

УДК 541(64+15)

**ДЕЙСТВИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО СВЕТА
НА РАДИАЦИОННО-ОТВЕРЖДЕННЫЕ ОЛИГОМЕРНЫЕ
КОМПОЗИЦИИ**

***Ширяева Г. В., Пучкова В. В., Файзи Н. Х.,
Гузьмин Н. Б., Клиншпонт Э. Р.***

Рассмотрены вопросы старения и стабилизации радиационно-отверженных ненасыщенных олигомеров. Методами ЭПР и ИК-спектроскопии исследованы процессы, протекающие в олигомерных системах в условиях полимеризации и ускоренного старения под действием УФ-света. Показано, что при облучении УФ-светом в олигомерах идет фотохимическая деструкция полимерной цепи с образованием метакрилатных радикалов, окисление по сложнозифирным группам с образованием гидроперекисей и спшивание с расходованием двойных связей. Показана принципиальная возможность введения стабилизирующих добавок в олигомерные композиции на стадии радиационного отверждения без существенного изменения кинетических характеристик процесса. Введение антиоксиданта диафена ФП (*N*-изопропил-*N'*-дифенил-*n*-фенилендиамин) позволило в несколько раз снизить выход свободных радикалов в условиях фотоокислительной деструкции в олигомере и замедлить реакции окисления по сложнозифирным группам.

Весьма актуальной является задача продления срока службы полимерных материалов, поскольку при переработке и эксплуатации они подвергаются различным воздействиям, приводящим к ухудшению их свойств и в конечном итоге к разрушению. Поэтому в последние годы чрезвычайно возраст интерес к процессам старения полимеров [1–3].

Значительный интерес представляет изучение старения лакокрасочных материалов на основе ненасыщенных олигомеров. Радиационно-химическая полимеризация лакокрасочных материалов [4] проходит через стадию образования свободных радикалов и последующие процессы роста и обрыза цепи. При отверждении в покрытии может стабилизироваться значительное количество свободных радикалов. При эксплуатации присутствующие в полимере свободные радикалы исчезают, причем механизм исчезновения в значительной степени зависит от условий (воздействие света, тепла, кислорода воздуха). На воздухе исчезновение свободных радикалов сопровождается образованием кислородсодержащих групп (карбонильных, перекисных, гидроперекисных), а в инертной среде — спшиванием, образованием двойных связей. Наличие кислородсодержащих групп может вызвать старение отверженных покрытий и ухудшение эксплуатационных свойств, так как эти группы чувствительны к видимому и к УФ-свету. При воздействии света перекиси и гидроперекиси разрушаются с образованием свободных радикалов и протеканием радикально-цепных реакций деструкции.

В связи с этим возникают задачи исследования старения радиационно-отверженных лакокрасочных покрытий и путей стабилизации подобных материалов.

Возможны разные направления стабилизации: замедление реакций деструкции, нейтрализации агрессивных продуктов разложения, направленное влияние на механизм деструкции с целью уменьшения выхода нежелательных продуктов. Наиболее распространена стабилизация путем введения стабилизаторов, важнейший аспект действия которых — ингибирование цепных реакций разложения полимера дезактивацией первоначальных или промежуточных активных центров в элементарных реакциях деструкции.

Нами исследована фотоокислительная деструкция радиационно-отверженных лакокрасочных материалов на основе ненасыщенных олигомеров в присутствии антиоксидантов.

В качестве объекта исследования использовали диметакриловый эфир триэтиленгликоля (ТГМ-3) и лакокрасочную композицию на основе олигоэтиленфумаратфталата, модифицированного монометакрилатэтиленгликолем и диаллиловым эфиром trimetilolпропана. В смеси с 40 вес.% ТГМ-3 и 10 вес.% МГФ-9 эта композиция представляет собой лак ПЭ-2120, разработанный ГИПИ ЛКП. Был использован также антиоксидант и термостабилизатор пластмасс диафен ФП (*N*-изопропил-*N'*-дифенил-*n*-фенилдиениамин) [5].

Облучение образцов проводили на ускорителях электронов с энергией 300–700 кэВ и силой тока в пределах 0,05–3 мА, а также на γ -источниках ^{60}Co . Общую поглощенную дозу определяли методом химической дозиметрии по изменению оптической плотности триацетатцеллюлозной пленки или ферросульфатным методом.

ИК-спектры поглощения образцов были записаны на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре UR-10. Спектральная область 400–5000 см^{-1} , спектральная ширина щели в области 400–700 см^{-1} составляет 5–6 см^{-1} , в области 700–1800 см^{-1} 4–6 см^{-1} , в области 2600–3800 см^{-1} 2–4 см^{-1} . Слой олигомера наносили между поверхностями двух кристаллов NaCl или KBr.

Время записи амплитуды 50,2 с, скорость регистрации 50 $\text{см}^{-1}/\text{мин}$, масштаб регистрации 12 мм/100 см^{-1} .

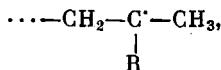
Спектры отражения по методу нарушенного полного внутреннего отражения [6] были записаны на спектрофотометре UR-10 со специальной приставкой. Использовали кристаллы КРС-5 (иодид-бромид таллия), угол падения луча на кристалл 62°, число отражений 10, глубина проникновения $d_{\text{пр}} \leq 3 \text{ мкм}$ на частоте 1000 см^{-1} .

Спектры ЭПР регистрировали при 77К на радиоспектрометре РЭ-1301 по обычной методике [7]. Относительная ошибка в определении абсолютной концентрации свободных радикалов не превышала 30%, а в относительных измерениях 10%.

Ускоренное старение пленок для записи спектров ЭПР проводили с помощью облучения УФ-светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-4 при 77К. Интенсивность ртутной линии 365 нм в месте расположения образца составляла $3 \cdot 10^{16}$ квант/ $\text{см}^2 \cdot \text{s}$.

Ранее нами [8] были исследованы процессы образования и гибели свободных радикалов при отверждении, в условиях эксплуатации и ускоренного старения под действием УФ-света в лакокрасочных композициях на основе ненасыщенных олигомеров малеинатного и акрилатного типов. Было показано, что стабилизированные в покрытии при радиационном отверждении свободные радикалы относительно нестабильны. Время гибели свободных радикалов на 90–95% при комнатной температуре составляет 100–150 ч, а в вакууме процесс гибели идет в 2–3 раза медленнее. Следовательно, на исчезновение их существенно влияют процессы окисления. В среде кислорода уничтожение радикалов связано с образованием перекисных радикалов, с последующей их реакцией с полимерной матрицей, с регенерацией алкильных радикалов и т. д. Такие процессы приводят к появлению в полимерах гидроперекисей, перекисных и карбонильных групп. При повышении температуры скорость исчезновения радикалов резко возрастает.

Методом ЭПР была снята кинетика накопления свободных радикалов с увеличением поглощенной дозы для образцов ТГМ-3 и лака в вакууме (до 1,33 Па), облученных γ -излучением ^{60}Co при 77К. Вид спектров ЭПР практически идентичен для этих олигомеров и приведен на рис. 1, а. Они состоят из квинкета с расщеплением 23+1 Э и синглета. При разогревании образцов до комнатной температуры происходит изменение спектра ЭПР, заключающееся в том, что часть радикалов, ответственных за синглет, исчезает, а часть реагирует с матрицей, образуя также квинкетный спектр. Квинкет, по-видимому, принадлежит радикалам структуры



т. е. радикалам, ведущим полимеризацию в метилметакрилате. Об этом свидетельствуют величины расщеплений, соотношение интенсивностей в спектре, а также его температурная зависимость (при 300К регистрируется 9 линий СТС) [7].

Методом ЭПР была исследована также фотоокислительная деструкция радиационно-отверженных олигомеров ТГМ-3 и лака. Стабилизирован-

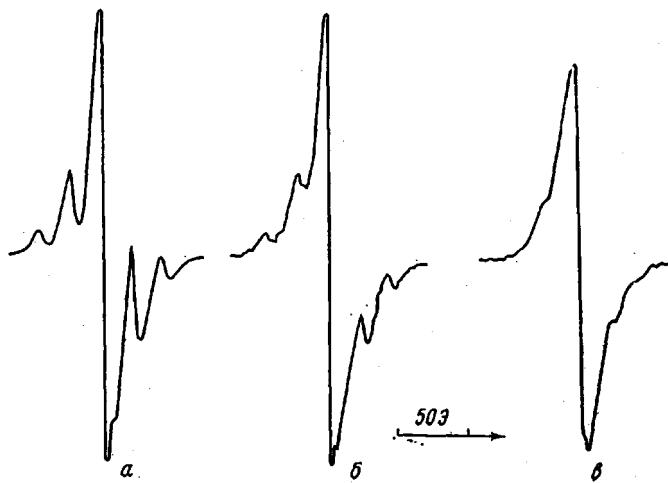
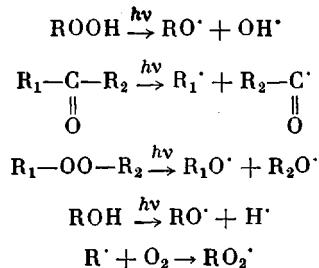


Рис. 1. Вид спектров ЭПР в образцах композиции лака в процессе отверждения при 77 К (а), под действием УФ-света в вакууме (б) и на воздухе (в)

ные в пленках во время отверждения радикалы были «убиты». Оказалось, что спектры ЭПР свободных радикалов, образующихся под действием УФ-света, представляют собой синглет (рис. 1, в) в отличие от квинтета, регистрируемого при отверждении. Синглет представляет собой, по-видимому, суперпозицию спектров нескольких типов радикалов. Об этом свидетельствует и тот факт, что при разогревании образцов вид спектров меняется, переходя в квинтет. Очевидно, на воздухе при УФ-облучении большую роль играют окислительные процессы и деструкция имеющихся в полимере перекисных, гидроперекисных и карбонильных соединений, а также деструкция полимерной сетки.



Действию УФ-света подвергали также образцы, находящиеся в вакууме. При облучении в течение 90 мин в спектрах ЭПР регистрировали сверхтонкую структуру, напоминающую квинтет (рис. 1). Вероятно, в данном случае большинство радикалов образуется за счет фотодеструкции полимерной сетки, и окислительные процессы вследствие малого количества кислорода в системе незначительны.

Исследование химических изменений, происходящих в отверженных олигомерных пленках, было проведено методом ИК-спектроскопии. На рис. 2 приведен спектр олигомера ТГМ-3, который представляет собой основу большинства промышленных лакокрасочных материалов и в связи с этим используется в наших исследованиях в качестве модельного соединения. Можно видеть, что при облучении до дозы в 1 Мрад происходит значительное уменьшение интенсивности полос поглощения при 1640–1645 и 940 cm^{-1} , относящихся к валентным колебаниям реакционноспособных двойных связей и к деформационным колебаниям C—H в метакрилатной группе.

Чтобы определить, какие химические изменения происходят при отверждении и старении в поверхностном слое олигомера, были сняты

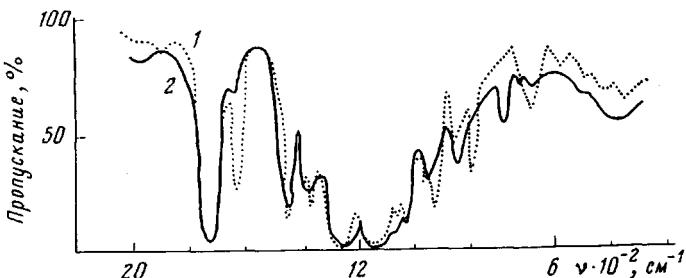


Рис. 2. ИК-спектр неотверженной пленки олигомера ТГМ-3 (1) и пленки при облучении до дозы 1 Мрад (2)

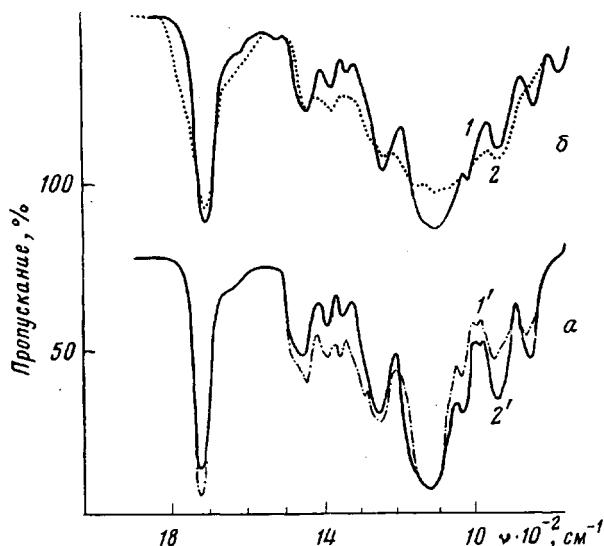


Рис. 3. Спектр нарушенного полного внутреннего отражения (1) и спектр пропускания (2) отверженного олигомера ТГМ-3 (пленка толщиной 130 мкм) (а), а также спектр нарушенного полного внутреннего отражения (1') поверхности слоя и «обратной» стороны (2') пленки олигомера ТГМ-3, облученной УФ-светом в течение 26 ч (б)

спектры отражения поверхности отверженного олигомера методом нарушенного полного внутреннего отражения.

На рис. 3, а приведены спектр отражения отверженной пленки ТГМ-3 толщиной 130 мкм (сплошная кривая) и спектр пропускания этой же пленки (пунктирная кривая). Видно, что спектр нарушенного полного внутреннего отражения очень похож на обычный спектр поглощения в ИК-диапазоне.

Пленку отверженного олигомера ТГМ-3 толщиной 130 мкм облучали УФ-светом ртутно-кварцевой лампы на воздухе, а затем записывали спектры нарушенного полного внутреннего отражения поверхностного слоя, а также «обратной» стороны пленки, которая не подвергалась прямому воздействию УФ-света. Нетрудно заметить на рис. 3, б, что спектр поверхностного слоя резко отличается от спектра «обратной» стороны пленки, причем последний абсолютно идентичен спектру отражения отверженной необработанной пленки ТГМ-3 (рис. 3, а, сплошная кривая). Следовательно, основные реакции фотоокислительной деструкции при данных временах воздействия УФ-света протекают в поверхностном слое отверженных систем, не превышающем ~ 10 мкм.

К недостаткам метода нарушенного полного внутреннего отражения следует отнести зависимость глубины проникновения от длины волны и как следствие этого малую чувствительность в области $2500-400 \text{ см}^{-1}$,

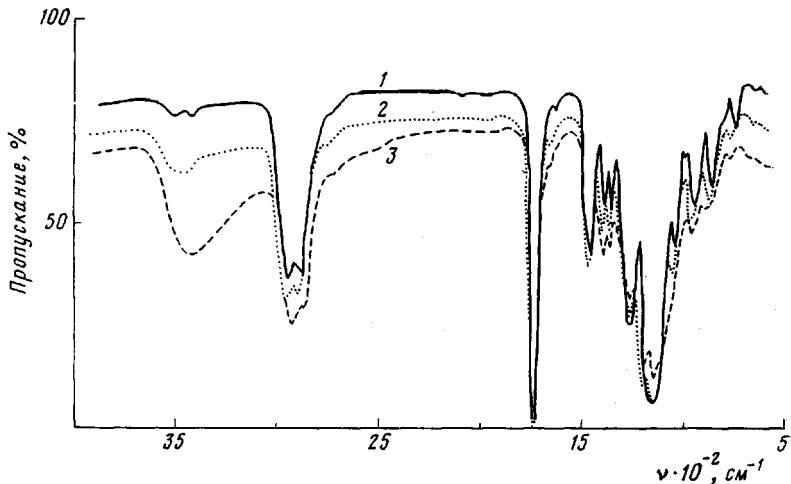


Рис. 4. ИК-спектры пленок ТГМ-3 (толщина ~ 10 мкм) при облучении УФ-светом в течение 0 (1), 3,5 (2) и 40 ч (3)

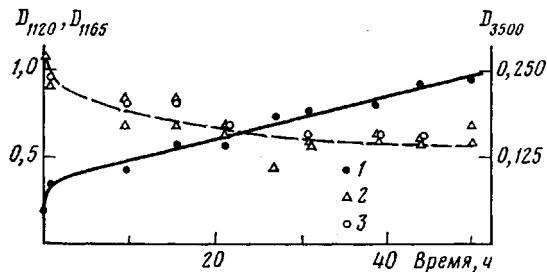


Рис. 5. Зависимость оптической плотности полос поглощения от времени освещения: D_{3500} (1), D_{1120} (2) и D_{1165} (3)

а также влияние плотности прилегания образца к поверхности кристалла на качество записанного спектра. Поэтому необходимо комплексное использование спектроскопии отражения и традиционной спектроскопии пропускания для анализа полной спектральной области.

Была получена радиационно-отверженная пленка олигомера ТГМ-3, толщина поглощающего слоя которой приблизительно одинакова с эффективной толщиной поверхностного слоя, фиксируемой методом нарушенного полного внутреннего отражения. Такой методический подход позволяет считать, что химические превращения, которые фиксируются ИК-спектроскопией пропускания, имеют место преимущественно в поверхностном слое покрытия.

На рис. 4 приведены ИК-спектры пропускания пленки ТГМ-3 толщиной ~ 10 мкм при облучении УФ-светом на воздухе. Видно, что в первый момент времени (1–2 ч) наблюдается уменьшение интенсивности полосы 1645 cm^{-1} , относящейся к валентным колебаниям двойной связи, при дальнейшем облучении (до 40 ч) интенсивность этой полосы не изменяется. Так как известно [9], что при воздействии УФ-света протекает деструкция метакрилатной цепи с образованием двойной связи на месте разрыва, независимость интенсивности полосы 1645 cm^{-1} можно объяснить одновременным присоединением двойных связей к образующимся свободным радикалам. Кроме того, наблюдается уменьшение интенсивности полос 1120 и 1165 cm^{-1} , характерных для сложноэфирной группы, и увеличение интенсивности полосы в интервале 3200 – 3500 cm^{-1} , характерной для OH-группы в гидроперекисных соединениях, причем антибатное изменение оптической плотности этих полос (рис. 5) от времени облучения наиболее существенно в первый момент времени (1–2 ч) и прямо пропорционально зависит от времени при дальнейшем облучении. Суммарное изменение оптической плотности за 40 ч облучения ~ 2 раза.

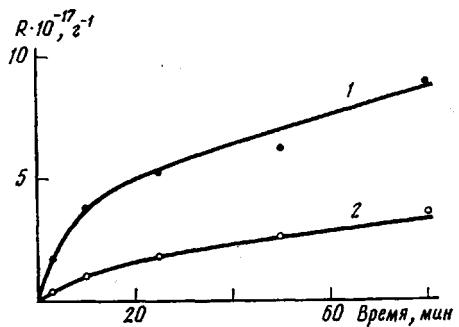


Рис. 6

Рис. 6. Кинетика накопления свободных радикалов при УФ-облучении и 77 К исходной пленки ТГМ-3 (1) и пленки, содержащей 1 вес.% диафена ФП (2)

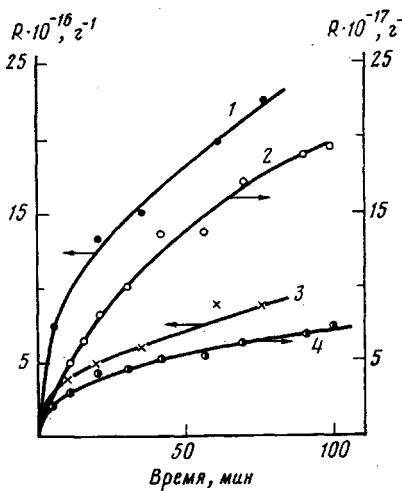


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость концентрации свободных радикалов от времени УФ-облучения в вакууме (1, 3) и на воздухе (2, 4) для отверждений покрытий на основе исходного лака (1, 2) и лака, содержащего 1 вес.% диафена ФП (3, 4)

Следовательно, при УФ-старении отверженного олигомера ТГМ-3 идут по крайней мере три одновременные реакции, в том числе фотохимическая деструкция метакрилатной цепи, окисление по сложноэфирным группам с образованием гидроперекисей и спшивание с расходованием двойных связей. Результаты, полученные ИК-спектроскопией, совпадают с данными, определенными методом ЭПР.

В качестве ингибиторов радикально-цепных реакций, протекающих при старении, применяют антиоксиданты, которые тормозят окислительную деструкцию полимерных материалов. Наиболее широкое распространение получили антиоксиданты фенольного и аминного типов. Нами в качестве антиоксиданта был использован диафен ФП.

Была проверена возможность введения диафена ФП в олигомерную композицию на стадии полимеризации, а также определена зависимость скорости гелеобразования от концентрации диафена ФП в композиции. Анализ полученных данных позволил выбрать оптимальную концентрацию добавки 1 вес.%. Такое количество добавки незначительно влияет на скорость полимеризации олигомеров, в то же время оказывает эффективное стабилизирующее действие.

Методом ЭПР была снята кинетика накопления свободных радикалов с увеличением поглощенной дозы при полимеризации ТГМ-3+1% диафена, а также лака с 1% стабилизатора. Наличие диафена ФП несколько снизило выход свободных радикалов. Вид спектров ЭПР для образцов с добавкой и без нее одинаков и представляет собой квинтет (рис. 1, а).

С целью изучения ускоренного старения олигомерных композиций с добавкой антиоксиданта было исследовано образование свободных радикалов в отверженных композициях под действием УФ-света. Вид спектров свободных радикалов, образующихся в условиях фотодеструкции, не меняется от введения 1 вес.% диафена ФП и идентичен спектрам свободных радикалов для олигомерных композиций без добавки (рис. 1, б, в). Концентрационная зависимость от времени воздействия УФ-света приведена на рис. 6, 7, из которых ясно видно, что введение 1 вес.% диафена ФП значительно снижает выход свободных радикалов, образующихся при фотоокислительной деструкции отверженных олигомерных систем. Выход свободных радикалов в присутствии кислорода воздуха на порядок выше, чем в вакууме. Поскольку диафен ФП снижает концентрацию свободных радикалов и в вакууме, это характеризует его влияние не только как анти-

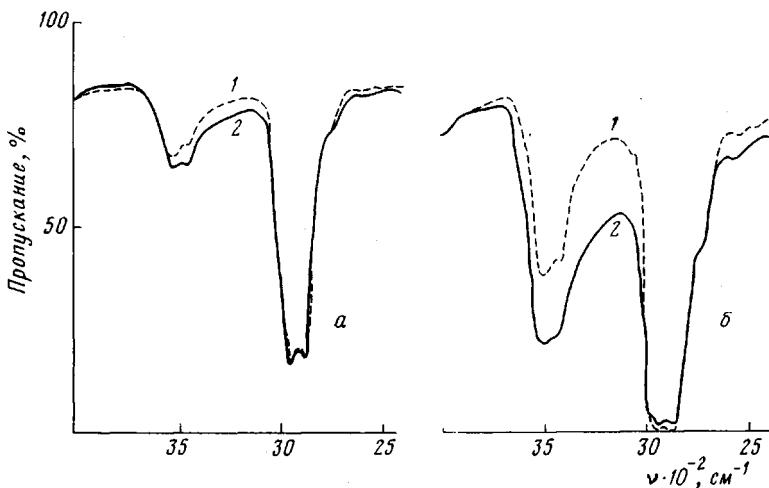


Рис. 8. ИК-спектры пленок ТГМ-3+1% диафена ФП (а) и (ТГМ-3), облученных УФ-светом в течение 0 (1) и 20 ч (2)

оксиданта, но и как агента, подавляющего радикально-цепные превращения.

Методом ИК-спектроскопии исследовано фотостарение радиационно-отверженных пленок ТГМ-3 в присутствии диафена ФП. Спектры конечных продуктов при действии УФ-света совершенно идентичны, откуда следует, что присутствие диафена ФП не влияет на природу химических превращений в олигомерах. Однако скорость химических изменений при введении диафена ФП существенно уменьшается. На рис. 8 приведены участки ИК-спектров композиций ТГМ-3+1 вес.% диафена (а) и ТГМ-3 (б) соответственно. В присутствии диафена ФП выход гидроперекисных соединений замедляется, что проявляется в меньшем изменении поглощения в области $3460-3520\text{ cm}^{-1}$, обусловленном наличием OH-групп в гидроперекисях. Параллельно с уменьшением выхода гидроперекисных соединений наблюдается уменьшение скорости распада сложноэфирных группировок.

Следовательно, введение антиоксиданта диафена ФП в композиции на основе ненасыщенных олигомеров на стадии полимеризации позволяет стабилизировать получаемый полимер и повысить стойкость его к фотокислительной деструкции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 11, с. 2624.
2. Эмануэль Н. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2653.
3. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. М.: Химия, 1972.
4. Ширяева Г. В., Козлов Ю. Д. Технология радиационного отверждения покрытий. М.: Атомиздат, 1980.
5. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974.
6. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1970.
7. Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К., Рогинский В. А., Тупиков В. И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972, с. 297.
8. Глазкова К. Г., Ширяева Г. В., Клиншонг Э. Р. Лакокрасочные материалы и их применение, 1976, № 5, 63.
9. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977, т. 3.

Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
20.X.1980

**ACTION OF UV-LIGHT ON RADIATION-CURED OLIGOMER
COMPOSITIONS**

*Shiryaeva G. V., Putchkova V. V., Faizi N. Kh.,
Kuz'min I. B., Klinshpont E. R.*

S u m m a r y

The problems of ageing and stabilization of radiation-cured unsaturated oligomers are discussed. The processes going on in oligomer systems during polymerization and accelerated ageing under the action of UV-light have been studied by ESR and IR-spectroscopy methods. The proceeding of photochemical degradation of the polymer chain with the formation of methacrylate radicals, oxidation of ester groups with the formation of hydroperoxides and crosslinking through the double bonds was shown for oligomers irradiated by UV light. The principal possibility to introduce the stabilizing additives into oligomer compositions on the stage of radiation cure without the significant change of kinetic characteristics of the process was shown. Introducing of diaphene FP antioxidant permitted to decrease the yield of free radicals in conditions of photo-oxidative degradation of oligomer and to retard the reactions of oxidation of ester groups.