с 5 мл ТАИЦ. Его нагревали при 80° ходимое количество газовой смеси создавали путем впуска в предельно вакуумированную систему определенных порций паров ТАИЦ в этаноле. Контрольными измерениями было установлено, что в отсутствие паров спирта не происходит прививки антиоксиданта к полимеру. За ходом прививки следили по ИК спектрам, регистрируемым на спектрофотометре «Hulger H-800». Концентрацию привитого ТАИЦ определяли по оптической плотности полосы поглощения 1680 см^{-1} (с цианурового кольца) [4] с применением калибровочной кривой. Фотокислительная деструкция полихлоропрена сопровождается появлением полос поглощения карбонильных (1720 см^{-1}) и карбоксильных (1780 см^{-1}) групп, наблюдаемых в спектральной области $1800-1700 \text{ см}^{-1}$ [3]. Экстракцию стабилизированных образцов проводили в ацетоне в течение 24 час.

Результаты и их обсуждение

Парофазная прививка ТАИЦ к полихлоропрену, инициируемая УФ облучением. Из ИК спектров поглощения полимера (рис. 1) следует, что за время УФ облучения происходит прививка ТАИЦ. Изменения, связанные с прививкой, приводят к появлению полосы поглощения 1680 см^{-1} , интенсивность которой пропорциональна степени прививки антиоксиданта. На рис. 2 приведена типичная кинетическая кривая накопления привитого антиоксиданта, носящая S-образный характер. Из кривой следует, что на начальном этапе облучения (до 15 мин.) прививка протекает с малой скоростью. Дальнейшее увеличение продолжительности излучения способствует резкому возрастанию доли привитого ТАИЦ, которая за 1 час УФ воздействия достигает некоторого предельного значения. Подобный характер кривой объясняется изменением структуры поверхности закристаллизованной пленки в результате прививки. Учитывая полукристаллическое состояние полимерной матрицы, можно предположить, что в начале процесса ТАИЦ прививается преимущественно к макромолекулам, расположенным в аморфных участках пленки. В дальнейшем ТАИЦ прививается, очевидно, и к плотноупакованным кристаллическим участкам, оказывая при этом определенное разрушающее действие, т. к. образцы с высокой степенью прививки теряют кристаллическую структуру (исходная величина кристалличности равна $19,8\%$ [3]). Пленка при этом из матовой в исходном состоянии становится полностью прозрачной. Спектрально эти изменения отражены на рис. 1 в области $1500-1400 \text{ см}^{-1}$, где имеет место перераспределение интенсивностей дублетной полосы с максимумами при 1450 (*транс*-поворотный изомер) и 1440 см^{-1} (*цис*-поворотный изомер) [5]. И, как следствие, увеличение относительной доли *цис*-поворотных изомеров сопровождается исчезновением так называемой «кристаллической полосы» — 780 см^{-1} [5].

Образцы полихлоропрена с привитым ТАИЦ были подвергнуты световому старению. Кинетические кривые окисления указанных образцов приведены на рис. 3, из которого следует, что фотодеструкция полихлоропрена с долей прививки 0,5 вес. % (рис. 3, кр. 6 и 8) протекает с минимальной скоростью. Период индукции (время, за которое оптическая плотность карбонильных групп D_{1720} достигает значения 0,1) при этом максимален—290 мин. В аналогичных измерениях образцы с большим содержанием ТАИЦ более активно подвержены фотостарению, а при степени прививки, составляющей 2 вес. %, светостарение полимера протекает со скоростями, превышающими скорость фотоокислительной деструкции нестабилизированных образцов (рис. 3, кр. 1 и 3). Кривая зависимости периода индукции от весовой доли привитого ТАИЦ (рис 4) показала, что оптимальной является степень прививки, соответствующая 0,5% от весовой доли полимера. Избыток сверх оптимального количества выступает как инициатор фотораспада полимерной цепочки.

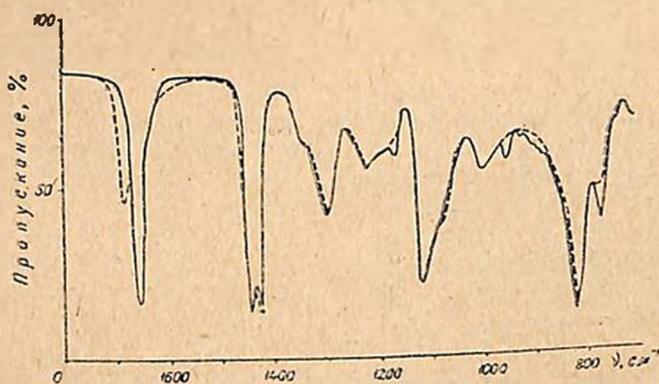


Рис. 1. ИК спектры поглощения полихлоропрена конверсии 98%: — без стабилизатора, ---- с привитым ТАИЦ.

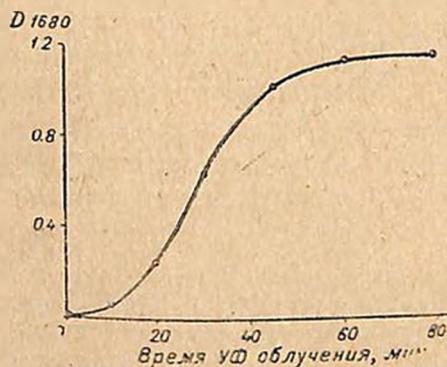


Рис. 2. Кинетическая кривая накопления привитого ТАИЦ.

Стабилизация полихлоропрена введением ТАИЦ в две стадии. Если ТАИЦ подается в полимер в две стадии: 0,3 вес. % с мономером в начале и 0,2 вес. % в конце процесса эмульсионной полимеризации, то период индукции равен 156 мин. После окончания индукционного периода скорость фотодеструкции минимальна. (рис. 3, кр. 4 и 7). Эффективность

стабилизации при таком способе подачи объясняется равномерным распределением антиоксиданта в объеме полимера и подавлением вторичных реакций [3]. Тем не менее между полимером и добавкой, как показали спектральные исследования, отсутствует химическое взаимодействие. В силу этого длительная экстракция образцов приводит к полному вымыванию добавки из полихлоропрена и окисление последнего идет идентично фотостарению нестабилизированных образцов.

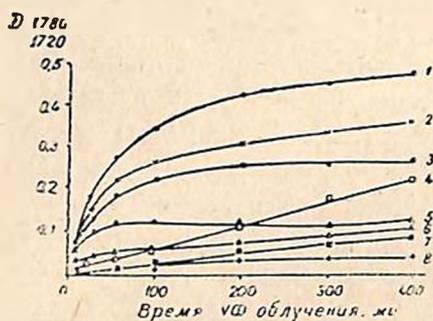


Рис. 3. Кинетика роста карбонильных (1720 см^{-1}) (1, 2, 4, 6) и карбоксильных (1780 см^{-1}) (3, 5, 7, 8) групп в структуре облученного в вакууме полихлоропрена без стабилизатора (5, 2) и содержащего 0,5% (6, 8), 2% (1, 3) привитого ТАИЦ; (4, 7) — 0,3% ТАИЦ (в начале) + 0,2% ТАИЦ в конце процесса полимеризации.

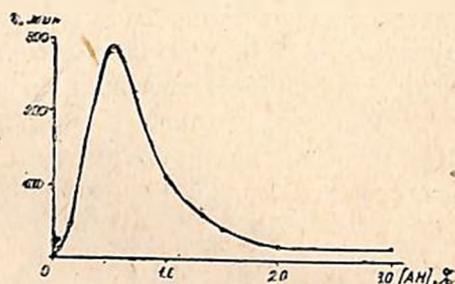


Рис. 4. Зависимость индукционного периода от весовой доли привитого ТАИЦ при УФ облучении полихлоропрена.

Введение ТАИЦ в эмульсионную систему при осаждении полимера. Светозащитное действие ТАИЦ при последнем способе стабилизации сопоставлялось со стабилизирующими свойствами фенольных антиоксидантов П-23 и 2246, применяемых в настоящее время в производстве синтетических каучуков. Результаты исследований сведены в таблицу, из которой следует, что светостабилизирующее действие ТАИЦ, оцениваемое по величине периода индукции (τ) и скорости фотодеструкции (ω), пропорциональной тангенсу угла наклона кинетических кривых к оси абсцисс, сравнимо с 2246 и более, чем в 4 раза превышает τ для П-23.

Таблица
Относительная эффективность стабилизатора и их смесей при светостарении полихлоропрена

Добавка стабилизаторов	τ , мин	$\omega \approx \text{tg } \alpha$
2% П-23	10	1,75
2% 2246	43	0,55
2% ТАИЦ	45	0,60
1% ТАИЦ + 1% 2246	85	0,30
1% ТАИЦ + 1% П-23	75	0,83

Из таблицы видно также, что бинарные композиции из ТАИЦ с П-23 и 2246 проявляют синергизм, неаддитивно усиливающий ингибирующие свойства компонентов смеси.

Таким образом, ТАИЦ можно успешно применять в качестве светостабилизатора полихлоропрена, который при обычном способе стабилизации (при осаждении полимера) сравним с дорогостоящим антиоксидантом 2246. При 2-разовой подаче и парофазной прививке эффективность ТАИЦ возрастает. В последнем случае стабилизатор, привитый к полихлоропрену, не экстрагируется в органических растворителях и не выпотевает. В конечном счете в случае прививки величина оптимальной концентрации добавки сокращается до 0,5 вес. % вместо обычно употребляемой в 2 вес. %.

ՊՈԼԻԲՐՈՐՈՊՐԵՆԻ ԿԱՅՈՒՆԱՑՈՒՄԸ ՏՐԻԱԼԻԼԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՏՈՎ

Ռ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Կ. Ա. ՕՐԴՈՒԽԱՆՅԱՆ, Ր. Վ. ԲԱԳԴԱՍՏՐՅԱՆ և Վ. Զ. ՏՈՆՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված են արիալիլիզոցիանուրատի (ՏԱԻՅ) լուսապաշտպանական հատկությունները կախված պոլիբրոմպրենում նրա մատուցելու ժամանակահատվածից: պոլիմերի նստացնելու ժամանակ և երկու ստադիայով՝ էմուլսիոն պոլիմերման սկզբում և վերջում:

Իրականացված է պոլիբրոմպրենի ստրուկտուրային մոդիֆիկացիա պոլիմերին ուլտրամանուշակագույն ճառագայթների օգնությամբ գոչորչի ֆազայում ՏԱԻՅ պատվաստելու հիման վրա: Որոշված են ՏԱԻՅ սիներգիտիկ կոմպոզիցիաները մոնո-, բիֆունցիոնալ հակաօքսիդիչների՝ Մ-23-ի և 2246-ի հետ:

STABILIZATION OF POLYCHLOROPRENE WITH TRIALLYLSOCYANURATE

R. A. PETROSSIAN, K. A. ORDUKHANIAN, R. V. BAGDASSARIAN and V. J. TONoyAN

The light-protective properties of triallylisocyanurate have been studied by using various means of its addition to polychloroprene viz. during the precipitation of the polymer and at the beginning and at the end of the emulsion polymerization process in two steps. The structural modification of polychloroprene has been carried out on the basis of vapour phase grafting of triallylisocyanurate to the polymer by UV radiation. The synergistic compositions of triallylisocyanurate with mono- and bifunctional antioxidants П-23 and 2246 have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Т. Ashworth, В. N. Leyland, P. M. Quan, *Rubbercon*, 1972, Proc. Int. Rubber Conf. Brighton, 1972 (London) 1972, F6/1—F6/8; РЖХим, 17, 1149 (1974).
2. В. L. Cetlin, *Industrial uses of large radiation sources*, vol. 1. Vienne, JAEA, 1963, p. 289.
3. Р. А. Петросян, К. А. Ордуханян, Р. В. Багдасарян, *Высокомолекулярные соединения*, 17, 1831 (1975).
4. Джон Р. Дайер, *Приложение абсорбционной спектроскопии органических соединений*, Изд. «Химия», М., 1970, стр. 43.
5. К. А. Асланян, Р. В. Багдасарян, Е. А. Кафадарова, *Изв. АН Арм.ССР, Физика*, 1, 60 (1970).