

УДК 621.384.4:541.64

**О ВЛИЯНИИ ОБЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМИ ЛУЧАМИ
НА СТРУКТУРУ ХЛОРОПРЕНОВЫХ КАУЧУКОВ**

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

Синтетические полимеры чрезвычайно чувствительны к действию ультрафиолетовых лучей (УФ). Облучение УФ обычно сопровождается фотодеструкцией полимерных цепей и их структурированием, т. е. образованием спивок между цепями. В присутствии кислорода происходит фотоокислительная деструкция [1, 2].

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

Экспериментальная часть

Полимеризацию хлоропрена проводили эмульсионным методом при 40° в атмосфере воздуха. Инициатором служил персульфат калия, регулятором — третичный додецилмеркаптан, эмульгатором — алкилсульфонат натрия (Е-30). При конверсиях в 65 и 95% выделяли пробы без стабилизатора, которые высушивали при температуре 50° и остаточном давлении 100 м.м. Образцы для исследований изготавливали в виде пленок толщиной приблизительно в 50 мк.

Световое старение проводили в специальной установке, источником света в которой служила ртутно-кварцевая лампа ПРК-4, с максимумом энергии излучения в области от 5700 до 3200 Å. На образец падал световой поток мощностью в 1,3 вт/см².

ИК-спектры поглощения снимали на спектрофотометре Хильгер Н-800. Кристалличность образцов определяли по «аморфной» полосе 1225 см⁻¹ и «кристаллической» — 780 см⁻¹.

**Молекулярные характеристики растворимой фракции
полихлорпрена при УФ-облучении образцов с конверсией
в 65 и 95%**

Время облуче- ния, мин.	Растворимость, %		M · 10 ³		m	
	65	95	65 %	95 %	65 %	95 %
0	100	100	248	332	8	14
2	91,4	88,5	338	397	10	18
4	73,4	70,6	268	356	14	25
5	92,3	91,9	368	426	10	18
15	85,4	70,5	337	373	11	17
25	80,6	56,2	342	286	10	7

Средние молекулярные веса определяли по характеристической вязкости растворов полихлорпрена в бензоле [3]:

$$[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} M^{0,70}$$

Кривые молекулярно-весового распределения (МВР) снимали методом нефелометрического титрования [4]. Разветвленность оценивали по соотношению, приведенному в работе [5]:

$$g^{3/2} = [\eta]_g / [\eta]_l = (\overline{R^2})_g^{3/2} / (\overline{R^2})_l^{3/2},$$

где индексы *g* и *l* относятся соответственно к разветвленной и линейной молекулам.
434

Число узлов разветвлений m рассчитывали, исходя из трифункциональной модели [5]:

$$g^H = \left[\left(1 + \frac{m}{7} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{4m}{\pi} \right]^{-\frac{1}{4}}.$$

Были исследованы зависимости от времени облучения УФ-лучами следующих величин: 1) интенсивность полос, характеризующих кристаллическое состояние полихлоропрена (780 см^{-1}), валентного колебания связи CCl (650 см^{-1}), *гомо*- и *транс*-кон-

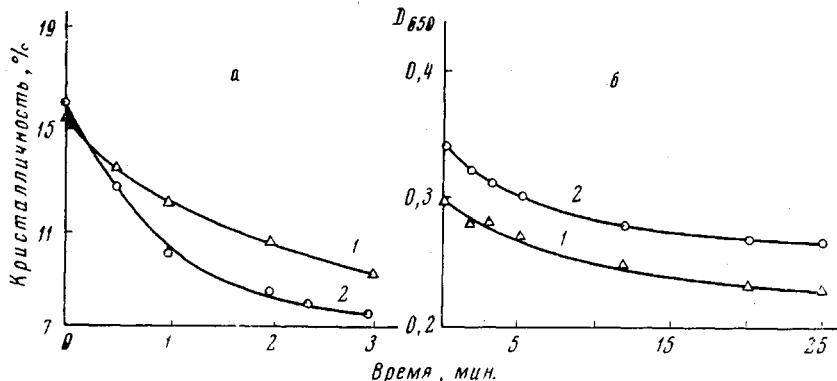


Рис. 1. Изменение степени кристалличности (а) и оптической плотности полосы 650 см^{-1} (б) при облучении: 1 — 65%; 2 — 95% конверсии

формаций относительно связи $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (1440 и 1450 см^{-1}), карбоксильных и карбонильных групп (1780 и 1720 см^{-1}); 2) растворимость полимера; 3) разветвленность растворимой фракции полимера; 4) средневязкостный молекулярный вес растворимой фракции полимера; 5) молекулярно-весовое распределение.

Основные экспериментальные результаты приведены на рис. 1–3 и в таблице.

Обсуждение результатов

Зависимость степени кристалличности образцов от времени облучения.

В течение первых пяти минут облучения наблюдается кооперативное уменьшение кристалличности полихлоропрена (рис. 1, а). Дальнейшее облучение практически не оказывает влияния на степень кристалличности. Одновременно наблюдается перераспределение *гомо*- и *транс*-изомеров относительно связи $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Оба наблюдаемых результата находятся в полном соответствии друг с другом. Действительно, согласно Бунну [6], макромолекулы полихлоропрена упаковываются в кристаллы в виде *транс*-цепей. Поэтому уменьшение кристалличности должно сопровождаться увеличением *гомо*-изомеров. Показательно, что процесс перераспределения происходит в том же интервале времен облучения. Отличия в поведении образцов с конверсией 95 и 65% вполне объяснимы. 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. Хотя степень кристалличности у образцов с конверсией в 95% больше, но выше и дефектность кристаллов; отсюда меньшая устойчивость к внешним воздействиям.

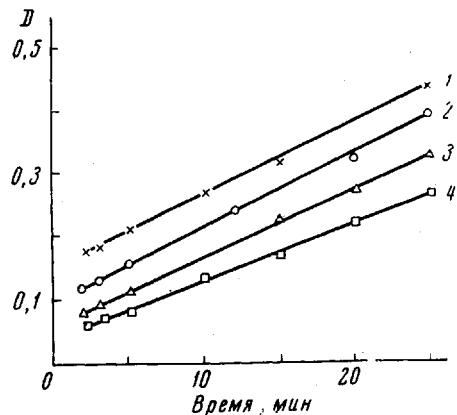


Рис. 2. Кинетические кривые окисления полихлоропрена при облучении: 1, 3 — 95%, 2, 4 — 65% конверсии; 1, 2 — D_{1720} , 3, 4 — D_{1780}

Нужно обратить внимание на то, что интенсивность полосы 650 см^{-1} , относящаяся к валентному колебанию CCl , убывает с самого начала облучения (рис. 1, б). Это значит, что идет отщепление аллильного атома хлора и создаются предпосылки для свободно-радикальных реакций связывания макрорадикалов с образованием трехмерных структур. Такое структурирование должно сопровождаться понижением растворимости, которое и наблюдается в начале облучения. Но наблюдаемый эффект невелик, что по-

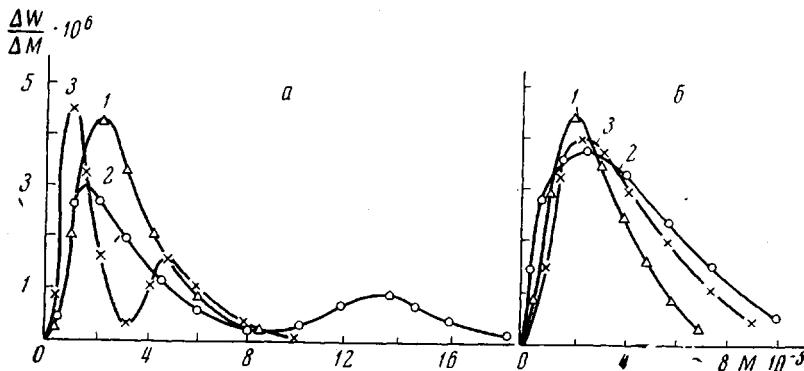


Рис. 3. Изменение молекулярно-весового распределения полихлоропрена с конверсией в 95% (а) и 65% (б). Время облучения: 1 — 0; 2 — 5; 3 — 15 мин.

зволяет сделать предположение о наличии конкурирующего механизма. Как видно из рис. 2, карбонильные и карбоксильные группы возникают не сразу, и рост интенсивности полос 1720 и 1780 см^{-1} обратно пропорционален растворимости. Поскольку фотоокислительная деструкция протекает по закону случая, естественно, что она будет протекать интенсивнее в образцах более высокой конверсии и является функцией молекулярного веса и разветвленности. Но даже учитывая конкурирующий фактор фотоокислительной деструкции, можно утверждать, что частота сшивок невелика. Как видно из экспериментальных данных, у полимера с конверсией в 65% образование сшивок идет с самого начала облучения, растворимость же до появления фотоокислительной деструкции уменьшается мало. У полимера с конверсией в 95% деструкция протекает раньше и эффективнее, чем в первом случае, однако растворимость ниже.

Таким образом, фотоокислительная деструкция образца с конверсией в 65% проявляется тогда, когда кристалличность достигает своего минимального значения. В это же время идет особенно быстрое отщепление аллильного хлора, т. е. создаются условия для интенсификации сшивкообразования.

Известно, что в полиэтилене кристаллические области окислению не подвергаются [7].

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

Влияние облучения на молекулярные характеристики полимера (растворимость, разветвленность, молекулярный вес, МВР). В начальной период облучения (1—4 мин.) наблюдается монотонное убывание растворимости и рост разветвленности обоих образцов, а молекулярные веса проходят через максимум. Очевидно, что случайные единичные сшивки между молекулами не будут существенно влиять на их способность к растворению. Но процесс рекомбинации макрорадикалов должен сопровождаться увеличением молекулярного веса и разветвленности. Поскольку образование сшивок проходит по закону случая, способность к структурированию зависит от величины молекулярного веса и степени разветвленности; подтвержде-

нием служит тот факт, 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 спивкообразование является преобладающим.

Фотоокислительная деструкция, подчиняясь также закону случая, больше затрагивает большие молекулы. Уменьшение молекулярного веса растворимой фракции с увеличением длительности облучения связано с фотоокислительной деструкцией; при этом нужно учесть, что трехмерное структурообразование приводит к выпадению продукта в осадок.

Как видно из кривых молекулярно-весового распределения (рис. 3), образец с конверсией в 95% имеет достаточно сложный механизм строения. В первые пять минут облучения максимум МВР уменьшается в интенсивности, несколько смещаясь в сторону меньших молекулярных весов; за счет этого возникает второй пик в области молекулярных весов от 400 000 до 600 000. Появление этого пика связано со структурированием. Дальнейшее облучение приводит к конкурирующему действию механизмов деструкции и структурирования. Спивки приводят к образованию максимума от 120 000 до 140 000, деструкция же смещает первый пик (рис. 3, а крия 3). Практическое отсутствие зависимости МВР от времени облучения для полимера с конверсией в 65% свидетельствует о равновесии между деструкцией и структурированием (рис. 3, б).

Выводы

1. Действие ультрафиолетового облучения обусловлено конкурирующими процессами спивкообразования и фотоокислительной деструкции.
2. Деструкция коррелирует с разветвленностью и в меньшей степени с молекулярным весом.
3. Оба конкурирующих процесса проходят по закону случая. Спивки образуются по всему объему, в то время как деструкция идет в основном в поверхностных слоях.
4. Уменьшение степени кристалличности происходит за счет образования спивок. Деструкция практически не играет роли.
5. Структурированные участки, образованные из молекул с большим молекулярным весом и разветвленностью, растут быстрее.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт полимерных продуктов

Поступила в редакцию
27 II 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев, Окисление каучуков и резин, Госхимиздат, 1957.
2. А. С. Кузьминский, Р. Я. Песчанская, Докл. АН СССР, 85, 1317, 1952.
3. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. химич., ж., 19, 245, 1966.
4. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Арм. химич. ж., 18, 333, 1965.
5. В. Н. Zimsh, R. W. Kibb, J. Polymer Sci., 37, 19, 1959.
6. К. В. Бунин, Химия больших молекул, сб. 2, Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 137.
7. L. Kavafian, J. Polymer Sci., 24, 499, 1957.

EFFECT OF ULTRAVIOLET IRRADIATION ON STRUCTURE OF CHLOROPRENE RUBBER

K. A. Aslanyan, R. V. Bagdasaryan, E. A. Kafadarova

Summary

Mechanism of aging of chloroprene rubbers regulated with mercaptanes at UV-irradiation has been studied. Action of irradiation is reduced to competition of crosslinking and photooxidative degradation, the former being predominant on the initial stage. Crosslinking causes decrease of crystallinity and proceeds more intensive for the higher molecular weight and branching.