

ФОТООКИСЛЕНИЕ ПОЛИХЛОРПРЕНА, ИНГИБИРОВАННОЕ ПОЛИМЕРНЫМИ ДОБАВКАМИ

Петросян Р. А., Казарян С. А., Багдасарян Р. В.

В литературе относительно немногочисленны сведения о возможности использования полимеров, имеющих самостоятельное практическое значение, в качестве стабилизаторов к другим полимерам [1]. Между тем подобные способы стабилизации значительно отличаются от традиционных [1] и требуют специального рассмотрения. Не исключено, что действие полимерных добавок сводится, в основном, к изменению физической структуры исходного полимера, определяемой характером и степенью взаимной упорядоченности его макромолекул, т. е.— это изменения в надмолекулярной организации полимера, учет которых особенно важен, так как кинетика процессов окисления «...находится в прямой зависимости от физической структуры и интенсивности молекулярных движений в полимерах» [2].

Выяснение этого и некоторых других структурно-кинетических вопросов составляет цель настоящего исследования по повышению светостабильности полихлорпрена (наирита II) в присутствии добавок сополимера хлорпрена (ХII) с дихлорбутадиеном (ДХБ)— наиритом ПНК ХII: ДХБ=90: 10 вес. %). Проведенные исследования, включающие элементы физической модификации эластомеров, глубоко актуальны с точки зрения направленного улучшения эксплуатационных характеристик полимерного материала и прогнозирования сроков его службы.

Исследовали эмульсионный полихлорпрен конверсии 98%, содержащий добавки наирита ПНК в количестве от 1 до 10 вес. ч. на 100 вес. ч. полихлорпрена. Образцы для исследований представляли собой пленки толщиной 25 μm , методика приготовления и условия УФ-облучения которых подробно описаны в работе [3].

Кинетику фотоокисления наблюдали на ИК-спектрофотометре Hylger H-800 по возникновению и последующему росту карбонильных (1720 см^{-1}) и карбоксильных (1780 см^{-1}) полос поглощения. Устойчивость полимерной системы при различных концентрациях добавки оценивали по величине индукционного периода окисления t_0 , равной времени, за которое оптическая плотность карбонильной полосы поглощения достигает значения 0,1. Поведение карбоксильных полос идентично карбонильным и поэтому специально не рассмотрено.

Надмолекулярные образования в полимере изучали при помощи поляризационного микроскопа МБИ-6 в поляризационном свете и в фазоконтрастном режиме.

Стабильность полимерных систем определяли также методом ДТА на дериватографе системы Пауллик — Эрдэи в интервале температур 20—500° при скорости нагревания 2,5 град./мин. Навеска образцов составляла 800 μg .

Прочность на разрыв σ_p определяли на резиновых смесях с применением стандартной рецептуры хлорпреновых каучуков меркаптанового регулирования. Тангенс угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ на частоте 1000 гц измеряли по известной методике [4].

В процессе исследования колебательных спектров полихлорпрена установлено, что при введении добавок наирита ПНК разной концентрации не происходит смещение основных полос исходного полимера и не возникают новые (рис. 1). Воздействие полимерного наполнителя сводилось, главным образом, к изменению интенсивности некоторых полос поглощения, характеризующих регулярность макромолекулярных цепей полимера. Так, например, в ИК-спектре полимера было замечено несвойственное обычному полихлорпрену возрастание интенсивности «кристаллической» полосы 780 см^{-1} (δCH_2) [5]. Одновременно с этим неадекватно изменяются оптические параметры дублетной полосы в области $1500—1400 \text{ см}^{-1}$, ответственные за развитие конформационных эффектов [5], приводящих к увеличению относительной доли *транс*-поворотных изомеров (1450 см^{-1}), энергетически выгодных для данного поликристаллического состояния. Указанные эффекты сопровождаются ростом степени

кристалличности K , зависимость которой от концентрации наполнителя носит сложный экстремальный характер (рис. 2, кривая 1). Первый максимум кривой соответствует содержанию ПНК 1,5 вес. ч. В дальнейшем степень кристалличности падает, и в области концентраций, больших 3 вес. ч., наблюдается новый, менее выраженный, рост кристалличности с максимумом при 7 вес. ч. наполнителя. Следует отметить, что исходный полихлоропрен обладает степенью кристалличности 14,5%, в то время как наирит ПНК практически не обнаруживает следов кристалличности.

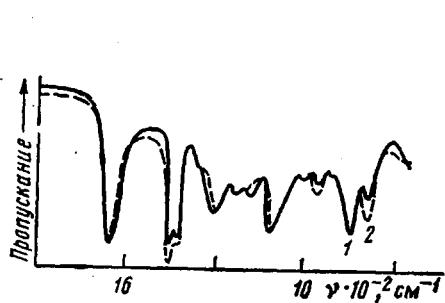


Рис. 1. ИК-спектры поглощения исходного полихлоропрена (1) и содержащего 1,5 вес. ч. наирита ПНК (2)

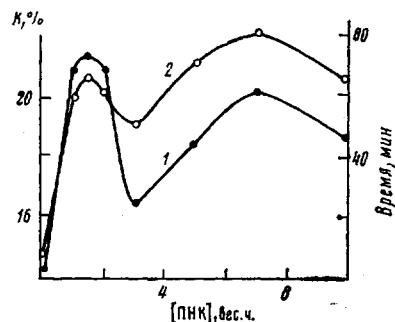


Рис. 2. Зависимость степени кристалличности K полихлоропрена (1) и индукционного периода t фотоокисления (2) от концентрации наирита ПНК

Для выяснения механизма происходящих процессов обратимся к поляризационным микрофотоснимкам, приведенным на рис. 3. Из них видно, что после завершения процесса кристаллизации в исходном полихлоропрене формируются относительно большие сферолиты с ярко выраженными границами раздела (рис. 3, а). С введением наполнителя (1,5 вес. ч.) происходит гомогенизация сферолитов по размерам с образованием однородной мелкосферолитной структуры (рис. 3, б) и соответственное уплотнение текстуры кристаллических образований (рис. 3, д). По-видимому, для этой концентрации в определенной степени проявляется зародышобразующее действие ПНК, определяемое его способностью в зависимости от условий кристаллизации выступать в качестве новых центров нуклеации [6]. При больших концентрациях добавки (7 вес. ч.) кристаллизация полимера несколько затрудняется из-за повышения поверхностного натяжения на границе системы полимер – добавка [7]. Это сопровождается локальной перестройкой и частичным изменением морфологии кристаллических образований (рис. 3, в) с сохранением мелкосферолитной структуры. Текстурные изменения, в свою очередь, свидетельствуют о равновесном аморфно-кристаллическом расслоении полимерного вещества и образовании сферолитных агрегаций (рис. 3, е).

Дальнейшие исследования показали, что надмолекулярные эффекты заметно влияют на кинетику фотодеструкции полихлоропрена и, в первую очередь, на величину индукционного периода окисления t . Так, на рис. 2 (кривая 2) приведена кривая зависимости этого параметра от концентрации добавки, которая по аналогии с изменением степени кристалличности носит «бимодальный» характер. На кривой отчетливо видны две области концентраций с максимумами при 1,5 и 7 вес. ч. наполнителя, при которых полимер обладает высокой светостабильностью. Скорость фотоокисления при выходе из индукционного периода для указанных концентраций различается незначительно (рис. 4, кривые 5 и 8). При этом крупносферолитный образец (рис. 4, кривая 1) при одинаковых условиях УФ-облучения окисляется в два раза быстрее мелкосферолитного (рис. 4,

кривые 7 и 8). И что особенно интересно, за 10 мин УФ-облучения крупносферолитный образец полностью теряет кристалличность, в то время как для образцов мелкосферолитной структуры кристалличность уменьшается на 25 (1,5 вес. ч. ПНК) и 45% (7 вес. ч. ПНК) от первоначальной величины и в дальнейшем остается неизменной. Тот факт, что полимерные образцы с мелкой и плотной надмолекулярной структурой оказываются более устойчивыми к процессам фотохимического старения, нежели крупносферолитные.

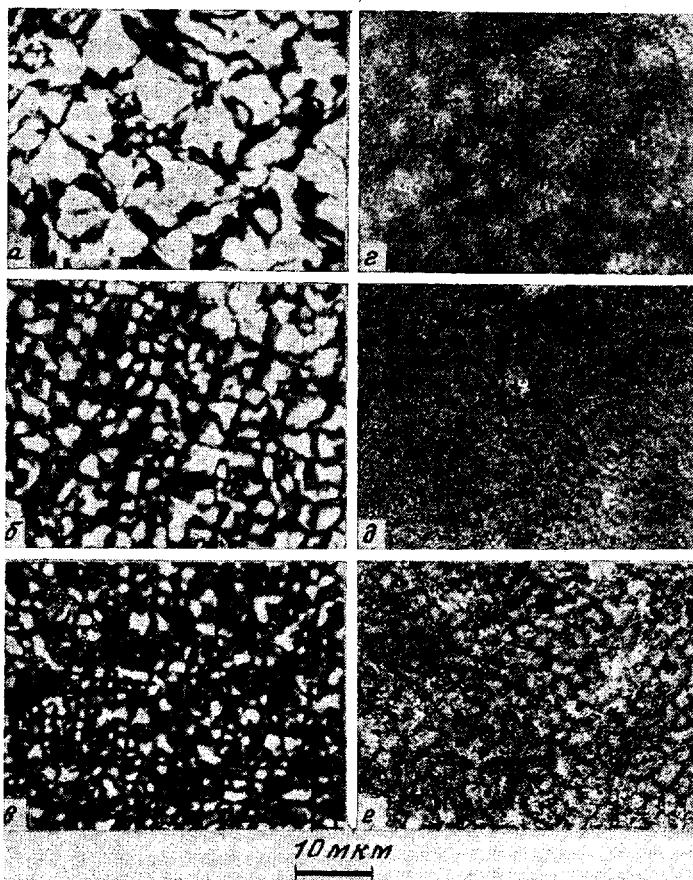


Рис. 3. Поляризационные микрофотоснимки: надмолекулярная организация исходного полихлоропрена (*a*, *e*); полихлоропрена, содержащего 1,5 (*b*, *d*) и 7 вес. ч. наирита ПНК (*c*, *e*) в поляризационном свете (*a*–*c*) и в режиме фазового контраста (*e*–*e*)

литные, обнаружен также в исследованиях других авторов [8]. Однако существуют работы [9, 10], в которых утверждается обратное. Так, например, высокую светоустойчивость полипропилена с крупносферолитными образованиями [9], в частности, авторы объясняют их способностью эффективно рассеивать УФ-облучение и предохранять на основе этого полимер от окислительной деструкции. На наш взгляд, высокая реакционная способность крупносферолитных образцов к процессам фотостарения может быть связана непосредственно с дефектностью ее структуры на фибриллярном уровне, которую трудно заметить в обычном поляризационном микроскопе. Естественно, что делать окончательные выводы только лишь на основании проведенных исследований и имеющихся литературных данных явно недостаточно. Поэтому необходимы дополнительные

исследования, позволяющие установить четкую корреляцию реакций химических превращений полимера с типом структурных образований на надмолекулярном уровне.

Исследования стабильности составленных систем по измерению величины смещения температурного пика окисления $T_{\text{ок}}$ методом ДТА явились подтверждением спектральных данных и приводятся на рис. 5, а. Сопоставление полученных результатов с изменением прочностных характеристик

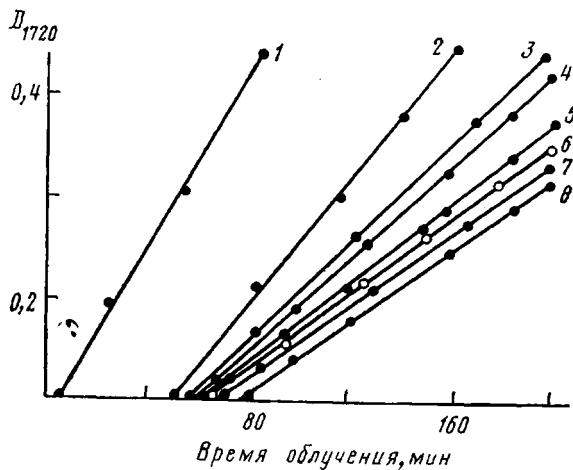


Рис. 4. Кинетические кривые роста карбонильных групп в структуре облученного полихлоропрена без добавки (1) и содержащего 3,0 (2); 1,0 (3); 2,0 (4); 1,5 (5); 10 (6); 5,0 (7) и 7,0 вес. ч. наирита ПНК (8)

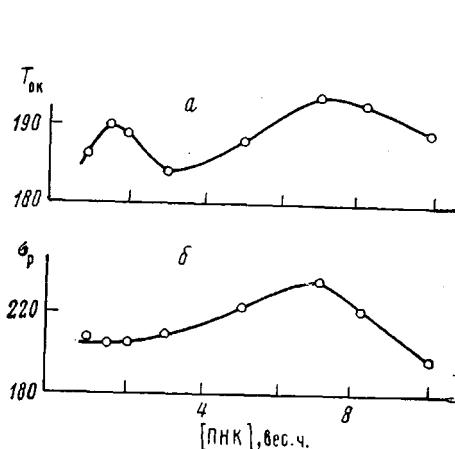


Рис. 5. Зависимость температурного пика окисления $T_{\text{ок}}$ (а) полихлоропрена и прочности на разрыв резин на его основе (б) от концентрации наирита ПНК

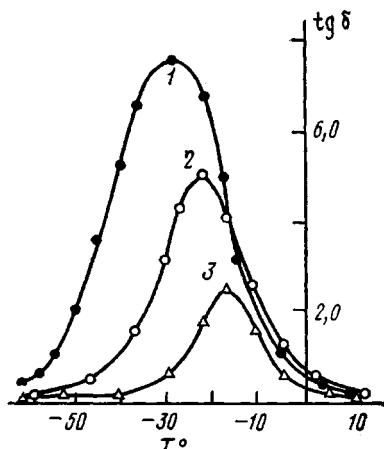


Рис. 6. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ исходного полихлоропрена (2); полихлоропрена, содержащего 1,5 (1) и 7,0 вес. ч. наирита ПНК (3)

ристик резин на основе исследуемых систем (рис. 5, б) позволяет определить оптимальную концентрацию добавки в полимере, которая составляет 7 вес. ч. наполнителя. Наблюдаемое повышение прочности на разрыв объясняется также возможной совулканизацией близких по химическому строению компонентов смеси [11].

Весьма своеобразно влияние степени кристалличности и морфологических особенностей полимерного материала на тангенс угла диэлектриче-

ских потерь, температурная зависимость которого при частоте 1000 Гц показана на рис. 6. Из рисунка видно, что для образца с максимальной степенью кристалличности (рис. 6, кривая 1), соответствующей 1,5 вес. ч. ПНК, наблюдается смещение области дипольно-сегментальных потерь в сторону низких температур и возрастание величины $\operatorname{tg} \delta_{\max}$. Это обусловлено, очевидно, понижением интенсивности движения в плотноупакованных кристаллических образованиях и соответственным уменьшением времен релаксации исследуемой системы [12]. Несколько отличается поведение образца, содержащего 7 вес. ч. наполнителя (рис. 6, кривая 3), для которого характерно равновесное аморфно-кристаллическое состояние, в целом изменяющее характер молекулярного движения. Здесь, наряду с интенсификацией движения в аморфных областях, определенный вклад в уменьшение диэлектрических потерь, по-видимому, вносят тепловые движения сегментов на поверхности кристаллов [12]. В результате этого резко уменьшается (~3 раза) значение $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ (рис. 6, кривая 3) и имеет место смещение максимума дипольно-сегментальных потерь (относительно исходного полихлоропрена) в сторону высоких температур.

Таким образом, различие в величинах $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ исследованных систем обусловлено различием в степени кристалличности и физической структуре полимера, реализующего тот или иной тип молекулярного теплового движения.

На основании проведенных исследований можно сделать заключение о том, что добавки наполнителя — наирита ПНК приводят к модификации физической структуры полихлоропрена, значительно повышающей его светоустойчивость и улучшающей прочностные и диэлектрические характеристики. При этом эффект стабилизации полимера с применением 7 вес. ч. наполнителя намного превышает таковой с использованием 2% фенольного антиоксиданта 2246 [13], для которого индукционный период фотоокисления равен 43 мин.

Исследование свидетельствует также о принципиально новых возможностях повышения стабильности полимеров без привлечения дорогостоящих антиоксидантов на основе регулирования их физической структуры на надмолекулярном уровне.

Научно-производственное
объединение «Наирит»

Поступила в редакцию
17 IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Фойгт, Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла, «Химия», 1972, стр. 82.
2. Н. М. Эмануэль, Высокомолек. соед., А20, 2653, 1978.
3. Р. А. Петросян, К. А. Орduханян, Р. В. Багдасарян, Высокомолек. соед., А17, 1831, 1975.
4. Ю. К. Кабалян, Кандидатская диссертация, Ереван, ЕГУ, 1968.
5. К. А. Асланян, Р. В. Багдасарян, Е. А. Кафадарова, Высокомолек. соед., А12, 434, 1970.
6. Т. И. Соголова, В сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 232.
7. Ю. С. Липатов, Физическая химия наполненных полимеров, «Химия», 1977, стр. 304.
8. Е. А. Каневская, А. М. Шепилов, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., А12, 1943, 1970.
9. О. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая, Высокомолек. соед., А18, 2700, 1976.
10. Г. Е. Заиков, Успехи химии, 44, 1805, 1975.
11. В. Н. Кулезнеев, В. А. Шершнев, Каучук и резина, 1977, № 11, 56.
12. В. А. Талыков, В. И. Клейнер, Л. Л. Стоцкая, Высокомолек. соед., А14, 432, 1972.
13. Р. В. Багдасарян, К. А. Асланян, Р. А. Петросян, Промышленность синтетического каучука, 1972, № 4, 13.