

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 66.085.3+678.762.2

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛЕ
 ПОЛИХЛОРОПРЕНА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ
 УФ ОБЛУЧЕНИЯ

Р. В. БАГДАСАРЯН и К. А. АСЛАНЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов

Поступило 22 X 1969

Предложен химический механизм превращений макромолекул полихлоропрена под воздействием УФ облучения. Исследована эффективность различных стабилизаторов, обсуждается механизм их действия.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылок 9.

Одной из основных задач современной полимерной химии является повышение качества и долговечности полимерных продуктов. В связи с этим становится очень актуальной проблема старения и стабилизации полимеров.

Исследованию механизма старения и стабилизации полихлоропрена посвящено мало работ. При старении полихлоропрена происходит выделение HCl, что усложняет молекулярный механизм структурирования, деструкции и фотоокисления—процессов, сопровождающих старение полимера. Рассмотрено термостарение хлоропреновых каучуков [1—4] и показано, что при старении полихлоропрена происходит дегидрохлорирование, скорость которого пропорциональна скорости абсорбции кислорода [2—4]. Отмечается падение кристалличности, образование слабых поперечных связей предположительно перекисного характера в начале процесса.

Как известно, из всех внешних воздействий (света, тепла и т. д.), приводящих полимер к старению, наиболее активным является действие УФ облучения. В данной работе поставлена задача исследовать химический механизм превращений молекул полихлоропрена под воздействием этого фактора. Обсуждается также механизм действия различных стабилизаторов.

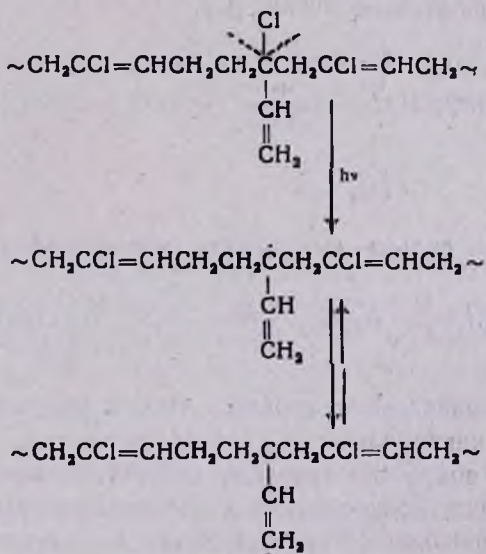
Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Исследуемые образцы полихлоропрена полимеризовались эмульсионным методом при 40°. В качестве инициатора использовался персульфат калия, регулятора— третичный додецилмеркаптан, эмульгатора— алкилоульфонат натрия (Е-30). Чистота исходного хлоропрена контро-

лировалась хроматографическим методом. Пробы выделялись при конверсиях в 65 и 95% без стабилизатора и стабилизированные 2,4,6-три-*трет*-бутилфенолом (II—23) производства СССР, 2,2-метиле**н**-*бис*-(4-метил-6-*трет*-бутилфенолом) (2246) производства ФРГ и N-фенил- β -нафтиламино**м** (неозон Д) производства СССР. Образцы для исследований изготовлялись в виде пленок, толщиной приблизительно в 50 мк.

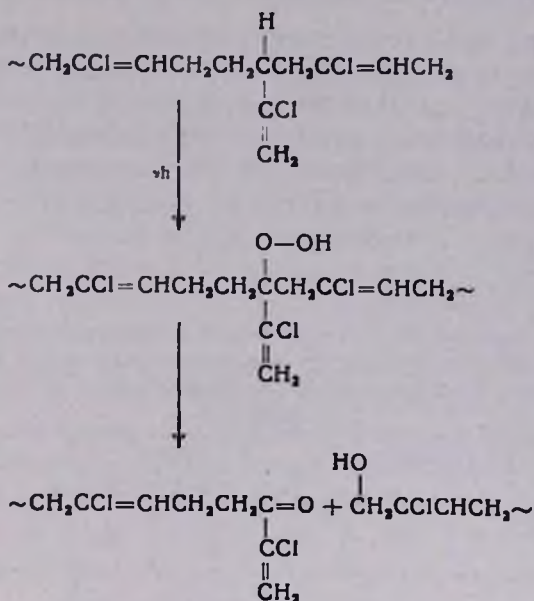
Световое старение проводилось в специальной установке. Источником света служила лампа ПРК-4 с максимальной энергией излучения в области 5770—32000 Å. Мощность излучения на 1 см² образца составляла 1,3 вт. По характеристической вязкости раствора полихлоропрена в бензоле определялся средний молекулярный вес: $[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,70}$. Разветвленность (g) и число узлов ветвлений на макромолекулу (m) рассчитывались на основе соотношений, приведенных в работе [5]. ИК спектры поглощения снимались на спектрофотометре Хильгер Н-800 в области 500—4000 см⁻¹. Степень кристалличности определялась по методике, описанной в работе [6].

Оптическая плотность полосы 650 см⁻¹, характеризующая колебания ССl групп, падает в первые пять минут облучения, затем остается неизменной. Можно полагать, что в это время происходит отщепление аллильного хлора. Дегидрохлорирование протекает до начала фотоокислительной реакции и приводит к структурированию, наблюдается рост разветвленности и уменьшение растворимости (табл.). Можно предположить следующий механизм протекания этого процесса:

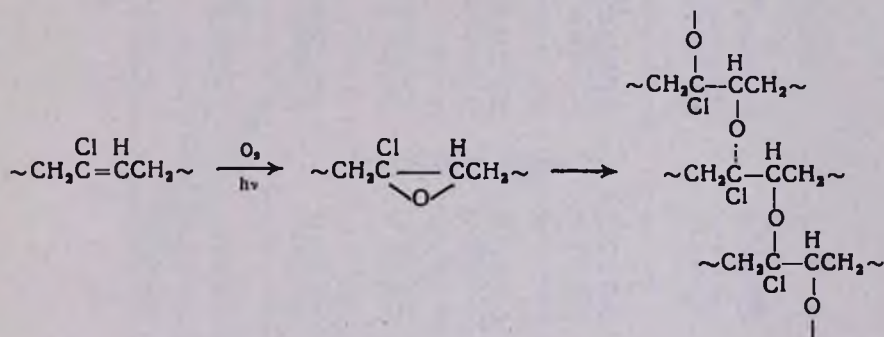


При отщеплении аллильного хлора получают свободные радикалы, рекомбинация которых приводит к образованию нерастворимого сшитого трехмерного полимера.

С первой же минуты облучения в образцах без стабилизатора (б/с) возникают полосы, характеризующие колебания карбонильной и карбок-



Дальнейшее сшивание осуществляется через атом кислорода:



На основании исследования ИК-спектров поглощения мы приходим к заключению, что механизм действия УФ облучения на полихлоропрен сводится к конкурирующему действию фотоокислительной деструкции и структурирования. Действительно, совокупность экспериментальных результатов, полученных разными методами, полностью согласуется с этим утверждением.

Структурирование полихлоропрена, очевидно, должно сопровождаться уменьшением растворимости, что в действительности наблюдается в первые пять минут облучения (табл.). Однако нетрудно убедиться, что в зависимости от длительности облучения растворимость проходит через минимум, что свидетельствует о наличии конкурирующего 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 возможно отщепление 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.

Таблица

Молекулярные характеристики растворимой фракции полихлоропрена при УФ облучении с конверсией в 65 и 95% без стабилизатора, со стабилизатором П-23, 2236 и неозоном D

Растворимость, %		$M \cdot 10^{-3}$		η		
время облучения	% конверсии					
	65	95	65	95	65	95

без стабилизатора

до стар.	100	100	248	332	6	10
2' УФ	91,4	88,5	338	397	10	18
4' УФ	73,4	70,6	268	356	14	25
5' УФ	92,3	91,9	368	426	10	18
15' УФ	85,4	70,5	337	373	11	17
25' УФ	80,6	56,2	342	286	10	7

стабилизатор П-23

2' УФ	94,5	92,0	315	365	9	12
4' УФ	77,3	77,9	250	292	12	18
5' УФ	94,5	84,3	350	392	10	14
15' УФ	97,0	86,7	318	365	10	14
25' УФ	87,5	72,5	318	388	10	14

стабилизатор 2246

2' УФ	96,4	94,5	319	340	6	10
4' УФ	88,5	80,5	288	301	8	12
5' УФ	87,1	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

стабилизатор неозон D

2' УФ	95,5	93,0	320	358	8	10
4' УФ	85,5	87,5	275	300	9	13
5' УФ	85,0	86,5	326	347	9	14
15' УФ	90,5	90,0	328	352	9	14
25' УФ	85,5	78,0	315	375	10	10

О наличии высокомолекулярных фрагментов свидетельствуют данные по зависимости от времени облучения средних молекулярных весов и разветвленности. В то же время мы наблюдаем резкое падение степени кристалличности от первоначального значения 16, до 8,5% в первый

же период облучения (3 минуты). Кристалличность падает до начала фотоокислительной деструкции и, следовательно, можно полагать, что причиной этого являются новообразованные сшивки, приводящие к возникновению напряжения в цепи по месту сшивания. Последнее нарушает транс-конформацию цепи, в которой упаковываются молекулы полихлоропрена в кристаллических областях. Сшивки также нарушают регулярность вдоль полимерной молекулы.

Введение стабилизатора П-23 меняет картину фотоокисления. Процесс фотоокисления появляется позже: у образцов с конверсией в 95% — с пятой минуты облучения (рис. 1 и 2, кр. 3), с конверсией в 65% — с десятой (рис. 1 и 2, кр. 4). При этом процесс проходит менее интенсивно, чем у образцов без стабилизатора. Следовательно, добавление стабилизатора П-23 повышает устойчивость полихлоропрена к деструктирующему воздействию ультрафиолета.

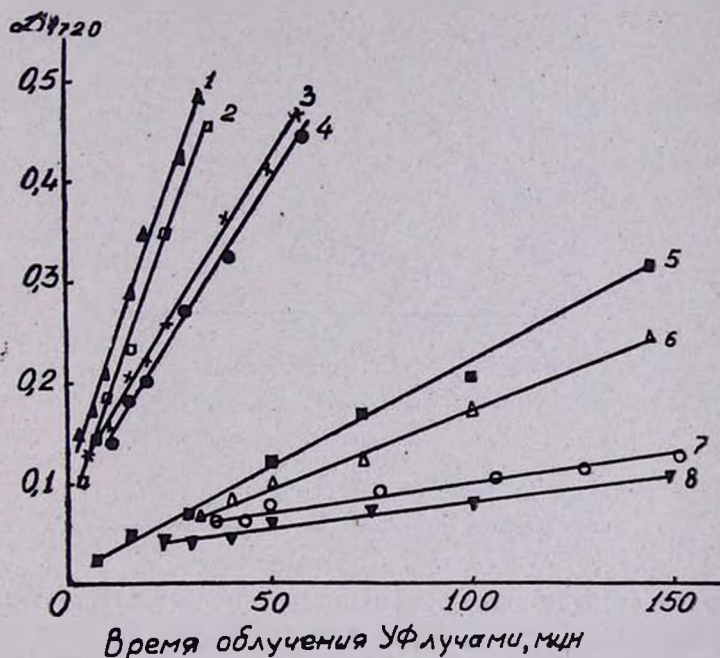


Рис. 1. Кинетические кривые окисления (полоса 1720 см^{-1}) полихлоропрена при УФ облучении: 1—6/с, 95% конверсии; 2—6/с, 65%; 3—П-23, 95%; 4—П-23, 65%; 5—неозон D, 95%; 6—неозон D, 65%; 7—2246, 95%; 8—2246, 65% конверсии.

Следует отметить, что эффективность стабилизатора также существенно зависит от разветвленности (конверсии) макромолекул, что особенно наглядно проявляется при стабилизации неозоном Д и 2246. Образование карбонильных групп для полихлоропрена (стабилизированного неозоном Д) с конверсией в 65% наблюдается только с 30-ой минуты облучения, а в случае конверсии в 95% — с 6-ой минуты (рис. 1, кр.

5,6). Образование карбонильных групп для полихлоропрена, стабилизированного 2246, с конверсией в 65% наблюдается только с 40-ой минуты облучения, а в случае конверсии в 95% — с 20-ой минуты. При этом оптическая плотность полосы 1720 см^{-1} , соответствующей карбонильной группе, растет быстрее (рис. 1, кр. 7,8). Нужно отметить, что при использовании стабилизатора 2246 фотоокисление идет только с образованием карбонильных групп, карбоксильные группы не наблюдаются. По мере роста степени разветвленности макромолекул, стабилизатор становится менее эффективным. Можно полагать, что узлы ветвлений макромолекулы являются теми «слабыми» точками, которые особенно подвержены деструктирующему действию УФ облучения.

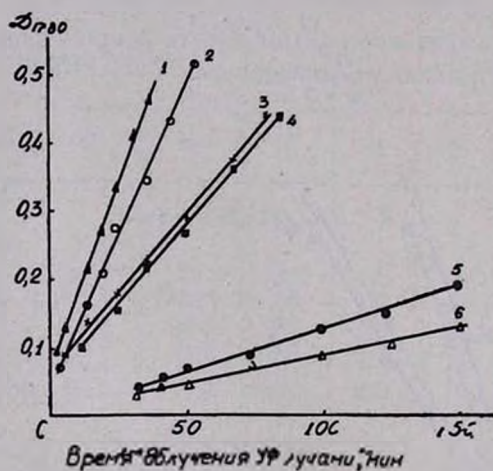


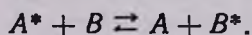
Рис. 2. Кинетические кривые окисления (полоса 1780 см^{-1}) полихлоропрена при УФ облучении: 1 — б/с, 95% конверсии; 2 — б/с, 65%; 3 — П-23, 95%; 4 — П-23, 65%; 5 — неозон D, 95%; 6 — неозон D, 65% конверсии.

Действие стабилизатора, очевидно, 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 теряет свое стабилизирующее действие и облегчается процесс деструкции и структурирования полимера.

Выше уже отмечалось, что рассмотренные стабилизаторы практически не влияют на процесс структурирования. Как известно, структурирование предопределяется разрушением связей $\text{C}-\text{Cl}$ с последующей сшивкой молекул при насыщении свободных валентностей. Связь $\text{C}-\text{Cl}$ менее прочна, чем $\text{C}-\text{C}$ в цепи главных валентностей; ее разрыв и при-

водит к деструкции молекул. Поэтому можно полагать, что за деструкцию ответственны фотоны с большой энергией, т. е. более жесткий компонент УФ-лучей. В самом деле только при предельных длинах волн используемого источника энергии фотонов становятся сопоставимыми с энергиями C—C связей ($\lambda = 3300 \text{ \AA}$, $h\nu = 90 \text{ ккал/моль}$). В то же время энергия C—Cl связей порядка 80 ккал/моль, соответствует длине волны 3550—3600 $\text{\AA}$ [8]. Следовательно, можно полагать, что используемые стабилизаторы прозрачны в области спектра, вызывающей структурирование, и эффективно поглощают фотоны, способные деструктировать молекулы. 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, следует использовать соединения, способные поглощать более длинноволновое излучение.

Несколько слов о фактах, способных объяснить большую эффективность действия стабилизатора 2246. Этот стабилизатор в отличие от П-23 состоит из ковалентно связанных эквиэнергетических сопряженных циклов (А и В), расстояние между которыми не превышает 2,5—3 $\text{\AA}$. Электронные орбиты сопряженных циклов должны заметно перекрываться. Следовательно, в такой системе возможна передача энергии (возбуждения) 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:



При облучении образцов полихлоропрена один из циклов стабилизатора 2246 может захватить фотон и перейти 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 что ее уже не хватит для возбуждения соседнего цикла. Процесс миграции в этом случае прекращается. Остаток энергии возбуждения может как излучаться в виде «безвредного» (в смысле деструкции) кванта света, так и рассеиваться в виде колебательной энергии. И тогда молекула стабилизатора вновь окажется в рабочем состоянии. Такой механизм способен объяснить и большую устойчивость и деструкцию самих молекул стабилизатора 2246.

**ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՊՈԼԻՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԻ ՄԵՋ
ՈՒՄ ՃԱՌԱԳԱՅԹԱՀԱՐՄԱՆ ՆԵՐԳԳՈՐԾՈՒԹՅԱՄԲ**

Ռ. Վ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ, Կ. Ա. ԱՍԼԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված են ուլտրամանուշակագույն ճառագայթման ազդեցության տակ պոլիքլորապրենի մոլեկուլի մեջ տեղի ունեցող փոխարկությունները և մերկապտանային կարգավորիչներով քլորապրենային կառուցվածքի ծերացման մեխանիզմը: Պարզված է, որ ուլտրամանիշակագույն ճառագայթման ազդեցությունը մրցակցում է կարերի առաջացման հրևույթի ֆոտոօքսիդային դեստրուկցիայի հետ, ընդ որում ծերացման առաջին շրջանում գերակշռում է կարերի առաջացման հրևույթը: Վերջինս ավելի բուռն է ընթանում այն փորձանմուշների մեջ, որոնք ստացված են պոլիմերացման բարձր կոնվերսիայի դեպքում, երբ ճյուղավորվածությունը մեծ է: Փորձարկված է Պ-23, նեզոն «Д» և 2246 ստաբիլիզատորների էֆեկտիվությունը: Ֆոտոծերացման ընդիմանալու ավելի էֆեկտիվ արդյունք է ցույց տալիս 2246 ստաբիլիզատորը: Պ-23 ստաբիլիզատորը ֆոտոծերացմանը դիմադրելու համար պիտանի չէ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Kössler, L. Švob, J. Polymer. Sci., 54, 17 (1961); J. Dvořák, B. Matyska, Coll., 28, 2387 (1963).
3. И. Кёсслер, В. Матыска, Я. Полачек, Тр. междунар. симпозиума по макромолекул. химии, секция 1, Москва, 1960, стр. 328.
4. А. С. Кузьминский, Р. Я. Песчанская, ДАН СССР, 85, 1317, 1952.
5. R. H. Zimm, R. W. Kibb, J. Polymer. Sci., 37, 19 (1959).
6. К. А. Асланян, В. Н. Никитин, Изв. АН Арм. ССР, Физика, 4, 1, 40, 1969.
7. У. Уотерс, Химия свободных радикалов, Изд. ИЛ, Москва, 1948.
8. Г. Я. Гордон, Стабилизация синтетических полимеров, ГНТИХЛ, Москва, 1963.
9. Р. М. Асеева, Ю. Г. Асегв, А. А. Берлин, В. И. Касаточкин, ЖСХ, 6, 47, 1965.