

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОРАДИАЦИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ХЛОРОПРЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

Р. Г. АРШАКУНИ, Р. А. МКРТЧЯН, Г. А. ГАБРИЕЛЯН и В. А. ГОЛЬДИН

Институт физических исследований АН Армянской ССР

Ереванский химкомбинат им. С. М. Кирова

Поступило 29 III 1968

Показано, что при терморздиационном воздействии в атмосфере воздуха на полихлоропреновые каучуки СТС, КР, НТ, СТМ серной и меркаптановой модификации (в присутствии стабилизатора неозона „Д“) наблюдается резкое повышение растворимости при дозах от 0,9 до 1,8 *Мрад*, температуре 65—70°, вследствие де-струкции макромолекул полихлоропреновых каучуков по серным и углерод—угле-родным связям.

Установлено, что степень де-струкции, зависящая от разветвленности иссле-дуемых хлоропреновых каучуков, наименьшая для низкотемпературного наирита НТ.

Рис. 1, библи. ссылок 5.

Известно, что путем облучения можно добиться изменения свойств полимеров, модифицировать их [1]. В ряде случаев такая модификация используется в технологии.

В настоящей работе исследовалось влияние терморрадиационного воздействия на изменение некоторых свойств хлоропреновых (ХП) каучуков марок НТ, СТМ, СТС, КР.

Наириты СТС, КР и НТ — каучуки серной модификации; кроме того, КР со-держит небольшое количество меркаптана в качестве регулятора. Наирит СТМ мо-дифицирован только меркаптаном. Все типы наиритов стабилизированы 2% неозена „Д“.

В настоящей работе приводятся данные, относящиеся к термо-радиационному воздействию на хлоропреновые каучуки в атмосфере воздуха.

Облучение образцов проводилось на установке для радиационно-химических исследований К-120.000 [2] с источником гамма-излуче-ния Co^{60} . Испытывались образцы технической полихлоропреновой ленты.

Как известно, при нагревании происходит расплавление кристал-лических областей полимера, увеличивается его аморфизация [3]. Гамма-облучением предполагалось зафиксировать это состояние после охлаждения полимера. Кроме того, при терморрадиационной обработке требуется меньшее количество дозы облучения по сравнению с чисто радиационным облучением [1].

В ходе эксперимента образцы вначале нагревали до $65-70^{\circ}$, затем производили гамма-облучение при этой температуре, которая в процессе облучения поддерживалась постоянной.

Для одной серии образцов интегральная доза составила $=1,8 \text{ Мрад}$, время облучения 90 мин. Для второй серии $D=0,9 \text{ Мрад}$, время облучения—45 мин. Мощность дозы в обоих случаях $MD=1,2 \text{ Мрад/час}$.

Методом химической дозиметрии было установлено, что неравномерность облучения по диаметру образцов не превышала 1% (размеры образцов $11 \times 0,4 \text{ см}$).

Образцы после терморадикационной обработки исследовались на растворимость в хлороформе. На рисунке приводятся предварительные сравнительные данные по растворимости для необлученных и облученных образцов.

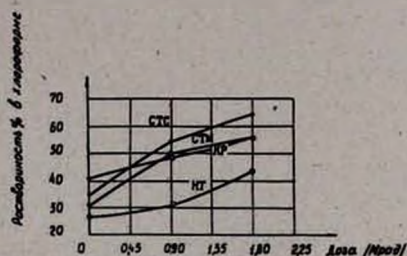


Рис. Зависимость растворимости наиритовых каучуков от дозы гамма-облучения.

Из приведенных данных следует, что растворимость всех образцов каучуков значительно повысилась после терморадикационной обработки. Увеличение растворимости свидетельствует об имевшей место деструкции макромолекул хлоропrenoвых каучуков.

Деструкция может идти по серным связям в каучуках серной модификации, а также по углерод—углеродным связям для каучуков меркаптановой модификации марки СТСМ.

Из рисунка также следует, что характер кривой изменения растворимости в зависимости от дозы для наирита КР, содержащего некоторое количество меркаптана (наряду с серой), соответствует кривой растворимости наирита СТСМ меркаптановой модификации при дозах от 0,9 до 1,8 Мрад , несмотря на значительное различие в растворимости этих образцов в отсутствии облучения.

Известно, что при облучении полимеров наблюдается зависимость степени деструкции от разветвленности полимеров, поскольку боковые цепи особенно чувствительны к облучению [3]. Действительно, из кривых растворимости видно, что из каучуков серной модификации СТС и НТ наибольшей деструкции подвергся наирит СТС, получаемый при более высокой температуре (и, следовательно, более разветвленный) по сравнению с низкотемпературным высококристаллическим наиритом НТ. (По данным ЦЗЛ Ереванского хим. комбината, СК хлоропrenoвые каучуки по степени уменьшения кристалличности располагаются в ряду $НТ > СТСМ > СТС > КР$). Из этого следует, что для увеличения растворимости высококристаллических хлоропrenoвых каучуков требуется большая доза гамма-облучения, чем для низкокристиаллических (разветвленных). Очевидно, это даст возможность сближения растворимости различных типов ХП каучуков,

что может иметь технологическое значение при изготовлении резин.

Обычно, винильные полимеры, которые содержат одну боковую цепочку (например, $-\text{CH}_2-\text{CR}_1\text{H}-$, где $-\text{R}_1$ атом Cl, F рассматривается как боковая цепь), согласно правилу Миллера [4], сшиваются при облучении. Однако, созданием соответствующих физико-химических условий (температуры, добавок, дозы и пр.) можно повлиять на протекание радиационно-химических процессов в полимерах [3], превращая обычно сшиваемый полимер в деструктируемый. Экспериментально доказано, что полихлоропрен сшивается при облучении как в отсутствии кислорода [4], так и в атмосфере воздуха [5] (при $+20^\circ$, дозах $D=3$ Мрад в присутствии стабилизатора неозона „Д“).

Интересно, что в нашем случае вследствие регулирующего влияния добавок, содержащихся в хлоропреновых каучуках серной и меркаптановой модификации, и одновременного терморadiационного воздействия в атмосфере воздуха поведение ПХП было изменено от сшиваемого полимера до деструктируемого.

В процессе облучения имеет место также некоторая аморфизация кристаллических областей полимера [3], которая, вероятно, наряду с деструкцией будет способствовать увеличению растворимости ПХП каучуков.

ՋԵՐՄԱՃԱՌԱԳԱՅԹԱՅԻՆ ՆԵՐԳՈՐԾՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՔՆՈՐԱՊՐԵՆԱՅԻՆ ԿԱՌՆՁՈՒԿՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈՓՈԽՎԵԼՈՒ ՎՐԱ

Ռ. Գ. ԱՐՇԱԿՈՒՆԻ, Ռ. Ա. ՄԿՐՏՅԱՆ, Գ. Ա. ԳԱՐՐԻԵԼՅԱՆ և Վ. Ա. ԳՈԼԻԻՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ օդի մթնոլորտում գտնվող ծծմբալին և մերկապտանալին СТС, КТ, НТ, СТМ պոլիբրոպրենալին կաուչոկների (նեոզոն „Д“ ստաբիլիզատորի ներկալութլամբ) 0,9 մինչև 1,8 դոզաներով 65—70°-ում ջերմաճառագայթալին ներգործման ազդեցութլան տակ տեղի ունի լուծելիութլան ուժեղ մեծացում: Այդ հետևանք է կաուչոկների մակրոմոլեկուլների դաստրոկցիալի ծծմբալին և ածխածին—ածխածնալին կապերով:

Հաստատված է, որ դաստրոկցիալի աստիճանը կախված է հետազոտվող բրոպրենալին կաուչոկների ճյուղավորվածութլունից: Այն նվազագույն է ցածր ջարմաստիճանալին НТ-նաիրիտի համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Радиационная химия полимеров, Сб. Изд. „Наука“, Москва, 1966.
2. А. Х. Брегер, В. Б. Осипов, В. А. Гольдин, Атомная энергия, 8, 441 (1960).
3. А. Чарлсби, Ядерные излучения и полимеры, Изд. ИЛ, Москва, 1962.
4. А. А. Miller, E. J. Lanton, J. S. Balwit, J. Polymer. Sci., 14, 503 (1954).
5. В. С. Иванов, Вестник Ленинградского университета, Серия физики и химии, № 22, вып. 4, 1965 (1965).