

## ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИХЛОРОПРЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ ИК СПЕКТРОСКОПИЕЙ

К. А. АСЛАНЯН, Р. В. БАГДАСАРЯН, Е. А. КАФАДАРОВА

Методом ИК спектров поглощения исследовано влияние УФ облучения на структуру полихлоропрена. Уменьшение степени кристалличности полихлоропрена объясняется образованием швиков. Стабилизатор эффективно экранирует только деструкцию. Действие стабилизатора объясняется внутримолекулярной обменной миграцией энергии между сопряженными кольцами.

Ультрафиолетовое облучение весьма эффективно сказывается на структуре полимеров. Облучение, как правило, сопровождается резким изменением их специфических физико-технических свойств. Наше предыдущее сообщение [1] было посвящено выяснению молекулярных механизмов, лежащих в основе действия ультрафиолета на полихлоропрен (ПХ). В данной статье мы попытаемся в рамках представлений, развитых нами ранее [1], объяснить наблюдаемые изменения в степени кристалличности образцов, подвергнутых УФ облучению различной длительности. Это исследование оправдано по ряду причин. Во-первых, свойства полимеров в значительной степени определяются способностью их молекул к образованию кристаллических структур, т. е. в конечном счете, являются функциями степени кристалличности. Во-вторых, успешное разрешение поставленной задачи может служить дополнительным аргументом в пользу развиваемых нами представлений о механизмах действия УФ-лучей на полихлоропрен.

Методика приготовления образцов, их обработка ультрафиолетом подробно описаны в работе [1].

Остановимся, прежде всего, на изменениях, наблюдаемых в ИК спектрах поглощения ПХ в области  $1400-1500\text{ см}^{-1}$ . В этой области обнаруживается двойная полоса с максимумами при  $1440\text{ см}^{-1}$  и  $1450\text{ см}^{-1}$ , соответствующих деформационным колебаниям  $\text{CH}_2$ -групп в свернутых *гош* и транс конформациях мономерных единиц относительно связи  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ . Полоса эта для ПХ не так иллюстративна, как для полибутадиена, но для качественных рассмотрений ее использование вполне оправдано. Эксперименты свидетельствуют (рис. 1), что с увеличением длительности УФ-облучения в первые пять минут происходит заметное перераспределение интенсивностей между полосами  $1440\text{ см}^{-1}$  и  $1450\text{ см}^{-1}$ . Интенсивность пика, соответствующего частоте  $1450\text{ см}^{-1}$  убывает с увеличением длительности облучения до 5 минут, т. е. уменьшается относительная доля мономерных единиц макромолекул ПХ, находящихся в транс-изомерной конформации. В этом же временном интервале наблюдается увеличение доли сверну-

тых поворотных изомеров, о чем свидетельствует увеличение интенсивности полосы  $1440 \text{ см}^{-1}$ . Такое перераспределение поворотных изомеров должно сказаться на степени кристалличности образцов. В самом деле, рентгеноструктурный анализ ПХ, проведенный Бунном [2], свидетельствует о том, что макромолекулы его, упакованные в регулярные кристаллические структуры, представляют собой вытянутые плоские цепи, т. е. их мономерные единицы находятся в транс конформациях. Поэтому представляло интерес изучение зависимости

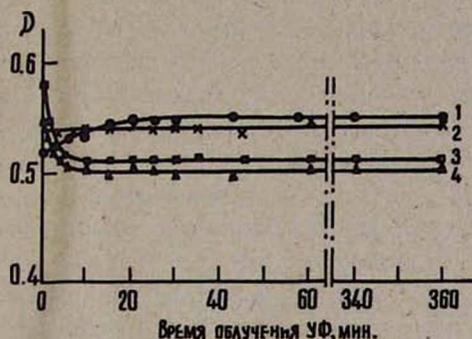


Рис. 1. Изменение оптической плотности полос  $1440$  и  $1450 \text{ см}^{-1}$  в зависимости от времени облучения. Кривая 1—65% конв.,  $D_{1440}$ . 2—95% конв.,  $D_{1440}$ . 3—65% конв.,  $D_{1450}$ . 4—95% конв.,  $D_{1450}$ .



Рис. 2. Изменение оптической плотности полосы  $780 \text{ см}^{-1}$  со временем облучения УФ. Кривая 1—65% конв., 2—95% конв.

степени кристалличности образцов ПХ от длительности облучения. Степень кристалличности определялась нами спектроскопически по методике, предложенной в работе [3]. Результаты измерений приведены на рис. 2. Действительно, одновременно с уменьшением транс конформаций мономерных единиц в том же временном интервале наблюдается убывание степени кристалличности ПХ. В результате пятиминутного облучения степень кристалличности уменьшается вдвое—16,7% и 8,5% до и после облучения. Дальнейшее облучение практически не сказывается на кристалличности образцов. Чем же определяется механизм декристаллизации? В работе [1] показано, что в первые пять минут облучения происходит преимущественное структурирование образцов, т. е. сшивание макромолекул ковалентными связями с образованием трехмерных структур. При этом, следует подчеркнуть, что введение в образцы стабилизатора П-23, ингибирующего фотоокислительную деструкцию, не сказывалось на поведении оптической полосы  $650 \text{ см}^{-1}$ , относящейся к валентным колебаниям C—Cl связи и несущей информацию о структурировании. Также не влияет на нее введение более эффективного стабилизатора (2246)—2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол), блокирующего деструкцию образцов с конверсией в 95% и 65% до, соответственно, 20- и 40-минутного облучения. Одновременно, введение стабилизаторов не влияет на изменение степени кристалличности. Поэтому с достаточной уверенностью

можно утверждать, что падение степени кристалличности является результатом шивкообразования. Действительно, можно думать, что шивки, образованные в кристаллических областях, должны приводить к возникновению напряжений в регулярно упакованных молекулярных цепях, способствуя, тем самым, реализации энергетически менее выгодных свернутых конформаций мономерных единиц. Этим, по-видимому, и определяется незначительное перераспределение поворотных изомеров. Процесс деструкции молекул, проявляющейся много позже, практически не может сказываться на падении степени кристалличности. Более того, следует полагать, что фотоокислительная деструкция в кристаллических областях резко затруднена, если только вообще возможна. Очевидно, что необходимым условием для образования компактных кристаллических участков является отсутствие пространственных перекрытий любых пар мономерных единиц. Поэтому образование в результате фотоокислительной деструкции карбонильных и карбоксильных групп в кристаллических областях должно сопровождаться существенным увеличением энергии. Конечно, этому требованию (отсутствию перекрытий) должны удовлетворять и рыхлые аморфные участки. Однако в данном случае из-за большого числа способов взаимной упаковки эти ограничения не столь жестки и поэтому не должны (из-за возможных перестроек цепи и выбором наиболее выгодной упаковки) приводить при деструкции к увеличению энергии.

Сравнение кривых, приведенных на рис. 3, позволяет прийти к заключению, что образцы ПХ с степенью конверсии в 95% более чувствительны к облучению, чем образцы с конверсией в 65%. Результаты, суммированные в таблице, свидетельствуют о том, что степень

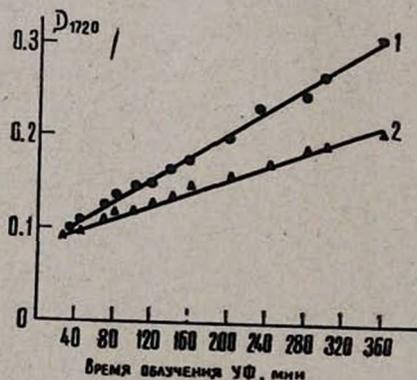


Рис. 3. Кинетические кривые окисления полихлоропрена при УФ облучения. Кривая 1—95% конверсии, 2—65% конверсии.

разветвленности макромолекул ПХ с конверсией в 95% примерно в 1,5 раза больше. Следовательно, кристаллические области в этих образцах должны быть более дефектными [4], в силу чего они более подвержены влиянию внешних факторов, в данном случае УФ облучению.

Таблица

Молекулярные характеристики растворимой фракции полихлоропрена при УФ облучении образцов с конверсиями в 65 и 95% при применении стабилизатора 2246

% конверсии	Растворимость в %		$M \cdot 10^3$		$m$	
	65	95	65	95	65	95
до облучения . . . . .	100	100	242	286	6	10
2' УФ облуч. . . . .	96,4	94,5	319	340	7	10
4' УФ " . . . . .	88,5	89,5	288	301	8	12
5' УФ " . . . . .	87,2	88,9	328	351	8	12
15' УФ " . . . . .	93,0	91,5	335	365	9	10
25' УФ " . . . . .	89,5	82,0	298	368	9	9

$m$  — число узлов ветвлений на одну молекулу,

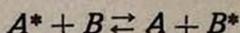
$M$  — средний молекулярный вес.

Следует отметить, что эффективность стабилизатора также существенно зависит от разветвленности макромолекул. Факт этот наблюдался нами для стабилизатора П-23 [1]. Но особенно рельефно он проявляется для стабилизатора 2246. Образование карбонильных групп для ПХ с конверсией в 65% наблюдается только с 40-ой минуты облучения, в то время как в случае конверсии в 95% уже с 20-ой минуты. При этом, в последнем случае, оптическая плотность полосы  $1720 \text{ см}^{-1}$  ( $D_{1720}$ ), соответствующей карбонильной группе, растет быстрее (рис. 3). Образование же карбонильных групп является критерием деструкции. Нужно отметить, что при использовании стабилизатора 2246 фотоокисление идет только с образованием карбонильных групп карбоксильные группы не наблюдаются. Следовательно, стабилизатор, по мере роста степени разветвленности макромолекул, становится менее эффективным. Можно думать, что узлы ветвлений макромолекул являются теми „слабыми“ точками, которые особенно подвержены деструктирующему действию УФ-облучения.

Выше уже отмечалось, что рассмотренные стабилизаторы практически не влияют на процесс структурирования. Как известно, структурирование предопределяется разрушением связей С—Сl с последующей сшивкой молекул при насыщении свободных валентностей. Связь С—Сl менее прочна, чем С—С в цепи главных валентностей, разрыв которой и приводит к деструкции молекул. Поэтому можно думать, что за деструкцию ответственны фотоны с большой энергией, т. е. более жесткая компонента УФ лучей. В самом деле, только при предельных длинах волн используемого источника, энергии фотонов становятся сопоставимыми с энергиями С—С связей. ( $\lambda = 3200 \text{ \AA}$ ,  $h\nu \approx 90 \text{ ккал/моль}$ ). В то же время, энергия С—Сl связей порядка  $80 \text{ ккал/моль}$ , что соответствует длине волны  $3550\text{--}3600 \text{ \AA}$  [5]. Следовательно, можно думать, что используемые стабилизаторы прозрачны в области спектра, вызывающей структурирование, и эффективно

поглощают фотоны, способные деструктировать молекулы. Действительно, по-видимому, это поглощение обусловлено  $\pi-\pi^*$  электронными переходами в сопряженных циклических соединениях, а они, как правило, определяются коротковолновым ультрафиолетом для подавляющего большинства циклических соединений ( $\lambda = 3500 \text{ \AA}$ ). Поэтому, естественно, рассмотренные нами стабилизаторы эффективно экранируют только фотоокислительную деструкцию. Для того, чтобы избежать структурирования, вероятнее всего следует использовать соединения, способные поглощать более длинноволновое излучение.

Несколько слов о фактах, способных объяснить большую эффективность действия стабилизатора 2246. Структура этого стабилизатора в отличие от П-23 состоит из ковалентно связанных эквиэнергетических сопряженных циклов (А и В), расстояние между которыми не превышает 2,5—3 Å. Тогда электронные орбиты сопряженных циклов должны заметно перекрываться. Следовательно, в такой системе возможна передача энергии в результате обменного взаимодействия. Действительно, в области перекрывания в силу тождественности электронов может происходить обмен. В результате, возбужденный электрон цикла А может оказаться в цикле В. Символически этот процесс может быть представлен в виде



(В кристаллах такие процессы играют существенную роль). При облучении образцов ПХ один из циклов стабилизатора 2246 захватывает фотон и переходит в возбужденное состояние. При обменной миграции энергии часть ее рассеивается в виде колебательной энергии. Тогда, в результате нескольких актов миграции энергия возбуждения может уменьшиться настолько, чтобы ее уже не хватило для возбуждения соседнего цикла. Процесс миграции в этом случае прекращается. Остаток энергии возбуждения может как излучиться в виде „безвредного“ в смысле деструкции кванта света, так и в конце концов рассеяться в виде колебательной энергии. И тогда молекула стабилизатора вновь окажется в рабочем состоянии. Отметим, что такой механизм способен объяснить и большую устойчивость к деструкции самих молекул стабилизатора 2246. Разрушение одного из циклов по сути дела должен сводить механизм действия стабилизатора 2246 к механизму действия П-23. Все это безусловно способно объяснить эффективность стабилизатора 2246.

Весьма показательны в смысле эффективности действия стабилизатора 2246 кривые молекулярно-весового распределения (МВР) для образцов, подвергнутых УФ облучению различной длительности. На рис. 4 и 5 приведены кривые МВР для образцов с конверсией 65 и 95%. В предыдущем сообщении [1] было показано, что при облучении этих образцов в МВР обнаруживаются 2 пика—низкомолекулярный, обусловленный деструкцией молекул, и высокомолекулярный, являющийся результатом совместного действия крупноблочной деструкции и

сшивкообразования. В образцах со стабилизатором 2246, длительность облучения которых достигала 15 минут, наблюдается один пик МВР. Изменения происходящие в нем, являются результатом структурирования. Для образцов со степенью конверсии в 65% наблюдается с

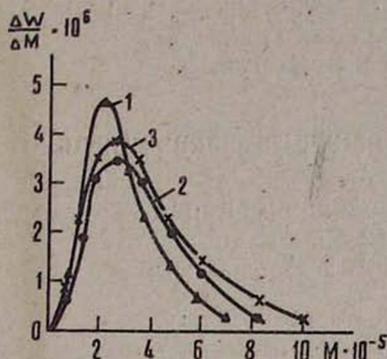


Рис. 4. Изменение молекулярно-вещного состава полихлоропрена с конверсией в 65%. Кривая 1—до облучения, 2—5' УФ обл., 3—15' УФ обл.

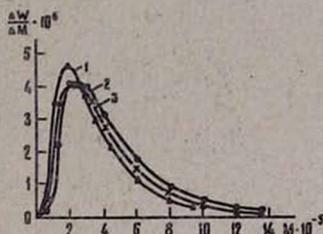


Рис. 5. Изменение молекулярно-вещного состава полихлоропрена с конверсией в 95%. Кривая 1—до облучения, 2—5' УФ обл., 3—15' УФ обл.

увеличением длительности облучения некоторое смещение пика в сторону высоких молекулярных весов, что можно объяснить образованием случайных сшивок между молекулами растворимой фракции. Принципиально та же картина наблюдается и для образцов с конверсией в 95%. Правда, здесь наблюдается для МВР ПХ, подвергнутого 15 минутному облучению, тенденция к смещению пика в низкомолекулярную сторону и некоторое понижение высокомолекулярного пика по сравнению с образцом, облучаемым примерно 5 минут. Возможно это является результатом наложения нефиксируемой спектроскопически деструкции на структурирование образцов под воздействием УФ-облучения. Во всяком случае кривые МВР достаточно четко подчеркивают много большую эффективность стабилизатора 2246 по сравнению с П-23 в повышении устойчивости ПХ к деструктирующему действию УФ облучения.

### В ы в о д ы

1. Показано, что уменьшение степени кристалличности образцов ПХ определяется структурированием.
2. Установлено, что стабилизаторы П-23 и 2246 эффективно экранируют только деструкцию ПХ.
3. Разобран электронный механизм действия стабилизатора 2246. Его сравнительно высокая эффективность, по-видимому, определяется внутримолекулярной миграцией энергии между сопряженными кольцами.
4. Высокая эффективность стабилизатора 2246 к экранировке деструкции проиллюстрирована кривыми МВР.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Асланян, Р. В. Багдасарян, Е. А. Кафадарова, Изв. АН АрмССР, Физика, 5, 1 (1970).
2. К. В. Бунн, „Химия больших молекул“, 1948, М.
3. К. А. Асланян, В. Н. Никитин, Изв. АН АрмССР, Физика, 4, 1, 417 (1969).
4. К. А. Асланян, Р. В. Багдасарян, Высокотемп. соед. (в печати).
5. Г. Я. Гордон, Стабилизация синтетических полимеров, 1963, М.

ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՅՄԱՆ ՈՒՆՏՐԱՄԱՆՈՒՇԱԿԱԳՈՒՅՆ  
 ՃԱՌԱԳԱՅՅՑՄԱՄԲ ՊԱՅՄԱՆԱՎՈՐՎԱՄ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
 ՀԵՏԱԶՆՏՈՒԹՅՈՒՆԸ ԻԿ-ՍՊԵԿԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱՅՈՎ

Կ. Ա. ԱՍԼԱՆՅԱՆ, Ռ. Վ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Ե. Ա. ԿԱԳԱԴԱՐՈՎԱ

Ուսումնասիրված է 2,2-մեթիլեն-բիս-(4-մեթիլ-6-տրետ-բուտիլֆենոլ) կալունացված պո-  
 լիքլորոպրենի ձերացումը ուտրամանուշակագույն ճառագայթներով ճառագայթման ղեպրում:  
 Ցույց է տրված, որ ձերացման առաջին շրջանում գերակշռում է ստրուկտուրացումը: Ֆո-  
 տոքսիկացման ապաստրուկտուրացումը հանդես է գալիս դեհիդրոքլորացման պրոցեսը վեր-  
 ջանալուց հետո: 2,2'-մեթիլեն-բիս-(4-մեթիլ-տրետ-բուտիլֆենոլ) ստարիլզատորը հանդիսանում  
 է բավականին էֆեկտիվ, պոլիքլորոպրենի ֆոտոձերացման ղեպրում:

## A STUDY ON CHANGES IN CRYSTALLIZATION OF POLYCHLOROPRENE UNDER INFLUNCE OF UV IRRADIATION BY IR SPECTROSCOPY

K. A. ASLANIAN, R. V. BAGDASARIAN, E. A. KAFADAROVA

The influence of UV irradiation has been studied on the structure of polychloroprene by the IR spectrum absorbtion method. A decrease in degree of the crysfallinity of polychloroprene is explained by the formation of crosslikings. The stabilizer effectively screens only destruction. The effect of the stabilizor is explained by the intermolecular exchangeable migration of energy between conjugated rings.