

О МОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕХАНИЗМАХ ДЕЙСТВИЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

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

Ультрафиолетовое облучение полихлоропрена в присутствии кислоты сопровождается фотоокислительной деструкцией и структурированием. Оба конкурирующих процесса проходят по закону случая. Стабилизирующее действие 2,4,6-три-трет-бутилфенола объясняется обобщенной П-электронной системой, способной рассеивать поглощенную энергию без ее длительной локализации на отдельной связи.

Структура и физические свойства полимеров чрезвычайно чувствительны к действию высоких температур, ультрафиолетовых и рентгеновских лучей, окислительных сред и т. д. Повышение стабильности полимеров к внешним воздействиям приобрело в настоящее время очень большое значение. Определяется это как развитием новых областей техники, так и более жесткими требованиями, предъявляемыми к полимерам промышленностью.

Молекулярные механизмы процессов, лежащих в основе действия ультрафиолетового облучения на полимеры, практически неизучены. В настоящей работе предпринимается попытка выяснения механизмов действия УФ-лучей на структуру технически весьма ценного полимера полихлоропрена (ПХ) и роли 2,4,6-три-трет-бутил-фенола (П-23) в качестве стабилизатора, т. е. вещества, повышающего устойчивость ПХ к облучению.

М е т о д и к а

Изучаемые образцы ПХ получены эмульсионной полимеризацией при 40°C, с использованием мономера (конверсией) на 65 и 95% (инициатор—персульфат калия, регулятор—третичный додецил меркаптан, эмульгатор—алкилсульфат натрия Е-30). Чистота мономера контролировалась хроматографически. Образцы изготовлялись в виде пленок с толщиной около 50 мк.

Облучение проводилось в специальной установке. Источником света служила лампа ПРК-4 с максимальной энергией излучения в области 3200—5770 Å. Мощность излучения на 1 см² составляла 1,3 вт. Средний молекулярный вес ПХ определялся по характеристической вязкости раствора в бензоле.

$$(\eta) = 1,6 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,70}.$$

Разветвленность макромолекул ПХ (g) и число узлов ветвлений на макромолекулу (m) рассчитывались на основе соотношений, предложенных Зиммом и Киббом [1]. Методом светорассеяния (нефелометри-

ческое титрование) определялось молекулярновесовое распределение (МВР) при различных дозах облучения.

Инфракрасные (ИК) спектры поглощения снимались на спектрофотометре Хильгер Н-800 в области $500-4000\text{ см}^{-1}$. Эта область содержит в себе информацию о степени кристалличности, конформациях мономерных единиц макромолекулы относительно единичных связей $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, наличия карбонильных, карбоксильных и CCl групп. Степень кристалличности ПХ определяется по методике, предложенной одним из авторов совместно с В. Н. Никитиным [2].

Эксперимент и обсуждение результатов

Методом ИК спектров поглощения исследовались зависимости от времени УФ-облучения интенсивностей полос, соответствующих различным поворотным изомерам, карбонильным, карбоксильным и CCl группам. Для однозначности интерпретации полученных экспериментальных результатов изучалась также зависимость степени разветвленности, растворимости, числа узлов, МВР, средних молекулярных весов макромолекул и их ветвлений от дозы УФ-облучения. Все измерения проводились для образцов с конверсией в 65 и 95% в присутствии и отсутствии стабилизатора. Экспериментальные результаты приведены в таблице и на рисунках.

Таблица

Молекулярные характеристики растворимой фракции ПХ

Длительность облучения	Растворимость, в %		М · 10 ³		m	
	65	95	65	95	65	95
конверсия						
До облучения	100	100	245	296	6	10
2 мин облуч.	94,5	92,0	315	365	9	12
4 мин облуч.	77,3	77,9	250	292	12	18
5 мин облуч.	94,5	84,3	350	392	10	14
15 мин облуч.	97,0	86,7	318	365	10	14
25 мин облуч.	87,5	72,5	319	388	10	14

М — молекулярный вес растворимой фракции ПХ;

m — разветвленность.

Нетрудно убедиться (рис. 1, кривые 1, 2, 3, 6), что в ИК-спектрах поглощения (образцов без стабилизатора), начиная с первой минуты облучения, проявляются полосы 1720 и 1780 см^{-1} . Эти полосы характеризуют колебания карбонильной и карбоксильной групп. Интенсивности полос растут с увеличением длительности ультрафиолетового воздействия. Известно, что образование карбонильных и карбоксильных групп в макромолекулах облегчает разрывы по ближайшим, ослабленным их присутствием, $\text{C}-\text{C}$ связям [3]. Отметим также, что

в рассматриваемом диапазоне длин волн энергии поглощенных фотонов соизмеримы с прочностями С—С связей. Действительно, энергия С—С связи в этане [составляет 84,2 ккал/моль, что соответствует длине волны $\lambda = 3400 \text{ \AA}$ [4]. С другой стороны, рядом авторов убедительно показано, что карбонильные и карбоксильные группы появляются

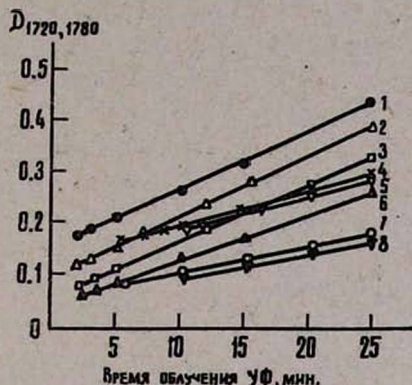


Рис. 1. Зависимость оптической плотности полос поглощения карбонильной и карбоксильной групп от длительности УФ-облучения. Кривая 1—6/с, 95% конверсии, D_{1720} , кривая 2—6/с, 65% конверсии, D_{1720} , кривая 3—6/с, 65% конверсии, D_{1780} , кривая 4—П-23, 95% конверсии, D_{1720} , кривая 5—П-23, 65% конверсии, D_{1720} , кривая 6—6/с, 95% конверсии, D_{1780} , кривая 7—П-23, 95% конверсии, D_{1780} , кривая 8—П-23, 65% конверсии, D_{1780} .

ся в ПХ и при термической обработке, причем процесс окисления сопровождается деструкцией макромолекул (термоокислительная деструкция) [5—8]. Поэтому мы с достаточным основанием можем полагать, что появление в ИК спектрах ПХ, подвергнутого УФ-облучению в кислородной среде, полос 1720 см^{-1} и 1780 см^{-1} , является свидетельством деструкции макромолекул (фотоокислительная деструкция).

Введение стабилизатора П-23 существенно изменяет картину, причем эффективность его действия оказывается зависимой от конверсии. Процесс фотоокисления появляется позже: у образцов с конверсией в 95% с пятой минуты облучения (рис. 1, кривые 4 и 7), а с конверсией в 65% с десятой (рис. 1, кривые 5 и 8). При этом процесс проходит менее интенсивно, чем у образцов без стабилизатора. Следовательно, добавление стабилизатора П-23 повышает устойчивость ПХ к деструктирующему воздействию ультрафиолета. Последнее, по-видимому, определяется тем, что молекулы стабилизатора, имея циклическую сопряженную структуру, обладают способностью рассеивать поглощенную энергию без ее длительной локализации на какой-либо связи, благодаря обобщенной π -электронной структуре. Однако это не означает, что сам стабилизатор не подвержен фотоокислению с последующей деструкцией. Поэтому с увеличением длительности облучения все большее число молекул стабилизатора выключается из игры и облегчается процесс деструкции полимера. Меньшая устойчивость об-

разцов с конверсией в 95% объясняется большими молекулярными весами и дефективностью структуры (увеличивается разветвленность и число узлов, особо подверженных действию УФ-лучей).

Одновременно наблюдается падение оптической плотности полосы 650 см^{-1} , характеризующей валентное колебание связи $\text{C}-\text{Cl}$. Уменьшение наблюдается с самого начала облучения и проходит особенно интенсивно в первые три минуты. Следовательно, воздействие ультрафиолетом сопровождается отщеплением аллильных атомов хлора, приводящим к образованию пространственных трехмерных структур при насыщении свободных валентностей — макромолекулы сшиваются.

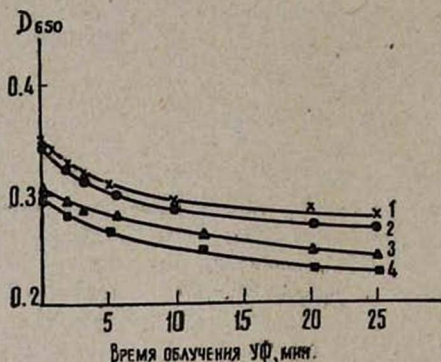


Рис. 2. Изменение оптической плотности полосы 650 см^{-1} в зависимости от времени облучения. 1—П-23, 95% конверсии, 2—б/с, 95% конверсии, 3—П-23, 65% конверсии, 4—б/с, 65% конверсии.

Таким образом, на основании исследования ИК-спектров поглощения мы приходим к заключению, что механизм действия УФ-облучения на ПХ сводится к конкурирующему действию фотоокислительной деструкции и структурирования. Действительно, совокупность экспериментальных результатов, полученных разными методами, суммированных в таблице и на рисунках 3 и 4, полностью согласуется с этим утверждением.

Структурирование ПХ, очевидно, должно сопровождаться уменьшением растворимости, что в самом деле наблюдается в первые пять минут облучения (см. таблицу). Однако нетрудно убедиться, что в зависимости от длительности облучения растворимость проходит через минимум, что свидетельствует о наличии конкурирующего процесса — процесса деструкции. Увеличение растворимости с дальнейшим увеличением длительности УФ воздействия определяется превалированием на данном этапе деструкции молекул. Естественно, что деструкции подвергаются и структурированные области (иначе не было бы увеличения растворимости), при этом возможны отщепления фрагментов, превосходящих в среднем размеры макромолекул. (Следует помнить, что оба процесса — структурирование и деструкция — проходят по закону случая). По мере накопления в системе крупноблочных фрагментов

должен наступить момент, когда снова начинает преобладать структурирование, т. е. растворимость снова должна падать, что в действительности наблюдается после 15 минутного облучения.

О наличии высокомолекулярных фрагментов свидетельствуют результаты по зависимости от времени облучения средних молекулярных весов, разветвленности и МВР растворимой фракции. Принципиальными в этом отношении являются результаты по определению МВР. На рисунках 3 и 4 приведены соответственно распределения для

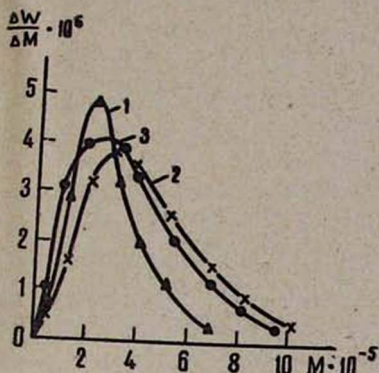


Рис. 3. Изменение молекулярно-вещного состава полихлоропрена с конверсией в 65% при УФ-облучении. 1—до облучения, 2—5 мин облуч., 3—15 мин облуч.

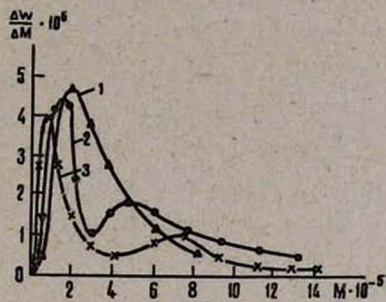


Рис. 4. Изменение молекулярно-вещного состава полихлоропрена с конверсией в 95% при УФ-облучении. 1—до облучения, 2—5 мин облуч., 3—15 мин облуч.

образцов с конверсией в 65—и 95%. Наблюдается на рис. 3 сдвиг максимума распределения с увеличением длительности облучения. Некоторый сдвиг можно объяснить случайными сшивками между отдельными молекулами с образованием высокомолекулярных растворимых агрегатов. Характерно, что в момент преобладания процесса сшивкообразования происходит сдвиг в сторону больших молекулярных весов (пятиминутное облучение). Преобладание же деструкции (15-минутное облучение) как бы восстанавливает местоположение максимума (кривые 2 и 3, рис. 3). Наблюдаемое уширение распределения, сводящееся к увеличению разброса по молекулярным весам — полидисперсности, вполне естественно, поскольку оба процесса носят случайный характер.

Особый интерес представляют МВР для образцов с конверсией в 95% (рис. 4). В распределениях облученных полимеров наблюдается два пика. (Сравни детально МВР до и после облучения). Некоторое распределение характеризуется одним максимумом. Облучение сопровождается как бы расщеплением этого пика: первый максимум реализуется при меньших молекулярных весах, второй — при значительно больших. Первый максимум — явно результат деструкции. Сужение пика возможно свидетельствует о зависимости процесса деструкции от молекулярного веса — молекулы дробятся до определенных размеров. Появление второго сильно размытого пика, по-видимому, результат

крупнофрагментной деструкции структурированных областей, а также образования высокомолекулярных растворимых агрегатов. Сдвиг второго пика в сторону высоких молекулярных весов с увеличением длительности облучения свидетельствует о преобладании первого эффекта. Размытость пика есть еще одно свидетельство того, что структурирование и деструкция идут по закону случая. Меньшие изменения в МВР образцов с конверсией в 65% определяются меньшими молекулярными весами, более высокой регулярностью и меньшей разветвленностью. Как мы видели, все эти факторы должны делать макромолекулы более устойчивыми к действию ультрафиолета.

В ы в о д ы

1. УФ-облучение в присутствии кислорода сопровождается, как фотоокислительной деструкцией макромолекул, так и образованием трехмерных сшитых структур. Деструкция и структурирование являются конкурирующими процессами, происходящими по закону случая.

2. Сложный молекулярный механизм действия УФ-облучения на ПХ возможно объяснить на основании совокупности экспериментальных результатов, исходя из соотношения между этими конкурирующими процессами.

3. Стабилизатор П-23 обладает способностью повышать устойчивость ПХ к УФ-воздействию. Высказано предположение, что эта особенность определяется циклической сопряженной структурой его молекул. Обобщенная π -электронная система способна рассеивать поглощенную энергию без ее длительной локализации на отдельной связи. Малая эффективность стабилизатора П-23 определяется, по-видимому, подверженностью его молекул фотоокислению с последующей деструкцией.

ВНИИПолимер

Поступила 24.VI.1969

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. B. H. Zimm, R. W. Kibb, J. Polymer. Sci, 37, 19 (1959).
2. К. А. Асланян, В. Н. Никитин, Изв. АН АрмССР, Физика, 4, 1, 417 (1969).
3. У. Уотерс, Химия свободных радикалов. Изд. ИЛ, М., 1948.
4. Г. Я. Гордон, Стабилизация синтетических полимеров, ГНТИХЛ, М. (1963).
5. J. Kossler, Swobb, J. Polymer. Sci, 9, 17 (1961).
6. J. Dvorak, B. Matyska, Collection Czechoslov. chem. Commun., 28, 2387 (1963).
7. И. Кесслер, В. Матыска, Я. Полачек, Труды международного макромолекулярного симпозиума, секция 1, М., 1960, стр. 328.
8. А. С. Кузьминский, Р. Я. Песчанская, ДАН СССР, 85, № 6, 1317 (1952).

ՊՈԼԿԼՈՐՍՆՈՒՇԱԿԱԳՈՒՅՆ ՃԱՌԱԳԱՅԹՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄՈԼԵԿՈՒԼՅԱՐ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՎՐԱ

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

Թթվածնի ներկայությամբ պոլիքլորոպրենի ուտրամանուշակագույն ճառագայթումը ուղեկցվում է ֆոտոօքսիդացման ապաստրովտուրացումով և ստրովտուրացումով: Երկու մրցող պրոցեսները տեղի են ունենում պատահականության օրենքով: 2,4,6-երեք-երրորդային-բուտիլֆենոլով ստաբիլիզացումը բացատրվում է π -էլեկտրոնային ընդհանրացրած սխեմայով, որը ընդունակ է ցրել կլանված էներգիան, առանց նրա տեական մեկուսացմանը առանձին կապերում:

ON MOLECULAR MECHANISMS OF EFFECT OF UV IRRADIATION ON THE STRUCTURE OF POLYCHLOROPRENE

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

UV irradiation of polychloroprene in the presence of oxygen is accompanied by photooxidative destruction and structurization. Both the competitive processes develop by the law of chance. The stabilizing effect of 2,4,6-tri-tert-butylphenolis is explained by a generalized π -electron system capable of dispersing the energy absorbed without its prolonged localization on an individual bond.