

9. Sharpless K. B., Lauer R. F., Teranshi A. V. — J. Am. Chem. Soc., 1973, vol. 95, № 18, p. 6137.
10. Степанян А. Н., Бадалян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 4, с. 288.
11. Hennlon G. F., Sheehan J. J. — J. Am. Chem. Soc., 1949, vol. 71, № 6, p. 1964.

Армянский химический журнал, т. 40, № 2, стр. 127—132 (1987 г.)

УДК 678.7(088.8)

ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИ-1,1,2-ТРИХЛОРБУТАДИЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ СВЕТА И ТЕПЛА. ВЫБОР ЭФФЕКТИВНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ

Р. В. БАГДАСАРЯН, К. А. ОРДУХАНЫАН, Э. И. БАГДАСАРЯН,
К. В. АСЛАНЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наприт», Ереван

Поступило 31 V 1985

На основании результатов исследования процессов термо- и светостарения поли-1,1,2-трихлорбутадиена методами ИК спектров поглощения и вискозиметрии обсуждается молекулярный механизм процессов окисления и структурирования. Исследуются азот- и фосфорсодержащие соединения в качестве антиоксидантов политрихлорбутадиена.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылки 4.

Политрихлорбутадиен крайне нестабилен при воздействии тепла и света. Влияние внешних энергетических воздействий приводит к быстрому потемнению полимера, что является следствием дегидрохлорирования и структурирования. Нестабильность политрихлорбутадиена определяется нерегулярной структурой его макромолекул, состоящих из продуктов присоединения типов 3,4; 1,2 и 1,4 [1, 2]. Двойные связи, лабильные атомы хлора или водорода, а также группы, образующиеся при окислении—активные центры, обусловленные, с одной стороны, химическим строением макромолекулы, с другой—структурными аномалиями, возникающими при синтезе либо старении.

В настоящей работе исследовались молекулярные превращения поли-1,1,2-трихлорбутадиена под влиянием света и тепла, а также способы его стабилизации.

Экспериментальная часть

Старение политрихлорбутадиена проводилось ускоренными методами, быстрыми во времени и воспроизводимыми по результатам. УФ облучение проводилось на специально изготовленной установке полным светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-4 так, чтобы на образец падало излучение мощностью $1,3 \text{ Вт/см}^2$. Термостарение проводилось в атмосфере воздуха при $100 \pm 2^\circ$. Превращения в макромолекуле политрихлорбутадиена наблюдались по ИК спектрам поглощения и вискозиметрически. ИК спектры плёнок полимера толщиной 50 мк снимались на спектрометре «Hilger H-800» в области $600\text{—}4000 \text{ см}^{-1}$. Вязкость бензольных растворов определялась вискозиметром Убеллоде.

Сравнение ИК спектров плёнок политрихлорбутадиена до и после старения (рис. 1) выявило группу новых полос в области валентных колебаний кислородсодержащих групп ($1700-1900\text{ см}^{-1}$).

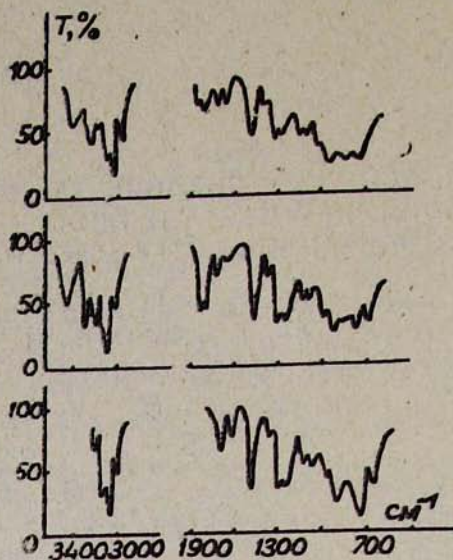
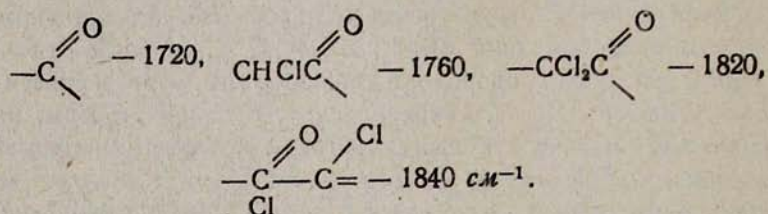


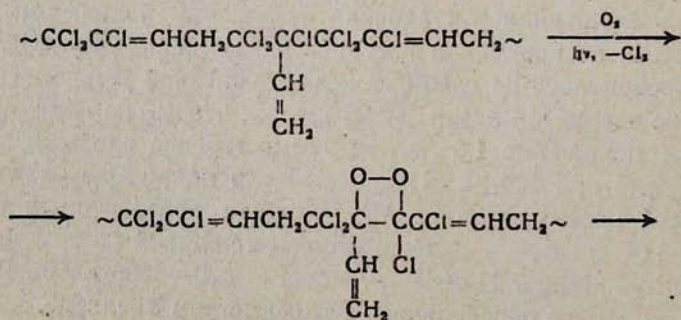
Рис. 1. ИК спектры поли-1,1,2-трихлорбутадиена: а — свежая плёнка, б — после 100 мин УФ облучения, в — после 50 ч хранения при 100°C.

Пользуясь результатами наших предыдущих исследований [3], а также имеющимися литературными данными [4], мы отнесли эти полосы к следующим структурным формам:



Можно предположить следующий химический механизм возникновения этих групп.

Аллильный хлор в продуктах присоединения типа 1,2 под влиянием внешних воздействий может легко отщепляться.



Разрыв неустойчивой перекисной связи приводит к деструкции макромолекулы, о чем свидетельствует также падение величины молекулярной массы (рис. 2) на начальной стадии старения.

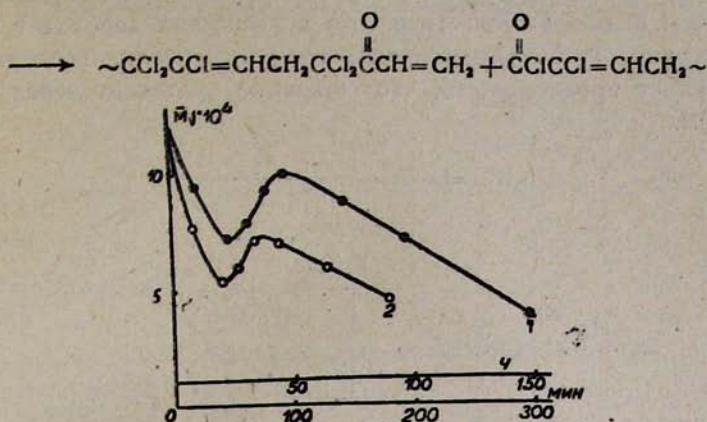
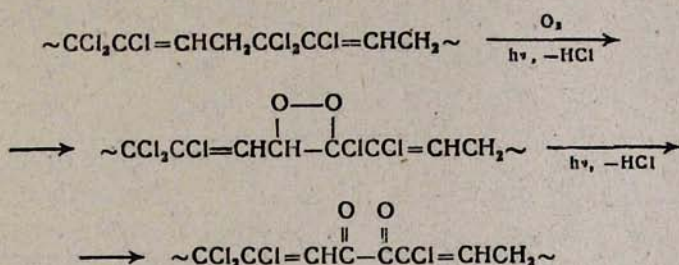
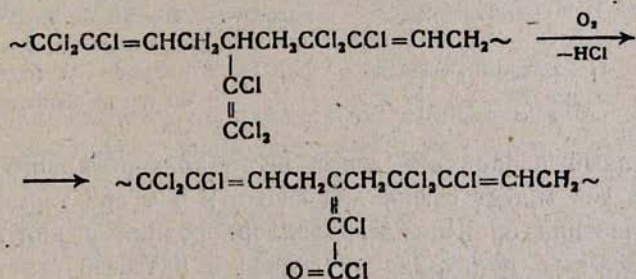


Рис. 2. Изменение молекулярной массы поли-1,1,2-трихлорбутадиена при 1 — УФ облучении, 2 — термостарении.

Дегидрохлорирование структуры 1,4 с выделением двух молекул HCl может привести к образованию карбонильной группы.



Элементарное звено присоединения типа 3,4 окисляется также путём дегидрохлорирования с последующей миграцией атома хлора.



Количество выделенного хлора, рассчитанное по полосам поглощения валентных колебаний C-Cl и C-Cl₂ (700 и 780 см⁻¹), в течение индукционного периода окисления составляло приблизительно 25% от общего содержания хлора. С увеличением времени энергетического воздействия появляются карбоксильные группы и полоса валентных колебаний OH—3500 см⁻¹.

Процесс окисления нестабилизированного политрихлорбутадиена протекает автокаталитически (рис. 3 и 4). Сопоставление кинетики окисления с изменением молекулярной массы (рис. 2) показывает, что преобладающая на первых этапах старения окислительная деструкция с увеличением времени энергетического воздействия переходит в процесс структурирования. Одновременный рост кислородсодержащих групп позволяет предположить, что сшивание протекает через кислородный атом.

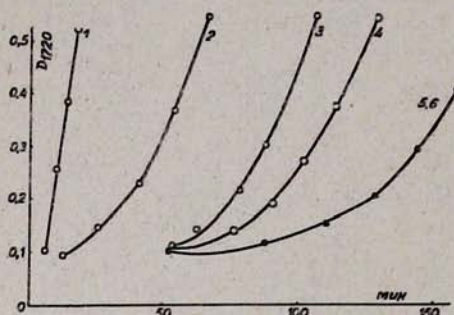
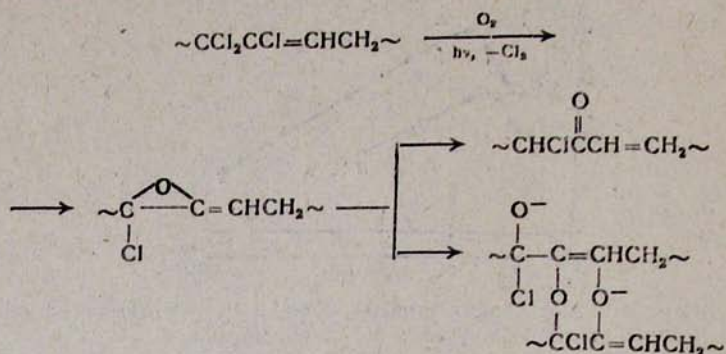


Рис. 3. Кинетика окисления поли-1,1,2-трихлорбутадиена при УФ облучении в присутствии стабилизаторов: 1 — без стабилизатора, 2 — ЭД-20, 3 — N-аллил-2,2-диметил-3-бутен-альдимин, 4 — М-4, 5 — стафор 10, 6 — стафор 11 (содержание 1% по массе полимера).

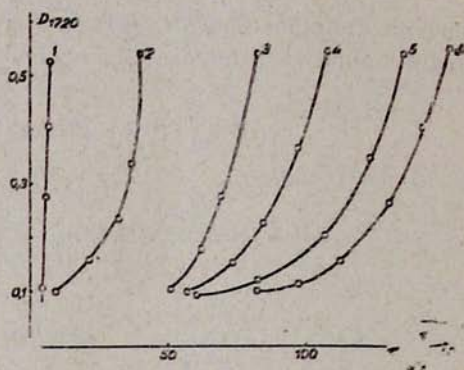


Рис. 4. Кинетика окисления поли-1,1,2-трихлорбутадиена при термостарении в присутствии стабилизаторов: 1 — без стабилизатора, 2 — ЭД-20, 3 — N-аллил-2,2-диметил-3-бутен-альдимин, 4 — М-4, 5 — стафор 10, 6 — стафор 11 (содержание 1% по массе полимера).

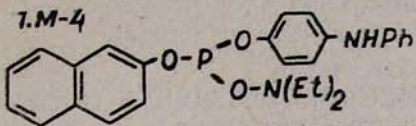
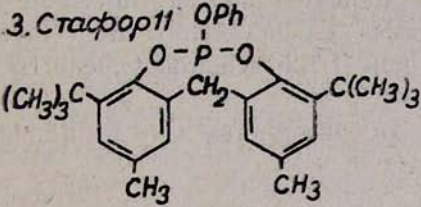
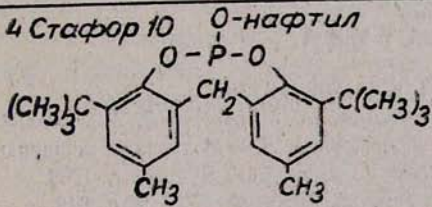
Индукционный период окисления нестабилизированного политрихлорбутадиена составляет 5 мин при свето- и 4 ч при термостарении. С целью увеличения времени дегидрохлорирования и индукционного периода окисления в политрихлорбутадиен в качестве стабилизирующей добавки вводят эпоксидную смолу ЭД-20. Однако малые концентрации эпоксидной смолы малоэффективны, а большие увеличивают склонность полимера к структурированию.

Стабилизация политрихлорбутадиена состоит в экранизации ненасыщенных связей, а также в предотвращении процесса дегидрохлорирования; с этой целью были испытаны фосфор- и азотсодержащие сое-

динения различной концентрации. Величины индукционных периодов окисления представлены в таблице.

Таблица

Индукционные периоды окисления полихлорбутадиена при световом и термостарении

Стабилизатор	Кол-во стабилизатора, %	Индукционный период при термостарении	
		УФ обл., мин	100°, ч
1. М-4 	0,5	50	35
	1,0	50	54
	2,0	55	81
2 N-амил-2,2-диэтил-3-бутенальдилин $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{N}=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	0,5	30	45
	1,0	50	50
	2,0	60	50
3. Стафор 11 	0,5	30	40
	1,0	50	80
	2,0	70	103
4 Стафор 10 	0,5	30	46
	1,0	50	52
	2,0	64	98
5. ЭД-20	1,0	10	9

Все предложенные соединения по эффективности стабилизации политрихлорбутадиена приблизительно в пять раз превосходят ЭД-20. Стабилизирующий эффект азот- и фосфорсодержащих соединений объясняется блокированием активных центров полимера. Эти соединения, кроме фенольного кольца, содержат также электродонорные группы (например, метильные), которые, увеличивая электронную плотность у реакционного центра макромолекулы и облегчая образование радикала, снижают реакционную способность полимера. Этим объясняется повышенная антиокислительная активность предложенных соединений. Использование данных стабилизирующих добавок позволит расширить возможности обработки и области применения политрихлорбутадиена.

Ռ. Վ. ԲԱԳԴԱՍՏԱՐՅԱՆ, Կ. Ա. ՕՐԴՈՒԽԱՆՅԱՆ, Է. Ի. ԲԱԳԴԱՍՏԱՐՅԱՆ,
Կ. Վ. ԱՍԼԱՆՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Պոլի-1,1,2-տրիքլորբուտադիենի շերմային և լուսային ձերացման պրոցեսների իկ սպեկտրոմետրիական և վիսկոզիմետրիական մեթոդներով հետազոտման արդյունքների հիման վրա քննարկված է օքսիդացման և ստրուկտուրացման պրոցեսների մոլեկուլային մեխանիզմը:

Որպես պոլիտրիքլորբուտադիենի անաֆօքսիդանտներ հետազոտված են ազոտ և ֆոսֆոր պարունակող միացություններ:

OXIDATION OF POLY-1,1,2-TRICHLOROBUTADIENE UNDER THE ACTION OF LIGHT AND HEAT; CHOICE OF EFFICIENT ANTIOXIDANTS

R. V. BAGHDASSARIAN, K. A. ORDUKHANIAN, E. I. BAGHDASSARIAN,
K. V. ASLANIAN and G. T. MARTIROSIAN

The molecular mechanism of the oxidation and structurization processes has been discussed on the basis of data obtained from investigations of heat and light aging of poly-1,1,2-trichlorobutadiene by infrared absorption spectra and viscosimetry.

Compounds containing nitrogen and phosphorus have been studied as polytrichlorobutadiene antioxidants.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Супрун А. П., Соболева Т. А. — ВМС, 1964, т. 6, № 6, с. 1128.
2. Польсман Г. С., Гинзбург Л. В., Кузьминский А. С., Медведева А. М., Сокольский А. А., Шашков А. С., Соболева Г. А., Беллевский А. Б. — Материалы международного симпозиума «Кинетика и механизм полиреакций», Будапешт, 1969.
3. Багдасарян Р. В., Асланян К. А. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 9, с. 848.
4. Наканиси К. — Инфракрасные спектры и строение органических соединений, М., Мир, 1965, с. 51.