

РАДИАЦИОННАЯ ВУЛКАНИЗАЦИЯ КАУЧУКА В ЛАТЕКСЕ

Д. М. Сандромирский, В. Л. Карпов, В. Г. Юркевич

Вулканизация каучука в массе под действием ионизирующего излучения является предметом многочисленных исследований [1], но только в работе Лебедева, Фермора, Минц и Захарченко [2] наряду с другими вопросами рассматривается радиационная вулканизация некоторых синтетических латексов (СКС-30А и СКН-40).

Как известно, недостатком радиационной вулканизации является необходимость облучения уже сформованных изделий большей частью значительной толщины. Это приводит к очень большой длительности процесса и неравномерности облучения. В случае латекса каучук можно облучать до формования изделий, в очень тонком слое, что должно привести к существенному ускорению структурирования полимера. Практическая возможность применения радиационной вулканизации каучука в латексе подтверждается английским патентом [3], который стал нам известен после начала настоящей работы. Согласно этому патенту, натуральный латекс, подвергнутый радиационной вулканизации, дает пленки с лучшими свойствами, чем вулканизованный с помощью серы.

Поскольку латекс представляет собой водную дисперсию, в которой содержится не больше 60—70% каучука (концентрация синтетических латексов гораздо меньше), можно думать, что значительная часть энергии радиации будет расходоваться непропорционально на радиолиз воды и т. п. С другой стороны, как известно, последний приводит к образованию большого количества различных реакционноспособных продуктов [4], могущих вызвать в полимере ряд реакций окисления, деструкции, структурирования и т. д. В зависимости от природы полимера это может привести к ускорению или замедлению вулканизующего действия радиации. По данным [2] для каучуков СКС-30А и СКН-40 вулканизация в латексе идет быстрее, чем в сухих пленках.

Хотя, согласно [3], натуральный латекс в процессе облучения не претерпевает никаких-либо изменений как коллоидная система (в [2] этому вопросу не уделено внимания), представлялось целесообразным более детально исследовать соответствующее влияние радиации.

Исходя из этих соображений, в настоящей работе исследовалось влияние ионизирующей радиации на натуральный и ряд синтетических латексов как на коллоидную систему, а также и на содержащийся в них полимер.

Для исследования были выбраны: концентрированный натуральный латекс Ревертекс В и синтетические: бутадиенстирольный, СКС-30-ШХП; бутадиенстирольный, содержащий около 3% метакриловой кислоты, СКС-30-1; бутадиеннитрильный, СКН-40 и полихлоропреновый, наирит Л-4. Состав и некоторые свойства исходных латексов приведены в табл. 1.

Таблица 1
Состав и свойства исходных латексов

Латекс	Содержание сухого вещества, %	Содержание полимера, %	pH	σ , дин/см	η , спусзы
Ревертекс	63,5	60,3	10,8	43,0	48,5
СКС-30-ШХП	26,5	23,5	9,8	55,4	3,5
СКС-30-1	20,5	15,8	9,7	39,2	2,3
Наирит Л-4	43,4	41,5	10,7	35,0	18,6
СКН-40	18,4	17,0	8,4	30,9	2,3

Радиационная обработка латексов проводилась в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова на источнике Co^{60} активностью 20000 кюри, при интенсивности 0,26 Mr/час. Образцы латексов и пленок облучались в ампулах из стекла пирекс емкостью 250 мл с притертой пробкой (среда — воздух). Облученные и исходные латексы и пленки хранились в этих же ампулах в обычных условиях.

Для выяснения влияния радиации на латексы, как на коллоидные системы, до и после облучения определяли вязкость (вискозиметром Гепплера), поверхностное натяжение (тензиометром Дю-Ни), дисперсность (кондуктометрическим титрованием по Марону [5] — для некоторых синтетических латексов и микроскопически — для натурального латекса), устойчивость по порогу коагуляции [6], рН, электрохимический потенциал — по скорости электрофореза (боковая жидкость — раствор KCl с pH и электропроводностью равными таковым латекса).

Действие радиации на полимер определяли по изменению следующих свойств пленок, полученных из латексов высушиванием при комнатной температуре на стекле: растворимости (натурализированный и бутадиенстирольный каучук — в *m*-ксилоле, бутадиеннитрильный — в ацетоне) и по максимуму набухания в тех же растворителях. Из результатов последнего определения по Флори [7] вычислялась степень попечного сшивания. Кроме того, определялись физико-механические свойства пленок до и после искусственного старения на воздухе при 70°.

Действие облучения на латексы, как на коллоидную систему. Уже первые опыты по облучению латексов показали, что их устойчивость при этом практически не меняется. Коагуляции не наблюдается даже при дозе облучения 300 *Mrad*. Из данных табл. 2 и 3 видно, что порог коа-

Таблица 2
Влияние облучения на порог коагуляции раствором хлористого кальция

Доза, <i>Mrad</i>	Латексы			
	СКС-30-ШХП	СКС-30-1	Наирит Л-4	Ревертекс
Порог коагуляции мг/мл				
0	0,44	0,55	11,0	0,02
20	0,44	0,55	11,0	0,02
50	0,44	0,55	—	0,02

гуляции и электрохимический потенциал при облучении практически не меняются.

Следует отметить, что облучение сильно влияет на характер получающегося коагулята; плотный до облучения, после радиационного воздействия на латекс он представляет собой рыхлые хлопья, не слипающиеся в сплошную массу.

Таблица 3
Влияние облучения на электрохимический потенциал латексов

Доза, <i>Mrad</i>	Латекс	
	СКС-30-ШХП	СКС-30-1
	Электрохимический потенциал, мв	
0	—79	—90
20	—	—74
50	—83	—74
150	—95	—

На рис. 1 показано изменение поверхностного натяжения латексов при облучении. Из этих данных видно, что радиация практически не оказывает заметного влияния на это свойство.

Несколько сильнее влияет облучение на pH латексов (рис. 2). Особенно заметно повышение pH у бутадиеннитрильного латекса, обусловленное, вероятно, выделением аммиака из азотсодержащего полимера. Уменьшение pH при облучении может быть также вызвано образованием продуктов кислотного характера в результате радиолиза воды. В случае полихлорпренового латекса имеет место и отщепление хлористого водорода.

Таблица 4
Влияние облучения на дисперсность латексов

Доза, <i>Mrad</i>	Латексы	
	СКС-30-ШХП	СКС-30-1
Дисперсность, А		
0	575	1190
50	—	1190
150	575	—

На рис. 3 показано изменение вязкости латексов при их облучении. Как видно из этих данных, значительное увеличение вязкости наблюдается в случае натурального и полихлоропренового латексов. Однако в случае ревертекса имеет место постепенное повышение вязкости уже при сравнительно небольших дозах радиации; при их увеличении латекс превращается в густую пасту, сохранившую, тем не менее, текуч-

сть. В случае наирита имеется определенное различие в поведении латексов при облучении.

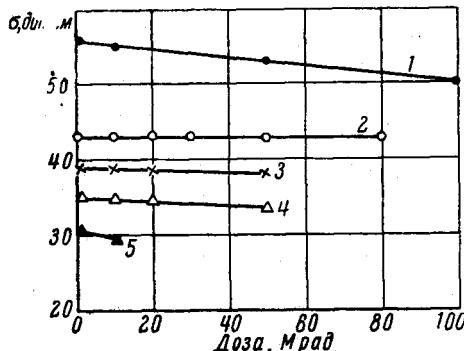


Рис. 1. Влияние облучения на поверхностное натяжение латексов:

1 — СКС-30-ШХП; 2 — ревертекс; 3 — СКС-30-1;
4 — наирит Л-4; 5 — СКН-40

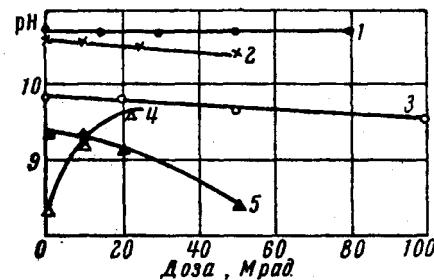


Рис. 2. Влияние облучения на pH латексов:

1 — ревертекс; 2 — наирит Л-4; 3 — СКС-30-ШХП; 4 — СКН-40; 5 — СКС-30-1

чность. В случае наирита вязкость при небольших дозах меняется незначительно, а после дозы 40 Мрад происходит желатинирование латекса с образованием сплошного геля. Микроскопическое исследование ревертекса показало, что при его облучении имеет место агрегация глобул, особенно заметная при больших дозах облучения (рис. 4).

На изменение вязкости весьма существенное влияние оказывает концентрация латекса. Вязкость ревертекса, разбавленного водой до концентрации 30%, не увеличивается даже после облучения дозой 300 Мрад; 30%-ный наирит не желатинируется при облучении дозой 50 Мрад. Можно думать, что отсутствие изменения вязкости при облучении остальных исследованных латексов объясняется главным образом их малой концентрацией. Во всяком случае определение по Марону дисперсности латексов СКС-30-ШХП и СКС-30-1 показало, что она не меняется даже при высоких дозах облучения (см. табл. 4).

Большие дозы облучения вызывают в ревертексе и наирите Л-4 какие-то процессы, обусловливающие дальнейший рост вязкости при хранении (см. кривые 1 и 2 на рис. 3). Облученный полихлоропреновый латекс при стоянии желатинирует.

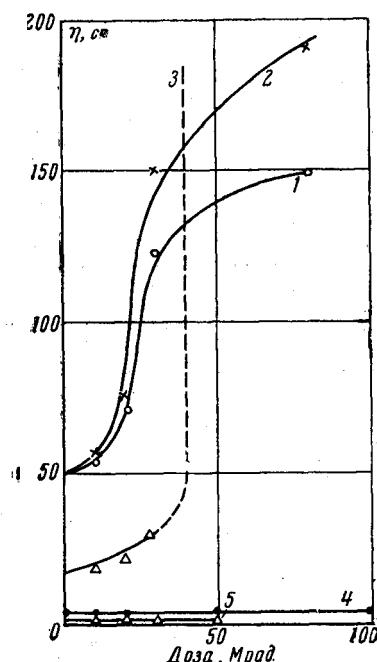


Рис. 3. Влияние облучения на вязкость латексов:

1 — ревертекс через 2 недели после облучения; 2 — то же, через 2 месяца после облучения; 3 — наирит Л-4;

4 — СКС-30-ШХП; 5 — СКС-30-1 и СКН-40

Действие облучения на полимер латекса. Все исследованные в настоящей работе каучуки относятся к полимерам, структурирующимся под действием радиации. Представляло поэтому интерес определить степень струк-

турирования, вызванного облучением в латексе, и сравнить со структурированием, достигаемым при облучении сухой пленки из того же каучука. Полученные результаты сведены в табл. 5*. Из этих данных видно, что структурирующее действие облучения на полимер выше в латексе, чем в сухой пленке. Это может быть вызвано дополнительным действием радиолиза воды. Для проверки такого предположения облучению подвергали пленки, полученные из ревертекса и набухшие в воде. При этом наблюдали увеличение эффективности облучения по сравнению с сухой пленкой, хотя эффективность облучения в латексе и не достигалась.

Таблица 5

Влияние облучения латекса на структурирование полимера

Облучаемый объект	Доза, Mrad	$-Q_{\max}$, %	Растворимость, %	Количество поперечных связей		
				в 1 мл. 10^{-10}	На 10 г	
					поглощенных латексом	поглощенных сухим веществом латекса
Ревертекс	10	720	5,0	1,84	3,2	5,3
	20	620	3,5	2,48	2,1	3,5
	30	590	0	2,74	1,6	2,6
	50	580	0	2,83	1,0	1,6
	80	440	0	5,1	1,1	1,8
Пленка из ревертекса	20	1820	33,0	0,34	0,3	—
	30	1920	24,5	0,32	0,2	—
То же, набухшая в воде	30	816	0	1,43	1,0	—
	40	695	0	1,94	0,8	—
СКС-30-ШХП, латекс	15	570	0	2,86	3,27	13,0
	20	430	0	5,1	5,4	17,6
	50	250	0	18,9	6,5	26,0
СКС-30-ШХП, пленка	50	500	0	3,68	1,3	—
СКС-30-1, латекс	10	1060	17,4	0,53	0,92	4,6
	22	520	8,9	1,48	1,2	5,8
	50	250	0	10,03	3,5	17,5
СКН-40, латекс	1	3000	68,0	0,57	9,8	30,0
	5	670	18,5	1,87	6,4	19,4
	10	280	1,5	12,7	21,9	66,2

Поскольку вулканизация каучуков имеет своей целью улучшить их физико-механические свойства, представляло интерес выяснить, как они будут меняться при облучении в латексе. Эти определения были проведены только на ревертексе и наирите Л-4, так как остальные синтетические латексы (по своему характеру непленкообразующие) при высушивании давали пленки неудовлетворительного качества, которые не позволяли получить надежные результаты при механических испытаниях. Приведенные в табл. 6 данные показывают, что в случае натурального каучука облучение в латексе приводит к заметному увеличению прочности (оптимум лежит при дозе 20 Mrad) при сохранении высокого относительного удлинения. Остаточное удлинение резко падает. Облучение полихлорпренового каучука в латексе вызывает значительное падение прочности и относительного удлинения полученных пленок. Это, по-видимому, объясняется тем, что исходный полимер в этом латексе уже обладает пространственной структурой и дальнейшее спшивание затрудняет ориентацию молекулярных цепей и приводит к уменьшению прочности.

* Для наирита Л-4 эти измерения не проводили, так как полимер в нем структурируется еще в процессе получения латекса.

Таблица 6

Влияние облучения латекса на физико-механические свойства

Латекс	Доза, <i>Мрад</i>	Сопротивление разрыву, кГ/см ²	Удлинение, %	
			относительное	остаточное
Ревертекс	0	25	950	75
	10	30	800	25
	20	90	850	5,5
	30	60	800	5,5
	50	60	650	4,0
	80	55	700	4,0
Наирит Л-4	0	71	900	10
	10	48	700	0
	25	21,5	500	0

Пленки из облученного ревертекса подвергали искусственному старению при 70°. Полученные результаты подтверждают данные других исследователей о высоком сопротивлении старению радиационных вулканизатов [3, 8].

Обсуждение результатов

Приведенные выше экспериментальные данные показывают, что ионизирующая радиация вызывает более быстрое структурирование каучуков в латексе, чем в сухом виде. Наиболее существенным отличием условий взаимодействия радиации в латексе является идущий при этом радиолиз воды и влияние образующихся при этом продуктов. Сравнение эффективности действия облучения на латекс и сухую пленку (табл. 5) показывает, что структурирование идет значительно интенсивнее в латексе. Даже набухание пленки в воде существенно ускоряет поперечное спшивание. Таким образом, при облучении латексов вода не только не замедляет вулканизации, поглощая часть энергии, но способствует более интенсивному ее воздействию. Механизм такого действия еще не вполне ясен. Возможно, что передача энергии полимеру осуществляется через образующиеся при радиолизе различные свободные радикалы (H^{\cdot} , OH^{\cdot} , HO_2^{\cdot} и др.), но не исключена возможность передачи энергии возбужденных молекул воды. Особенно важную роль будут играть процессы, идущие в гидратной оболочке глобул.

Из результатов, приведенных в табл. 5, следует, что в случае натурального латекса выход спивки уменьшается с возрастанием дозы. В синтетических латексах наблюдается обратное явление.

Можно думать, что это обусловлено окислительной деструкцией полимерных молекул в процессе облучения. При небольших дозах деструкция молекул натурального каучука замедлена вследствие наличия природных стабилизаторов; по мере их расходования в процессе облучения деструкция усиливается, что и приводит к снижению выхода спивки.

При дозах облучения выше 50 *Мрад* уменьшение поперечного спшивания в натуральном латексе прекращается. Это может быть обусловлено уменьшением удельной поверхности за счет наблюдавшейся флокуляции. Последняя, не влияя на непосредственное действие радиации на полимер, будет ослаблять действие продуктов радиолиза воды.

Так как в каучуках исследованных синтетических латексов кислород оказывает преимущественно структурирующее действие, выход с увеличением дозы возрастает.

Воздействие радиации на латекс не ограничивается структурированием полимера дисперской фазы и радиолизом воды. Весьма существенно

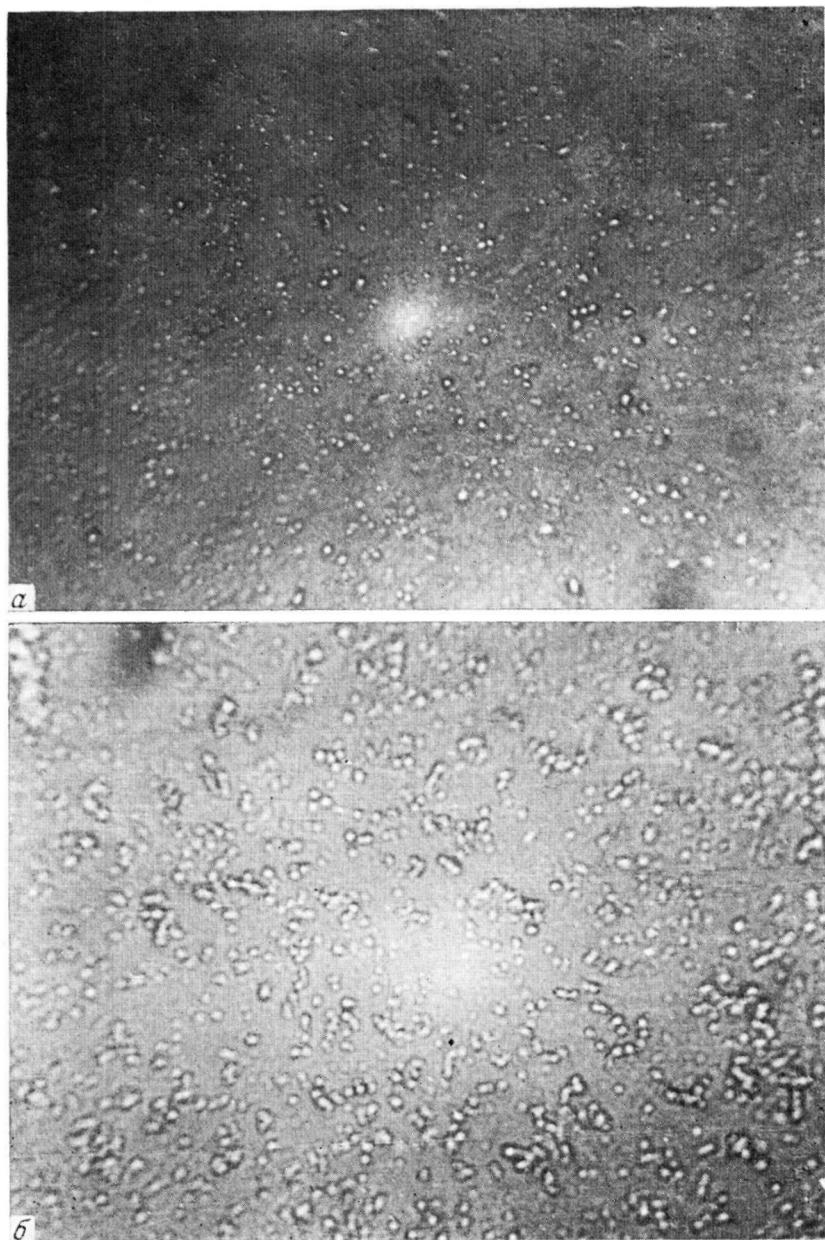


Рис. 4. Микрофотографии ревертекса В ($\times 600$):
а — до облучения; б — после облучения (доза 170 Мрад)

ее влияние на защитную оболочку глобул. Судя по наблюдавшейся агрегации, в ревертексе при облучении происходит некоторая астабилизация латекса. Это уменьшение его устойчивости как коллоидной системы не настолько велико, чтобы вызвать коагуляцию, но тем не менее свидетельствует о некотором ослаблении защитного действия белковой оболочки глобул. На это же указывает наблюдавшееся последействие — увеличение вязкости при хранении облученного ревертекса. Возможно, что постоянство pH натурального латекса (в отличие от синтетического латекса) при облучении также объясняется частичным разложением белков и выделением при этом аммиака, нейтрализующего подкисление воды в результате радиолиза.

Желатинирование полихлоропренового латекса обусловлено, по-видимому, не изменением защитной оболочки под действием радиации. Как известно, при хранении полихлоропрена происходит постепенное выделение хлористого водорода, обусловленное наличием в молекуле полимера небольшого количества групп 1, 2 и соответственно аллильного хлора. Это приводит к постепенному понижению pH и к желатинированию при длительном хранении; облучение ускоряет этот процесс.

Существенную роль при вулканизации каучуков в латексе играет природа веществ защитной оболочки глобул. Это отчетливо видно из сравнения эффективности действия облучения бутадиенстирольных латексов СКС-30-1 и СКС-30-ШХП, отличающихся эмульгаторами. Наличие в молекуле эмульгатора латекса СКС-30-ШХП конденсированных ароматических колец (натриевая соль дибутилнафтилинсульфокислоты — не-каль) приводит к меньшему количеству образовавшихся поперечных связей при равном количестве поглощенной энергии, чем в латексе СКС-30-1, где в качестве эмульгатора применены соли жирных кислот (парафинат калия) (см. табл. 5).

Результаты физико-механических испытаний пленок, полученных из облученных латексов, показывают, что этот метод вулканизации целесообразно применять в случае каучуков с линейными молекулами. Структурированный в процессе получения латекса полихлоропрен при радиационном сшивании дает пленки, обладающие пониженными прочностью и относительным удлинением. Прочность пленок, полученных нами из облученного ревертекса, ниже данных, приводимых в [3].

Авторам этого патента удалось получить в оптимуме (10—40 Мрад) сопротивление разрыву, доходящее до 200 кГ/см². Подобное расхождение с нашими данными может быть обусловлено различным возрастом и маркой натурального латекса, условиями испытания, а также иным источником ионизирующего излучения. Данные, приводимые в [3], указывают на существенное влияние этого фактора. Полученные в [3] прочности пленок из облученного латекса меньше прочности пленок из латекса, вулканизованного серой. В последнем случае как при самой вулканизации в латексе, так и при высушивании пленки [2, 9] возникают межглобулярные связи, что может явиться причиной большой прочности этих пленок. По [2], при радиационной вулканизации латексов образование межглобулярных связей полностью исключено. Наблюдавшееся в настоящей работе появление агрегатов при облучении концентрированного латекса, а также увеличение вязкости при хранении облученного латекса указывает на возможность образования некоторого количества межглобулярных связей и при радиационной вулканизации латекса. Мало вероятно образование таких связей при облучении разбавленных латексов.

Выводы

Исследована радиационная вулканизация натурального, полихлоропренового, бутадиенстирольного и бутадиеннитрильного латексов, причем установлена возможность радиационной вулканизации в латексах каучуков с линейными молекулами. Облучение приводит к агрегации глобул

в концентрированном натуральном латексе и к желатинированию в концентрированном полихлоропреновом латексе, причем установлено наличие последействия в таких концентрированных латексах.

Показано ускоряющее действие радиолиза воды на структурирование каучуков при вулканизации в латексе, а также выявлено влияние реакций полимера с продуктами радиолиза воды на изменение выхода спивки с дозой облучения.

Показано действие радиации на защитную оболочку и влияние ее природы на эффективность радиационной вулканизации каучука в латексе.

Высказано предположение о возможности образования межглобулярных связей в концентрированных латексах при радиационной вулканизации.

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
25 IV 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Никитина, Е. Д. Журавская, А. С. Кузьминский, Действие ионизирующих излучений на полимеры, Госхимиздат, М., 1959; Ф. Бове й, Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры, Изд. ин. лит., 1959.
2. А. В. Лебедев, Н. А. Фермор, С. М. Минц, П. И. Захарченко, Каучук и резина, 1958, № 5, 3.
3. Англ. пат. 816230 (РЖХим, 1961, III318).
4. Е. Нагт, Rad. Research, 1, 63, 1954; М. А. Проскурин, Вестник АН СССР, 27, 98, 1957.
5. S. H. Magon, M. E. Edeger, J. W. Lewitch, J. Colloid Sci.; 9, 89, 263, 1954.
6. В. Н. Рейх, Б. А. Файберг, Методы технического контроля качества синтетических каучуков и латексов, Госхимиздат, М., 1951.
7. P. J. Flory, J. Rehniger, J. Chem. Phys., 11, 512, 1943.
8. З. Н. Тарасова, М. Я. Капунон, Б. А. Догадкин, В. Л. Карпов, А. К. Брегер, Каучук и резина, 1958, № 5, 14.
9. С. С. Вуюцкий, Д. М. Сандромирский, Р. М. Панич, Н. М. Фодиман, З. М. Устинова, Коллоидн. ж., 21, 552, 1959; 22, 143, 1960.

RADIATION VULCANIZATION OF RUBBER IN LATEX

D. M. Sandomirskii, V. L. Karpov, V. G. Yurkevich

Summary

The action of γ -rays on natural and synthetic latexes (polychloroprenic, butadiene-styrenic and butadiene-nitrilic) causes structuration of the polymer with corresponding upgrading of its physicomechanical properties. The optimal dose for natural latex is about 20 meg. r. The radiation crosslinking of polymer molecules in the latex takes place more rapidly than in solid rubber, apparently due to the action of radiolysis products of water. In a latex formed with nekal, structuration is slower than in a latex stabilized by fatty acid salts. The action of radiation on latex as a colloidal system depends upon the concentration and nature of the latex. Concentrated polychloroprene latex gels on irradiation; in natural latex the globules aggregate and the latex thickens. Irradiation has no effect on the dispersity or stability of dilute latexes.