

УДК 541.64:539.2:535-31

**ИЗМЕНЕНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ  
СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ПОЛИХЛОРОПРЕНА ПРИ  
УФ-ОБЛУЧЕНИИ**

***P. A. Петросян, K. A. Ордуханян, P. B. Багдасарян***

Исследовано влияние способа введения бифункционального антиоксиданта *бис-[3-метил-5-(1-метиленциклогексил)-6-оксифенил]метана* (Нонокс WSP), а также условий облучения на молекулярные и надмолекулярные характеристики полихлоропрена разной степени конверсии (65 и 98%). Установлено, что эффективность антиоксиданта повышается при его введении в два приема (в начале и в конце процесса эмульсионной полимеризации). Предполагается, что достигается это за счет равномерного распределения антиоксиданта по всему объему полимера. Оптимальная концентрация антиоксиданта составляет 1,75 и 2,0% соответственно для образцов 65 и 98%-ной конверсии. Показано, что фотодеструкция протекает преимущественно в аморфных участках полимера. В атмосфере азота процесс фотоокисления замедляется.

Из работ [1, 2] известно, что действие УФ-радиации на полихлоропрен приводит к развитию окислительных процессов, вызывающих изменение молекулярной и надмолекулярной структуры полимера. Результатом этих изменений чаще всего являются необратимые изменения физико-механических показателей каучука. Стабилизаторы, введенные в полимерную систему, могут эффективно воздействовать на направление и интенсивность фотохимических превращений, создавая тем самым возможности выбора или разработки материала с повышенной стабильностью в условиях эксплуатации [3].

Цель настоящей работы — испытание защитных качеств бифункционального антиоксиданта *бис-[3-метил-5-(1-метиленциклогексил)-6-оксифенил]метана* при различных способах его подачи в полихлоропрен. Исследованы структурные превращения полимера под воздействием УФ-излучения в зависимости от среды и содержания стабилизатора. Нонокс WSP относится к классу ингибиторов радикально-цепных реакций окисления [4] (например, фотодеструкция полихлоропрена [1]), и применение его в качестве светостабилизатора должно представлять определенный практический интерес. Для оценки роли кислорода в фотохимических превращениях под действием излучения часть исследований проводилась в среде азота.

Для исследования использовали образцы полихлоропрена, синтезированные эмульсионной полимеризацией в атмосфере воздуха при 40°. Инициатор — персульфат калия, регулятор — третичный додецилмеркаптан, эмульгатор — алкилсульфонат натрия (Е-30). Чистота исходного хлоропрена контролировалась хроматографически.

Антиоксидант (АН) вводили в полимер следующим образом. 1. При осаждении полимера в метиловом спирте. Количество антиоксиданта при этом составляло 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 вес.% веса полихлоропрена. 2. В два приема: 0,15 вес.% АН вводили с мономером в систему в начале полимеризации, а при осаждении добавляли 1,85 вес.%. Суммарная концентрация добавки составляла при этом 2,0 вес.%.

Поскольку стабильность полимера определяется особенностями структуры его макромолекул, проводили сопоставление структурных превращений полихлоропрена, выделенного при различных степенях конверсии (65 и 98%). Степень разветвленности

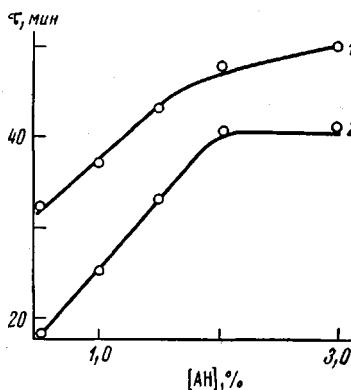


Рис. 1

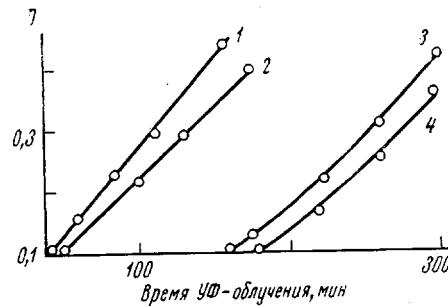


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость индукционного периода окисления от концентрации антиоксиданта при УФ-облучении полихлоропрена в атмосфере воздуха. Стабилизатор подан при осаждении при степени конверсии 65 (1) и 98% (2)

Рис. 2. Изменение оптической плотности полосы  $1720 \text{ см}^{-1}$  от времени УФ-облучения в среде воздуха при степени конверсии 98 (1, 3) и 65% (2, 4),  $[\text{AH}] = 2 \text{ вес. \%}$ . Стабилизатор подан при осаждении (1, 2) и в две стадии (3, 4)

сти (количество узлов ветвлений, приходящихся на одну макромолекулу) в ~2 раза больше у образцов 98%-ной конверсии.

Исследуемые образцы – пленки толщиной 25–30  $\mu\text{m}$ , полученные испарением 3%-ного раствора полихлоропрена в тетрахлорметане на ртутной поверхности. Закристаллизованные пленки облучали в специально изготовленной установке в атмосфере воздуха и атмосфере азота (количество кислорода 4–5%) полным светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-4 мощностью 1,3  $\text{вт}/\text{см}^2$  через тепловой фильтр, исключающий разогрев образцов при облучении.

Исследования проводили на инфракрасном двулучевом спектрофотометре Hylger H-800 со сменной призмой из  $\text{NaCl}$  в области  $700\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ . Фотоокисление наблюдали по возникновению и последующему росту карбонильных ( $1720 \text{ см}^{-1}$ ) и карбоксильных ( $1780 \text{ см}^{-1}$ ) полос поглощения. Изменение степени кристалличности изучали по поведению полосы  $780 \text{ см}^{-1}$  [5]. Поведение карбоксильных полос идентично карбонильным, поэтому мы не останавливаемся специально на их рассмотрении. Поляризационные микрофотографии снимали на приборе МП-6.

Для экспериментальной оценки относительной эффективности используемого антиоксиданта использовали метод определения продолжительности периода индукции  $\tau$  [6, 7]. За период индукции принимали время, за которое оптическая плотность кислородсодержащих групп, в частности карбонильных  $-\text{C=O}$ , достигает значения 0,1 (вдвое больше относительной ошибки эксперимента). Избранный метод позволяет проводить кинетические исследования в течение индукционного периода, при котором сильные антиоксиданты подавляют поглощение кислорода.

Из данных значений периодов индукции  $\tau$  построены кривые зависимости  $\tau = f[\text{AH}]$  с последующим определением оптимальной концентрации стабилизирующей добавки в полимере (рис. 1). Как видно из рисунка (кривая 1), с увеличением дозы АН от 0,5 до 1,5 вес. % период индукции растет от 32 до 43 мин. В области высоких концентраций (2,0 и 3,0 вес. %) период индукции практически мало изменяется, составляя 48–50 мин. соответственно. Оптимальная концентрация антиоксиданта составляет 1,75% весовой доли полимера с конверсией 65%. Оптимальная концентрация (2,0%), а также ход кривой зависимости  $\tau = f[\text{AH}]$  не сильно изменяются при переходе к полимеру с более глубокой конверсией (98%) (рис. 1, кривая 2). Однако необходимо отметить, что значения периодов, соответствующие аналогичным дозам добавок антиоксиданта, в полимере 98%-ной конверсии уменьшаются. Это определяется структурными особенностями образцов пленок полихлоропрена конверсии 98%, т. е. с большей разветв-



Рис. 3. Изменение надмолекулярной структуры стабилизированного (2,0%) полихлоропрена при УФ-облучении на воздухе:  
а — исходный образец; б, в — УФ-облучение 300 мин., стабилизатор подан в два приема и при осаждении (в)

ленностью макромолекул. Для этой серии исследований антиоксидант вводили в полимер непосредственно перед выделением готового полимера.

Период индукции резко возрастает, если антиоксидант подается в два приема, как это описано в экспериментальной части работы. В полимерах разной степени конверсии  $\tau=180$  и 160 мин., что в ~4 раза превышает период индукции для таких же концентраций Нонокс WSP, но введенных в полихлоропрен при осаждении полимера (рис. 2). Очевидно, введением стабилизатора в полихлоропрен в две стадии по сравнению с его подачей при осаждении достигается более равномерное распределение антиоксиданта по всей полимерной матрице, что сводит к минимуму концентрацию незащищенных областей. Понижение эффективности стабилизации при первом способе введения, в свою очередь, может быть связано с локализацией введенной добавки в узком поверхностном слое, оставляя незащищенными глубинные слои. Интересно то обстоятельство, что при двухразовом способе подачи кристалличность полимера не исчезает с момента начала облучения, как это имеет место при первом способе, а постепенно уменьшается от 18,4 до 14,8% для образцов полимера 98%-ной конверсии и от 16,8 до 12,6% для полимера 65%-ной конверсии (облучение продолжалось до 300 мин.). Незначительный спад кристалличности говорит о том, что деструкция происходит преимущественно в аморфных участках полимера, не затрагивая совершенные надмолекулярные образования, какими являются крупные сферолиты с ярко очерченными

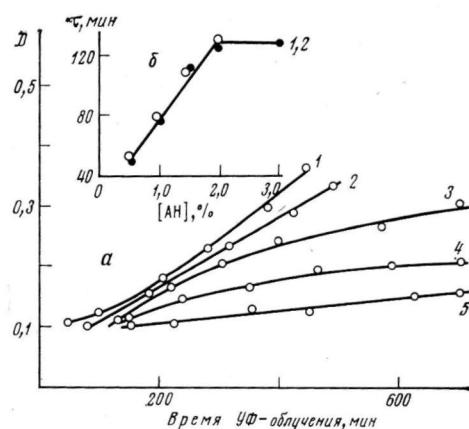


Рис. 4. Зависимости оптической плотности  $D$  полосы  $1720 \text{ см}^{-1}$  от времени УФ-облучения (а) и индукционного периода окисления от [AH] (б) в среде азота:

а — стабилизатор подан при осаждении в количестве 0,5 (1); 1,0 (2); 1,5 (3); 2,0 (4); 3,0 вес.% (5) (конверсия 65%); б — конверсия 65 (1) и 98% (2)

границами раздела. Наблюдениями на поляризационном микроскопе было замечено сохранение места и ориентации этих структур со временем облучения (рис. 3). Сравнение микрофотографий пленок полимеров, стабилизованных двумя различными способами, показывает, что, действительно, в том же временном интервале УФ-облучения сферолиты сохраняются больше в пленках полихлоропрена, стабилизованных по второму методу. При подаче стабилизатора в полимер при осаждении (рис. 3, в) сохраняются самые совершенные структурообразования.

При проведении облучения в среде азота (пленка помещается в кювету, заполненную азотом, спектр снимается на воздухе) изменяется как порядок значения индукционного периода, так и скорость процесса окисления (рис. 4). Увеличение продолжительности периода индукции связано с малой скоростью фотодеструкции полихлоропрена и объясняется условиями эксперимента, т. е. низким содержанием кислорода воздуха — активного окислителя хлоропренового каучука. Практическое совпадение периодов индукции для образцов полимера разной степени регулярности указывает на то, что величина  $\tau$  определяется только концентрацией антиоксиданта и не зависит от собственной стабильности полихлоропрена.

Всесоюзный научно-исследовательский  
и проектный институт полимерных  
продуктов

Поступила в редакцию  
27 II 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. В. Багдасарян, К. А. Асланян, Арм. химич. ж., 23, 848, 1970.
2. К. А. Асланян, Р. В. Багдасарян, Е. А. Кафадарова, Изв. АН Арм ССР, серия Физика, 1, 67, 1970; 1, 60, 1970.
3. Г. Я. Гордон, Стабилизация синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963.
4. И. Фойгт, Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла, «Химия», 1972, стр. 82.
5. К. А. Асланян, В. Н. Никитин, Изв. АН АрмССР, Серия Физика, 4, 40, 1969.
6. М. Б. Нейман, В. И. Ефремов, Б. В. Розынов, Ю. Е. Вилени, Пласт. массы, 1962, № 9, 4.
7. L. Balaban, Chem. prymysl., 13, 45, 1969.