ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՀ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

XLIX 1969 2

УДК 539.199

ФИЗИКА

К. А. Асланян, Р. В. Багдасарян, Е. А. Кафаларова

Механизм старения хлоропреновых каучуков под воздействием ультрафиолетового облучения

(Представлено чл.-корр. АН Армянской ССР Г. М. Авакьянцем 4/IV 1969)

Синтетические полимеры чрезвычайно чувствительны к действию ультрафиолетовых (УФ) лучей. Облучение УФ лучами обычно сопровождается, с одной стороны, фотодеструкцией полимерных цепей, а с другой, их структурированием, т. е. образованием сшивок между цепями. В присутствии кислорода воздуха происходит также фотоокислительная деструкция. Естественно, что повышение устойчивости полимеров к действию УФ лучей имеет принципиальное техническое значение.

Настоящая работа посвящена изучению влияния ультрафиолетового облучения на структуру хлоропреновых каучуков.

Полимеризация хлоропрена проводилась эмульсионным методом при 40°С в атмосфере воздуха. При конверсиях 65 и 95% выделялись пробы без стабилизатора (б/с). Образцы для исследований изготовлялись в виде пленок толщиной приблизительно 50 *мк*.

Световое старение проводилось в специальной установке, источником света в которой служила ртутно-кварцевая лампа ПРК—4, с максимумом энергии излучения в области 5770—3126 Å. На образец падал световой поток мощностью 1,3 *вт* на 1 *см*^{2}.

Инфракрасные спектры поглощения снимались на спектрофотометре Хильгер Н—800. Кристалличность образцов определялась по методике, описанной в работе (1).

Средние молекулярные веса определялись по характеристической вязкости растворов полихлоропрена в бензоле (2).

Разветвленность и число узлов ветвлений (m) оценивались по соотношению, приведенному в работе (4).

Основные экспериментальные результаты приведены на рис. 1, 2 и в табл. 1.

В течение первых пяти минут облучения наблюдается кооперативное уменьшение кристалличности полихлоропрена (рис. 1). Дальнейшее

облучение практически не сказывается на степени кристалличности. Одновременно наблюдается в том же интервале перераспределение гош и транс изомеров относительно связи $—CH_2—CH_2—$. Оба наблюдаемых результата находятся в полном соответствии друг с другом. Действи-

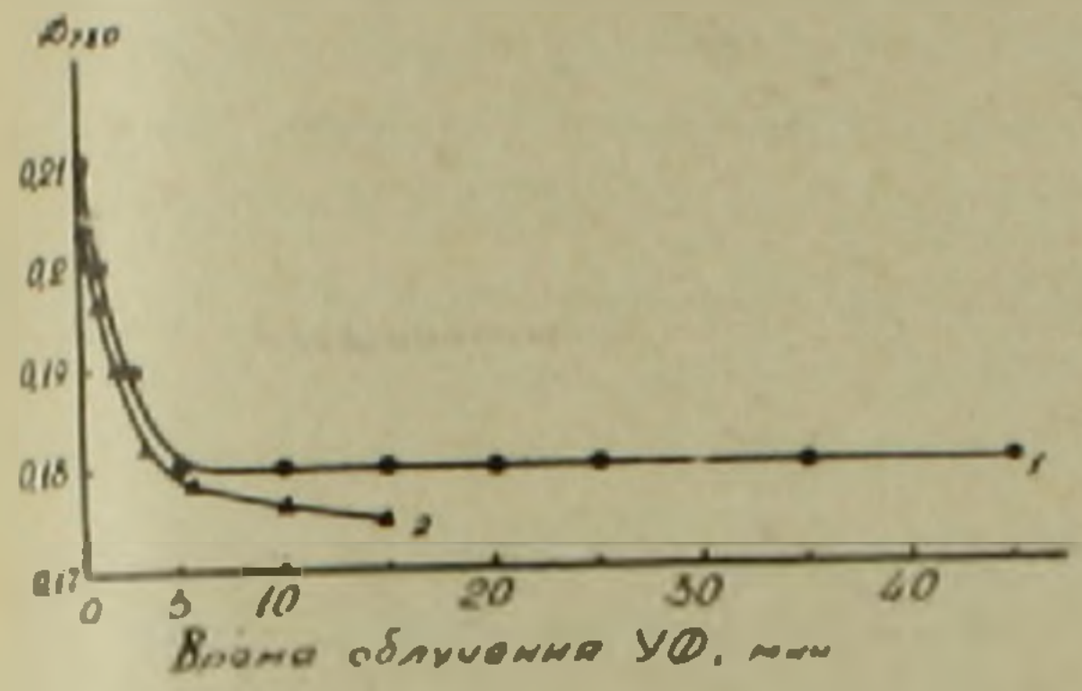

Рис. 1. Изменение степени кристалличности со временем облучения УФ лучами.
1 — б/с, 65% конверсии;
2 — б/с, 95% .

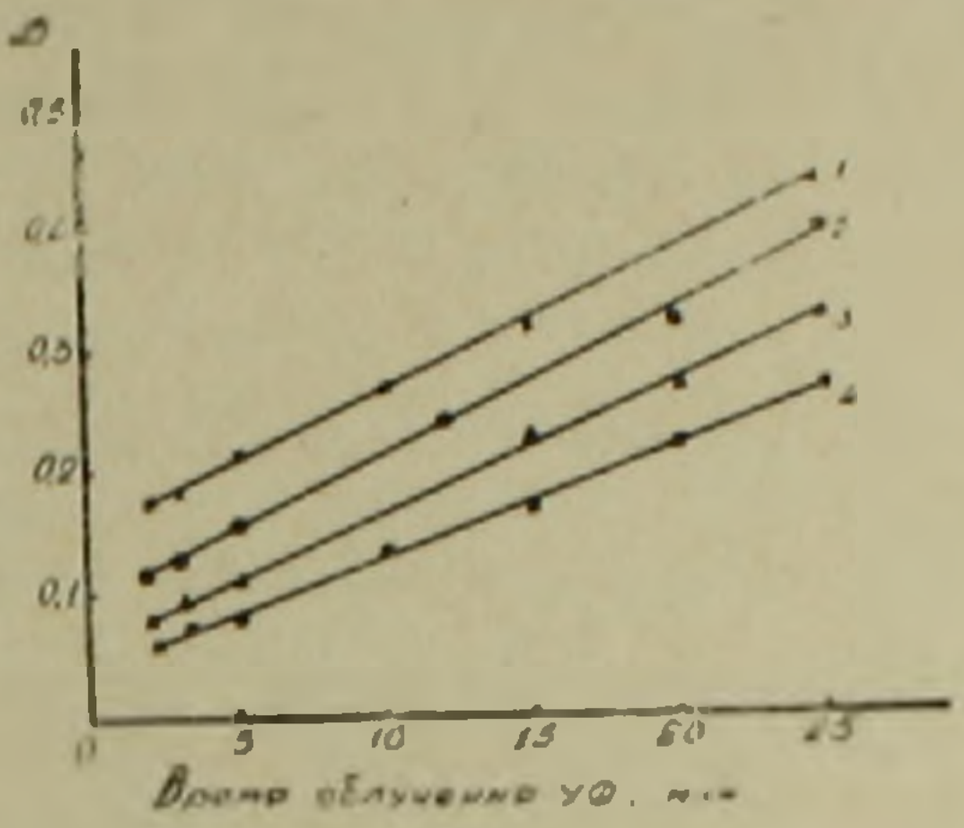

Рис 2. Кинетические кривые окисления полихлоропрена при облучении УФ лучами
1 — б/с, 95% конверсии D_{1720};
2 — б/с, 65% . D_{1720};
3 — б/с, 95% . D_{1780};
4 — б/с, 65% . D_{1780}

Таблица 1

Молекулярные характеристики растворимой фракции полихлоропрена при облучении образцов с конверсией в 65 и 95% без стабилизатора

Облучение	Растворимость, %		$M \cdot 10^3$		m	
	65	95	65	95	65	95
До старения	100	100	248	332	8	14
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	343	286	10	7

тельно, согласно Бунну ([3]) макромолекулы полихлоропрена упаковываются в виде транс-цепей. Поэтому уменьшение кристалличности должно сопровождаться увеличением гош изомеров. Показательно, что процесс перераспределения происходит в том же интервале. Отличие в поведении образцов с конверсией в 95 и 65% вполне объяснимо. В первом случае разветвленность макромолекулы и длина ветвей больше. Как известно, ветвления являются источниками дефектов в кристаллической структуре, и они тем значительнее, чем больше длина ветвей. Поэтому в рассмотренном случае, хотя степень кристалличности и больше, но выше и дефектность кристаллов и отсюда — меньшая устойчивость к внешним воздействиям.

Нужно обратить внимание на то, что интенсивность полосы 650 $см^{-1}$, относящаяся к валентному колебанию CCl, убывает с само-

го начала облучения. Это значит, что идет отщепление аллильного хлора и создаются предпосылки для свободно-радикальных реакций связывания макрорадикалов с образованием трехмерных структур. Такое структурирование должно сопровождаться понижением растворимости, что и наблюдается в начале эксперимента. Но наблюдаемый эффект невелик, что позволяет предположить наличие конкурирующего механизма. Как видно из рис. 2, карбонильные и карбоксильные группы, характерные для фотоокислительной деструкции, возникают не сразу и рост полос 1720 и 1780 $см^{-1}$ обратно пропорционален ходу растворимости. Поскольку фотоокислительная деструкция протекает по закону случая, то естественно, что она будет протекать интенсивнее в образцах более высокой конверсии, будучи функцией от молекулярного веса и разветвленности. Но даже не учитывая конкурирующий фактор фотоокислительной деструкции, можно утверждать, что частота сшивок невелика. Как видно из сравнения экспериментальных данных, у полимера с конверсией в 65% сшивкообразование идет с самого начала облучения, растворимость же уменьшается ничтожно еще до появления фотоокислительной деструкции. А у полимера с конверсией в 95% деструкция протекает раньше и эффективнее, чем в первом случае, однако растворимость ниже.

Таким образом:

а) Фотоокислительная деструкция для образца с конверсией в 65% проявляется тогда, когда кристалличность достигает своего минимального значения. В то время как в этом же интервале идет особенно быстрое отщепление аллильного хлора, т. е. создаются условия для интенсифицирования сшивкообразования

б) Показано для полиэтилена ([4]), что кристаллические области окислению не подвергаются.

в) Плотная упаковка полимерных цепей в кристаллические структуры, без существенных пустот или перекрываний, накладывает определенные ограничения на их конформации. Гибкие цепи могут заполнить определенный объем без пустот и перекрываний в аморфной фазе, сохраняя произвольные неупорядоченные конформации. А в кристаллической фазе цепи имеют только одну возможность для плотной упаковки—принять регулярную конформацию. Поэтому можно думать, что процесс фотоокислительной деструкции сопровождаемый появлением карбонильных, а тем более карбоксильных групп в кристаллических областях должен быть значительно затруднен по сравнению с аморфными, так как будет приводить к существенным пространственным перекрываниям и к резкому возрастанию энергии системы.

Основываясь на этих соображениях, мы предполагаем, что ответственными за уменьшение кристалличности являются сшивки, а не фотоокислительная деструкция.

Рассмотрим влияние УФ облучения на молекулярные характеристики полимера (растворимость, разветвленность, молекулярный вес).

В начальный период облучения т. е. от одной минуты до четырех.

наблюдаем монотонное убывание растворимости и рост разветвленности обоих образцов. Вместе с тем молекулярные веса проходят через максимум. Очевидно, что случайные единичные сшивки между молекулами не будут существенно влиять на их способность к растворению. Но процесс такой рекомбинации макрорадикалов должен сопровождаться увеличением молекулярного веса и разветвленности. Поскольку процесс сшивкообразования проходит по закону случая, способность к структурированию зависит от величины молекулярного веса и степени разветвленности, чему подтверждением может служить то обстоятельство, что значение растворимости для образца с конверсией в 95% всегда ниже. С другой стороны в этом интервале начинает действовать конкурирующий механизм фотоокислительной деструкции, но на этом этапе сшивкообразование остается превалирующим.

Фотоокислительная деструкция, подчиняясь также закону случая, больше задевает большие молекулы. Уменьшение молекулярного веса растворимой фракции с увеличением длительности облучения обязано, с одной стороны, фотоокислительной деструкции, с другой, нужно учесть, что трехмерные структурообразования выпадают уже в осадок.

Действие УФ облучения сводится к конкурирующему действию сшивкообразования и фотоокислительной деструкции.

Уменьшение степени кристалличности реализуется за счет сшивкообразования. Деструкция в данном случае практически не играет роли.

Структурированные участки, образованные из молекул с большим молекулярным весом и разветвленностью растут быстрее, так как обладают большой способностью рекомбинации со свободными молекулами, что особенно сказывается при длительном облучении.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
институт полимерных продуктов (ВНИИПОЛИМЕР)

Կ. Ա. ԱՍԼԱՆՅԱՆ, Ռ. Վ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ, Ն. Ա. ԿԱՖՏԱՐՈՎԱ

Ֆլորոպրենային կաուչուկների ծերացման մեխանիզմը ուլտրամանիշակագույն ճառագայթների ազդեցության տակ

Ուսումնասիրված է մերկապտանային կարգավորիչներով ստացված ֆլորոպրենային կաուչուկների ծերացման մեխանիզմը ուլտրամանիշակագույն ճառագայթների ազդեցության դեպքում։ Ցույց է տրված, որ ուլտրամանիշակագույն ճառագայթների ազդեցությունը բերում է տարածական ստրուկտուրայի և ֆոտոօքսիդային ապաստրուկտուրացման, ընդ որում ծերացման առաջին շրջանում գերակշռում է տարածական ստրուկտուրայի առաջացմանը։ Ստրուկտուրացումը ինտենսիվ կերպով բնթանում է մեծ մոլեկուլյար կշիռներով և ճյուղավորված մոլեկուլներում։

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *К. А. Асланян, В. П. Никитин*, «Известия АН АрмССР», серия Физика, т. 4, № 1, 40 (1969). [2] *А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян*, Арм. хим. журн., т. 19, № 4, 245 (1966). [3] *К. В. Бунн*, Химия больших молекул, сб. 2, Н.Л., М., стр. 137, 1948. [4] *J. Kauttian*, J. Polymer. Sci, 24, 499 (1957).