

УДК 678.744.422—134.322—134.22

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТО- И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕСТРУКЦИИ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛАЦЕТАТА,
ВИНИЛХЛОРИДА И ЭТИЛЕНА

Р. А. ПЕТРОСЯН, Д. Р. КАРАМЯН, Э. В. ОВАКИМЯН и Д. Е. МАРКОСЯН

Ереванское отделение ОНПО «Пластполимер», Ереван

Поступило 20 XI 1980

Сочетанием методов ИК спектроскопии, дифференциально-термического анализа и термогравиметрии исследованы химические превращения сополимера винилацетата, винилхлорида и этилена при воздействии УФ облучения и высоких температур. Определены основные стадии процессов деструкции, а также изучено влияние на развитие этих процессов добавок (2 масс.%) фенольного и фосфорсодержащего антиоксидантов.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 9.

Стабильность сополимеров существенно зависит от их состава и молекулярно-структурных характеристик [1]. Так, например, понижение атмосферостойкости АБС-пластиков обусловлено химической активностью полибутадиеновых звеньев [2, 3], а сополимеров этилена с винилацетатом — поглощением света карбонильными группами винилацетатной составляющей [4].

В ряде случаев стабильность гомополимеров по отношению к действию кислорода оказывается намного выше, чем у соответствующих сополимеров [5]. Поэтому их практическое применение в значительной степени определяется антиокислительной активностью стабилизирующих добавок, вводимых с целью ингибирования процесса деструкции.

В литературе недостаточно полно освещены вопросы, связанные со старением сополимеров, в особенности тройных [6, 7]. Между тем, наличие третьего мономерного звена способно вызывать изменение не только молекулярной структуры сополимера, но и его реакционной способности в отношении внешних воздействий.

Предлагаемая работа посвящена исследованию фото- и термоокислительной деструкции сополимера винилацетата, винилхлорида и этилена, стабилизированного антиоксидантами: 1. 4,4'-бис(2,6-ди-*трет*-бутилфенолом) и 2. 4,4'-диметил-6,6'- α -метилциклогексилфениловым эфиром тиофосфорной кислоты.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служил сополимер винилацетата, винилхлорида и этилена следующего состава (масс. %): 66 винилацетатных звеньев, 25 винилхлоридных звеньев и 9 этиленовых звеньев, полученный радикальной сополимеризацией мономеров в водной дисперсии в присутствии пениогенного эмульгатора полиоксиэтиленноилфенола при давлении 3 МПа. Соплимер выделяли коагуляцией дисперсии уксусной кислотой и подвергали очистке многократным переосаждением.

Состав сополимера определяли методом ИК спектроскопии и элементного анализа.

УФ облучение сополимера проводили ртутно-кварцевой лампой ПРК-4 (мощность излучения $1,3 \text{ Вт/см}^2$). Образцы для исследования представляли собой пленки толщиной 20—25 мк, получаемые на ртутной поверхности из 2% раствора сополимера в ацетоне.

Стабилизаторы 1 и 2 в количестве 2% от массовой доли сополимера вводили в его ацетоновый раствор непосредственно перед изготовлением пленок.

Структурные превращения сополимера фиксировали на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре ИКС-14А в области длин волн $4000\text{—}400 \text{ см}^{-1}$.

Термостабильность сополимера оценивали методом дифференциально-термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ) на дериватографе системы Паулик-Эрдей в интервале $25\text{—}500^\circ$ при скорости нагрева $2,5 \text{ град/мин}$.

Измерение характеристической вязкости ($[\eta]$) сополимера в ацетоне после УФ облучения проводили в вискозиметре типа Уббелоде с висязим уровнем при 20° .

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены кинетические кривые изменения характеристической вязкости сополимера, стабилизированного фенольным (кр. 3) и фосфорсодержащим (кр. 1) антиоксидантами. Там же для сравнения показана кр. 2 неингибированного фотоокисления, из хода которой видно, что в начальный период светового воздействия развивается процесс фотоокислительной деструкции, приводящий к падению характеристической вязкости. В дальнейшем (после 3-часового УФ облучения) наблюдается ее увеличение, обусловленное структурированием сополимера. Экстремальный характер кривой свидетельствует о том, что при УФ облучении (от 3 до 20 ч) параллельно со структурированием интенсифицируются процессы окислительной деструкции, в целом изменяющие кинетику старения. Уширение же кривой объясняется суммарным вкладом сомономеров в развитие молекулярных процессов—деструкции и структурирования.

Введение 2% фенольного антиоксиданта (рис. 1. кр. 3) подавляет развитие процессов деструкции и структурирования, приводя к незначи-

тельному уменьшению характеристической вязкости (6,2% ее первоначального значения). Применение фосфорсодержащего антиоксиданта (рис. 1, кр. 1), в свою очередь, сопровождается, в основном, ингибированием фотоокислительной деструкции, после завершения которой кинетика старения мало отличается от кинетики неингибированного фотоокисления. Надо полагать, что повышенная антиокислительная активность фенольного антиоксиданта по сравнению с фосфорсодержащим обусловлена особенностями его молекулярного строения: дслокализованной π -электронной структурой и химически активными гидроксильными группами, ингибирующими развитие кинетических цепей окисления [8].



Рис. 1. Изменение характеристической вязкости сополимера без стабилизатора (2) и содержащего 2% фенольного (3) и фосфорсодержащего (1) стабилизаторов в зависимости от времени УФ облучения.

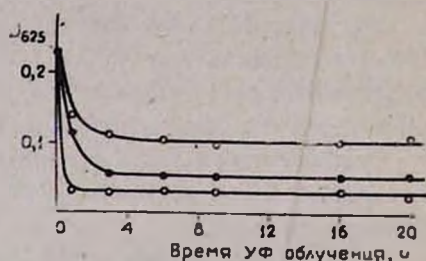
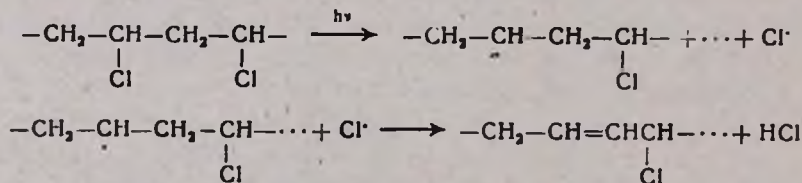


Рис. 2. Изменение оптической плотности полосы поглощения 625 см^{-1} сополимера без стабилизатора (1) и содержащего 2% фосфорсодержащего (2) и фенольного (3) стабилизаторов в зависимости от времени УФ облучения.

В ИК спектрах облученного сополимера наблюдается уменьшение оптической плотности полос поглощения, характерных для сложноэфирной группировки винилацетатных звеньев (1243 -высокоинтенсивная, 1120 и 1022 см^{-1}). Уменьшается также интенсивность полосы валентного колебания $\text{C}-\text{Cl}$ связи— 625 см^{-1} ($\nu\text{C}-\text{Cl}$) [9]. При этом более реакционноспособными являются лабильные атомы хлора винилхлоридных звеньев (рис. 2). Последние при поглощении светового кванта приобретают избыточную колебательную энергию, способствующую разрыву $\text{C}-\text{Cl}$ связи и дегидрохлорированию сополимера:



Было замечено также изменение окраски сополимерных образцов от светлой до желтой вследствие образования сопряженных двойных связей [8].

Не исключено, что параллельно с этим, определенный вклад в изменение окраски вносят разнородные кислородсодержащие группы, обра-

зующиеся в результате фотодеструкции этиленовых и винилацетатных звеньев. Однако близость частот колебаний указанных групп не позволяет провести их однозначную идентификацию и в спектре сополимера они фиксируются в виде широкой полосы с максимумом поглощения— 1730 см^{-1} (аналогично объясняется поглощение гидроксильных групп при 3450 см^{-1}).

При рассмотрении кривых ДТА и ТГ было обнаружено, что основные потери веса сополимера начинаются выше 180° и сопровождаются появлением на кривых ДТА одного эндотермического и трех экзотермических пиков с максимумами, указанными в таблице.

Таблица

Данные ДТА в ТГ сополимера винилацетата, винилхлорида и этилена

Исследуемый образец	ТГ			ДТА		
	$T_{1.25\%}$	$T_{\text{перегиба}}$	I энд.	II экз.	III экз.	IV экз.
Сополимер винилацетата, винилхлорида и этилена без стабилизатора	180	225	55	190	205	300 уш.
Сополимер винилацетата, винилхлорида и этилена + 2% стабилизатора 1	200	240	80	208	240	315 уш.
Сополимер винилацетата, винилхлорида и этилена + 2% стабилизатора 2	195	230	60	200	220	305 уш.

Эндоэффект для нестабилизированного образца, например, связан с его размягчением и частичным плавлением, в то время как экзотермические пики при $190\text{—}205^\circ$ —с окислительной деструкцией. Появление третьего экзотермического пика (300°) обусловлено как сшиванием сополимера с преимущественным участием радикалов, образованных на начальной стадии старения, так и окислительной деструкцией [1]. Добавки антиоксидантов, как это видно из таблицы, смещают указанные экзотермические пики окисления в сторону высоких температур и величина смещения коррелирует с эффективностью защитного действия, которое более выражено для фенольного антиоксиданта.

Таким образом, фото-, термоокислительная деструкция сополимера винилацетата, винилхлорида и этилена сопровождается развитием двух молекулярных процессов—окислительной деструкции (первая стадия) и структурирования, конкурирующего с деструкцией (вторая стадия). Соотношение скоростей этих процессов определяется не только собственной стабильностью сополимера, определяемой его составом, но и типом вводимой добавки. По-видимому, для исследованного сополимера, обладающего сложным механизмом старения, целесообразнее применять двух-, трехкомпонентные смеси антиоксидантов синергического действия.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ, ՎԻՆԻԼՔԼՈՐԻԴԻ ԵՎ ԷԹԻԼԵՆԻ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐԻ
ՃՈՏՈ, ԹԵՐՄԱՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԴԵՍՏՐՈԿՏԻԱՑԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Ռ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Գ. Ռ. ԲԱՐԱՄՅԱՆ, Է. Վ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ և Դ. Ե. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ

Ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիկ, դիֆերենցիալ թերմիկ անալիզի թերմոգրավիմետրիկ եղանակով հետազոտված է վինիլացետատի, վինիլքլորիդի և էթիլենի համապոլիմերի փոխակերպումների մեխանիզմը բարձր ջերմաստիճանների և ուլտրամանուշակագույն ճառագայթման ազդեցության տակ: Ցույց է տրվում, որ համապոլիմերի ծերացումը տեղի է ունենում երկու փուլով՝ օքսիդացման դիստրուկցիայի և ստրուկտուրացման պրոցեսների ներգրավմամբ: Բացահայտված է 2% ֆենոլի և ֆոսֆոր պարունակող հակաօքսիդանտների ալիլացման ազդեցությունը տվյալ պրոցեսների կինետիկայի վրա:

INVESTIGATION OF THE PHOTO AND THERMIC OXIDATIVE
DESTRUCTION OF VINYLACETATE, VINYLCHLORIDE, AND
ETHYLENE COPOLYMERS

R. A. PETROSSIAN, D. R. KARAMIAN, E. V. OVAKIMIAN
and D. Ye. MARKOSSIAN

The mechanism of chemical transformations of vinylacetate, vinylchloride and ethylene copolymers under ultraviolet illumination and at high temperatures has been investigated by means of infrared spectroscopic, differential thermic analytic and thermogravimetric methods. The aging of the copolymer has been shown to take place in two steps which include the oxidative destruction and structural processes.

The influence of the addition of a 2% phenol and phosphorus containing antioxidants in an amount of 2% on the kinetics of the mentioned processes has been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. Рэнби, Я. Рабек, Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров, Изд. «Мир», М., 1978.
2. B. D. Gesner, J. Polym. Sci., A3, 3825 (1965).
3. N. Mitsuji, Japan Plast. Age, 11, 319 (1973).
4. Л. И. Лугова, А. В. Стафеев, П. И. Селиванов, А. Ф. Луковников, Пласт. массы, № 9, 49 (1974).
5. И. Г. Латышкаева, Г. П. Белов, Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников, ВМС, 28, 275 (1976).
6. Э. И. Кириллова, А. Г. Емельянова, А. Ф. Николаев, ЖПХ, 33, 163 (1980).
7. Э. И. Кириллова, Г. П. Малахова, Пласт. массы, № 3, 18 (1980).
8. И. Фойгт, Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла, Изд. «Химия», Л., 1972.
9. В. Вест, Применение микроскопии в химии, ИЛ, М., 1959.