

678.742 + 678.746 + 678.76

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ  
НА СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СИСТЕМАХ:  
КАУЧУК — ПОЛИЭТИЛЕН, КАУЧУК — ПОЛИСТИРОЛ\*

Г. А. Блох, В. А. Журко, М. А. Вязанкина,  
М. А. Васьковская, А. П. Мелешевич, Ф. В. Бронштейн,  
Э. В. Чипенюк

Известно, что под влиянием ионизирующего излучения в полимерах происходят сложные структурные изменения, связанные с образованием свободных полимерных радикалов, рекомбинация которых может привести к возникновению трехмерных пространственных систем [1—5].

Данная работа посвящена изучению структурных изменений под влиянием ионизирующего облучения в следующих совмещенных системах: каучук (СКБ, СКС-30, НК) — пластик (полиэтилен низкого давления — ПЭНД и высокого давления — ПЭВД, полистирол — ПС), взятых в различных соотношениях.

Доза облучения колебалась от 1 до 50—100 *Мрад*. Облучение проводилось на установке  $\text{Co}^{60}$  мощностью в 1600 *г·экз* радия. Смешение каучука с пластиком проводили на вальцах в течение 10 мин. при  $150^\circ$  (полиэтилен низкого давления) и при  $110^\circ$  в течение 10 мин. (полиэтилен высокого давления). В дальнейшем полученную смесь каучука с пластиком прессовали в прессформах. Полученные пластины толщиной в 5 *мм* использовали для приготовления образцов (цилиндрики) диаметром 16 *мм* для облучения и снятия термомеханических кривых. Из пластин толщиной 2 *мм* вырубали образцы для облучения и последующего определения физико-механических свойств облученных систем. Облучение проводили в атмосфере воздуха без нагревания. О структурных изменениях в облученных системах судили по термомеханическим кривым в широком интервале температур, которые позволяют, как известно, определить физические состояния полимерных систем и степень их структурирования. Термомеханические кривые снимали на образцах толщиной 5 *мм* и диаметром 16 *мм*. На образец действовал груз весом 250 *г* в течение 15 сек. при изменении температуры образца на  $10^\circ$ . Микрометр отмечал деформацию образца под действием груза. По истечении 15 сек. груз поднимали и образец нагревали до температуры, на  $10^\circ$  превышающей прежнюю, после чего вновь опускали груз и измеряли деформацию и т. д. Кроме того, устанавливали концентрацию поперечных связей в пространственной сетке, возникающей под влиянием ионизирующего излучения, методом определения максимума набухания и соответствующего расчета по уравнению Флори [6—7].

Результаты данных по исследованию термомеханических свойств систем приведены на рис. 1—4. Из термомеханических кривых видна резкая разница в температурной зависимости деформации для необлученных и облученных систем. Во всех случаях необлученные полимеры и их смеси характеризуются переходом в вязкотекучее состояние при соответствующих температурных условиях, которое отсутствует после облучения.

\* Работа выполнена кафедрой технологии резины Днепропетровского химико-технологического института в содружестве с Институтом физической химии АН УССР и Киевским регенеративно-резиновым заводом.

## Термомеханические свойства

На рис. 1 приведены термомеханические кривые для чистого натрий-бутадиенового каучука — СКБ и его смесей с полиэтиленом низкого давления (ПЭНД). Как видно из приведенных данных, уже после дозы 1 *Мрад* сам СКБ и его смеси с ПЭНД полностью утрачивают переход в вязко-текущее состояние. В то же время при содержании ПЭНД начиная от 50% еще сохраняется некоторая эластичность продуктов.

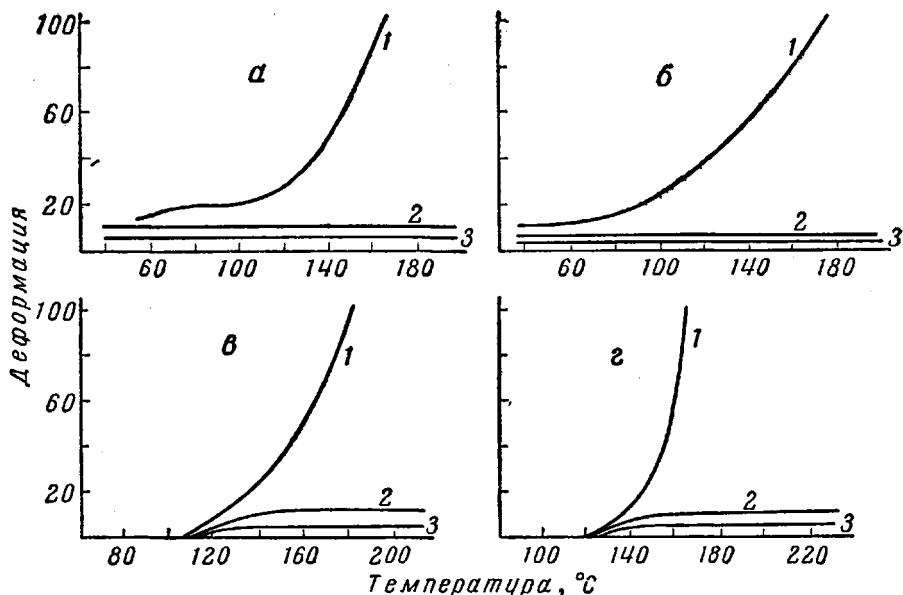


Рис. 1. Термомеханические кривые облученных систем СКБ — ПЭНД:  
а — СКБ; б — СКБ — ПЭНД (80 : 20); в — СКБ — ПЭНД (50 : 50); г — СКБ — ПЭНД (20 : 80).  
Дозы облучения: 1 — 0; 2 — 1 *Мрад*; 3 — 3 *Мрад*

На рис. 2 приведены термомеханические кривые смесей СКБ с ПС. При введении 20% полистирола в смесь при дозе 3 *Мрад* практически утрачивается переход системы в вязко-текущее состояние. Однако с повышением содержания полистирола в системе характер кривых меняется. При содержании 50% ПС при дозе 3 *Мрад* наблюдается сохранение высокоэластических свойств системы, а при 80% полистирола при дозе 3 *Мрад* образец еще не утратил способности к переходу в вязко-текущее состояние. Облучение же самого полистирола показывает, что даже при дозе 5 *Мрад* он не утрачивает способности к деформации и к переходу в вязко-текущее состояние. Такое поведение систем с полистиролом является естественным, так как присутствие фенильных ядер в боковых группах цепи полимера делает его более радиационноустойчивым. На рис. 3 представлены термомеханические кривые систем бутадиенстирольного каучука СКС-30 — ПЭВД. Из полученных данных видно, что для каучука СКС-30 и его смесей с полиэтиленом требуются большие дозы для осуществления в полимерах структурных процессов, приводящих к появлению пространственной сетки и утрате вязко-текущих свойств при соответствующих температурах. Сам СКС-30 только при дозе 5 *Мрад* теряет способность к переходу в вязко-текущее состояние. Из этого рисунка видно, что по мере увеличения содержания ПЭВД характер кривых меняется, способность к деформации облученных полимеров при увеличении температуры несколько увеличивается: так, для системы СКС-30 и ПЭВД — 50% и СКС-30 и 80% ПЭВД даже при дозе 10 *Мрад* способность к де-

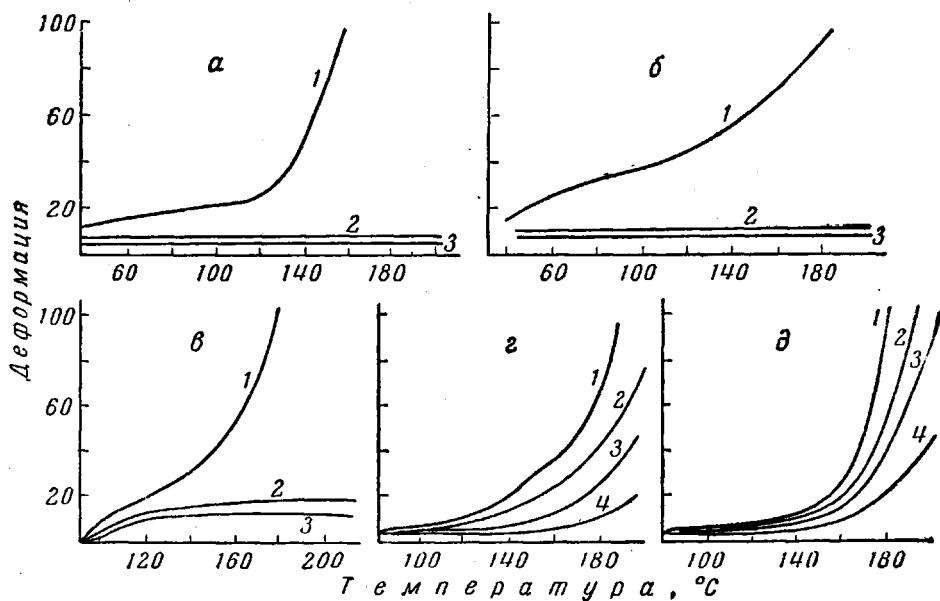


Рис. 2. Термомеханические кривые облученных систем СКБ — ПС:  
 а — СКБ; б — СКБ — ПС (80 : 20); в — СКБ — ПС (50 : 50); г — СКБ — ПС (20 : 80); д — ПЭВД.  
 Дозы облучения: 1 — 0; 2 — 1 Мрад; 3 — 3 Мрад; 4 — 5 Мрад

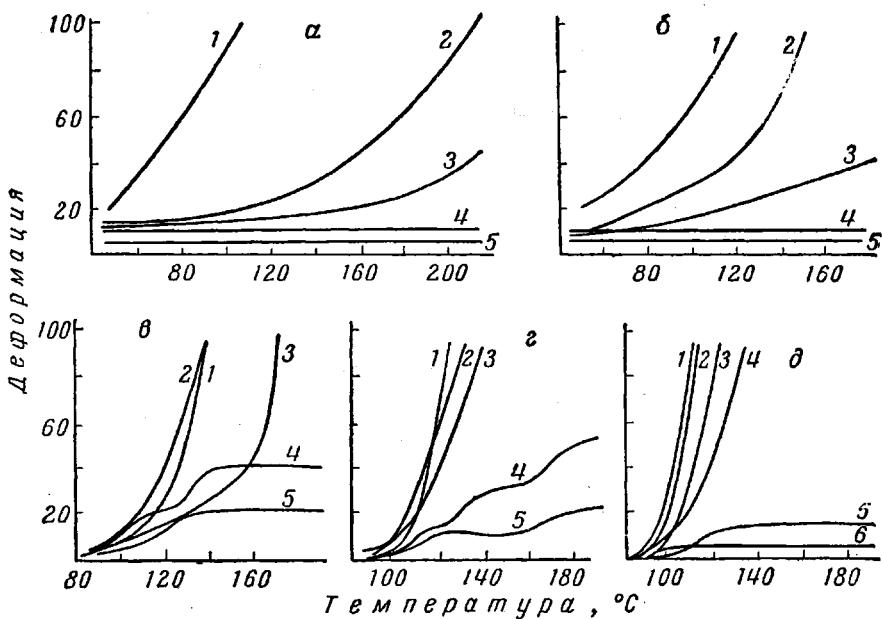


Рис. 3. Термомеханические кривые облученных систем СКС-30 — ПЭВД:  
 а — СКС-30; б — СКС-30 — ПЭВД (80 : 20); в — СКС-30 — ПЭВД (50 : 50); г — СКС-30 — ПЭВД (20 : 80); д — ПЭВД. Дозы облучения: 1 — 0; 2 — 1 Мрад; 3 — 3 Мрад; 4 — 5 Мрад; 5 — 10 Мрад; 6 — 21,4 Мрад

Формации еще не утрачивается, хотя достаточно их облучить при дозе 5 Мрад, чтобы системы потеряли способность переходить в вязко-текучее состояние. В то же время сам ПЭВД при дозе облучения 10 Мрад уже теряет способность перехода в вязко-текучее состояние.

Наконец, на рис. 4 представлены термомеханические кривые смесей СКС-30 — ПЭНД. Сравнение этих кривых с термомеханическими кривыми СКС-30 — ПЭВД показывает, что системы СКС-30 — ПЭНД и в особенности сам ПЭНД по сравнению с ПЭВД подвержены значительно большему структурированию, т. е. менее радиационноустойчивы.

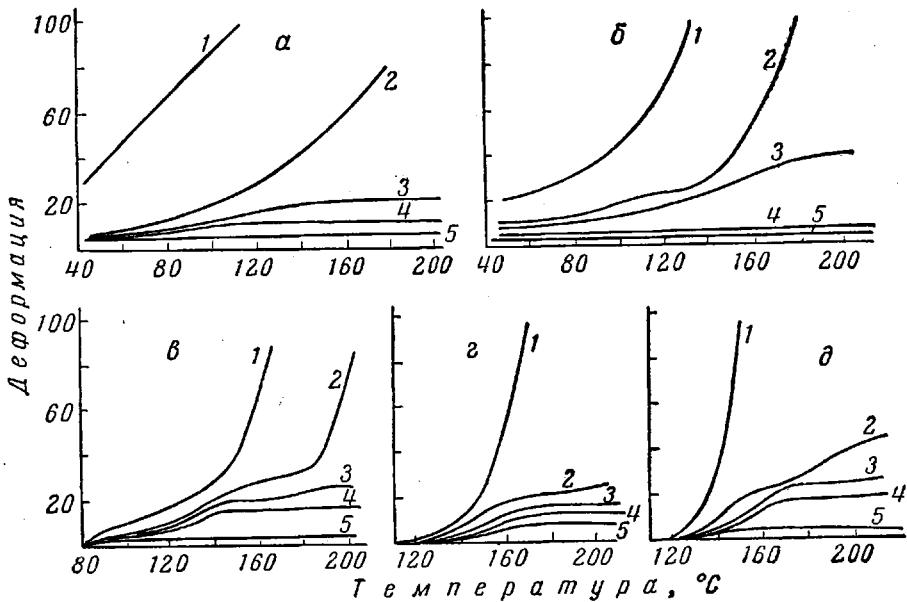


Рис. 4. Термомеханические кривые облученных систем СКС-30 — ПЭНД:  
а — СКС-30; б — СКС-30 — ПЭНД (80 : 20); в — СКС-30 — ПЭНД (50 : 50); г — СКС-30 — ПЭНД (20 : 80); д — ПЭНД. Дозы облучения: 1 — 0; 2 — 1 Мрад; 3 — 3 Мрад; 4 — 5 Мрад; 5 — 10 Мрад

#### Возникновение пространственных сеток при облучении

Как известно, плотность поперечных связей является одной из существенных характеристик степени структурирования. Концентрация поперечных связей (густота пространственной сетки) может быть определена экспериментально из данных равновесного набухания. Равновесная степень набухания может быть найдена из уравнения Флори [7], которое позволяет также находить и концентрацию поперечных связей:

$$\ln \left( 1 + \frac{1}{Q_\infty} \right) - (Q_\infty + 1)^{-1} - \mu (Q_\infty + 1)^{-2} - \frac{1}{m_c} \left[ (Q_\infty + 1)^{-\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} (Q_\infty + 1)^{-1} \right] = 0,$$

где  $Q_\infty$  — равновесная степень набухания, выраженная через отношение увеличения объема набухшего образца к объему сухого образца после набухания;  $m_c = (M_c / \rho_k) v_p$ , где  $v_p$  — молярный объем растворителя,  $\text{см}^3/\text{г}\cdot\text{моль}$ ;  $\rho_k$  — плотность каучука,  $\text{г}/\text{см}^3$ , а  $M_c$  — молекулярный вес участка цепи, заключенного между соседними узлами пространственной сетки;  $\mu$  — параметр, характеризующий межмолекулярное взаимодействие каучука и растворителя:

$$\mu = \mu_s + \frac{v_p (\delta_k - \delta_p)^2}{RT},$$

где  $\delta_k$  и  $\delta_p$  — корень квадратный из удельной когезионной энергии каучука и растворителя, соответственно называемые параметрами растворимости, и  $\mu_s = 1/\gamma$ , где  $\gamma$  — число молекул растворителя, окружающих один сегмент молекулы каучука. Для каучуков принимают  $\gamma = 4$  [8]. Параметр растворимости каучука  $\delta_k$  в  $(\text{кал}/\text{см}^3)^{\frac{1}{2}}$ , по данным Скотта [9], составляет для натурального каучука 8,35; натрийбутидиенового 8,45; бутадиенстирольного (15% стирола) 8,55; то же, но с 25% стирола — 8,60; то же, но с 40% стирола — 8,70.

Таким образом, переход от каучуков НК к СКБ и СКС с 40%-ным содержанием стирола незначительно изменяет параметр растворимости ( $\delta_k$ ).

В работах Шварца [7, 10] разработаны номограммы, позволяющие для определенного типа каучука и растворителя определять параметр  $\mu$ . Из этих данных [7] параметр взаимодействия каучука и растворителя  $\mu$  для системы натуральный каучук — *m*-ксилол равен 0,347; для натрийбутадиенового каучука — *m*-ксилол равен 0,318 и для бутадиенстирольного каучука — *m*-стирол равен 0,292. Разумеется, что принимая эти величины параметра  $\mu$  для систем каучука с 20%-ным наполнением полиэтиленом или полистиролом, мы фактически допускаем небольшую неточность, которая, однако, не изменяла характера наблюдавшегося структурирования под влиянием облучения.

**Влияние ионизирующего излучения на образование поперечных связей в системах: каучук — полиэтилен; каучук — полистирол**

Облучаемая система	Доза, $M_{\text{рад}}$	$Q_{\sim}$	$M_c$	$v_c$	Концентрация поперечных связей $n_c \cdot 10^{10} \text{ м.м.}^{-1}$
НК *	0	—	—	—	Нет
	50	6,32	14 000	15 200	1,98
	100	4,24	6 520	6 780	4,25
НК + 20% ПЭВД	0	—	—	—	Нет
	10	6,63	14 600	15 900	1,90
	25	4,97	8 750	9 200	3,18
	50	3,30	4 430	4 820	6,25
	100	2,36	2 690	2 920	10,30
НК + 20% ПС	0	—	—	—	Нет
	25	12,50	45 600	49 600	0,61
	50	6,53	14 600	15 900	1,90
	100	4,40	7 350	8 000	3,78
СКС-30 **	0	—	—	—	Нет
	25	11,20	30 900	33 600	0,90
	100	5,18	7 940	8 600	3,50
СКС-30 + 20% ПЭНД	0	—	—	—	Нет
	10	9,16	21 000	22 800	1,33
	25	6,80	12 850	14 000	2,17
	50	5,18	7 940	8 600	3,50
	100	3,14	3 500	3 810	7,95
СКС-30 + 20% ПЭВД	5	10,10	25 100	27 300	1,10
	10	9,27	21 000	22 900	1,32
СКС-30 + 20% ПС	10	16,30	54 700	59 500	0,51
	25	9,42	21 000	22 900	1,32
	50	8,00	16 700	18 100	1,66
СКБ ***	10	4,50	6 760	7 360	4,10
СКБ + 20% ПЭНД	1	4,08	5 600	6 100	0,50
	5	1,97	1 750	1 900	15,80

\*  $\mu = 0,347$ ; \*\*  $\mu = 0,292$ ; \*\*\*  $\mu = 0,318$ .

Из полученных экспериментальных данных по весовому набуханию облученных систем каучук—пластик определяли в данной работе равновесную степень набухания исходя из уравнения:

$$Q_{\sim} = \frac{P_{\text{наб}} - P_{\text{нач}}}{P_{\text{нач}} \cdot F} \cdot \frac{\rho_k}{\rho_p},$$

где  $Q_{\sim}$  — равновесная степень набухания;  $P_{\text{наб}}$  — вес набухшего образца;  $P_{\text{нач}}$  — вес исходного образца;  $\rho_k$  — плотность каучука,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;  $\rho_p$  — плотность растворителя,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;  $F$  — содержание каучука в исходном образце. Из номограммы, связывающей значение равновесной степени набухания  $Q_{\sim}$  и параметр взаимодействия  $\mu$ , находят величину  $m_c$  [7], после чего рассчитывают молекулярный вес участка цепи каучука между узлами пространственной сетки:

$$M_c = m_c \cdot \rho_k \cdot v_p.$$

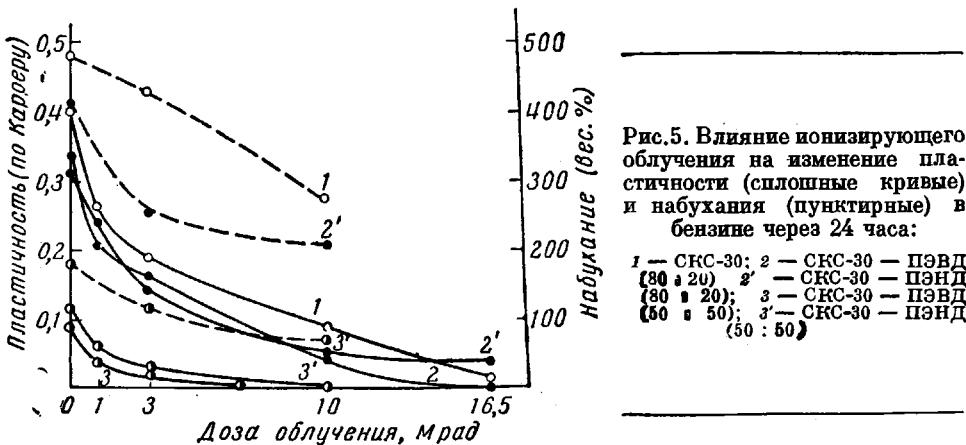


Рис. 6. Влияние ионизирующего облучения на изменение сопротивления истиранию (сплошные кривые) и набуханию (пунктирные) в бензине через 24 часа:

1 — СКБ; 2 — СКБ — ПЭНД (80 : 20); 3 — СКБ — ПЭНД (50 : 50); 4 — СКБ — ПЭНД (20 : 80); 5 — ПЭНД

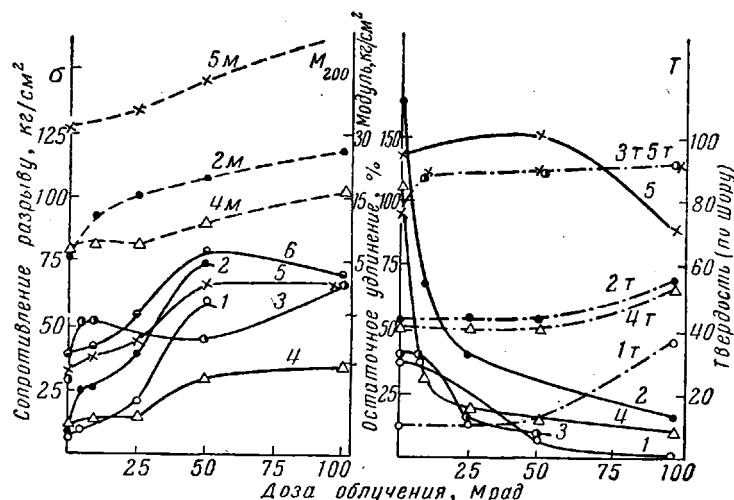
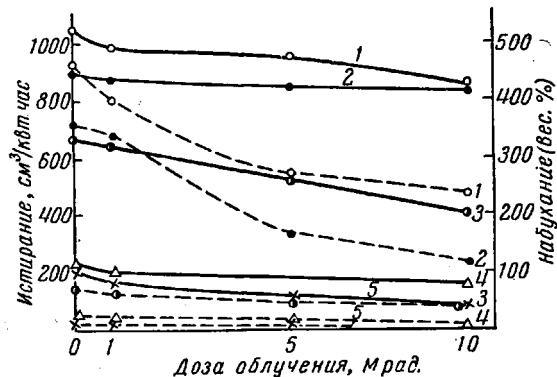


Рис. 7. Влияние ионизирующего излучения на физико-механические свойства:

1 — НК; 2 — НК — ПС (80 : 20); 3 — НК — ПС (50 : 50); 4 — НК — ПЭВД (80 : 20); 5 — НК — ПЭВД (50 : 50); 6 — НК — ПЭВД (20 : 80)

Исходя из этих данных определяли концентрацию поперечных связей по уравнению:

$$n_c = \frac{N_A}{2v_c} \text{ м}^{-1},$$

где  $v_c$  — эффективный молярный объем участка молекулы между соседними узлами пространственной сетки ( $v_c = M_c/\rho_k$ ) и  $N_A$  — число Авогадро, равное  $6,023 \cdot 10^{23}$ .

В современных отечественных и зарубежных исследованиях широко используется описанный метод для изучения структур, возникающих в каучуках как при серной [11, 12], так и радиационной [13] вулканизации. Было установлено, что этот метод может быть использован для характеристики образования пространственных структур как для ненаполненных, так и наполненных систем [14]. Естественно, представлялось интересным изучение образования пространственной структуры в смеси каучука и пластика под влиянием ионизирующего излучения. Сопоставление данных для самих каучуков и каучуков с полиэтиленом или полистиролом может служить указанием на образование пространственной сетки между каучуком и пластиком.

Результаты экспериментального определения концентрации поперечных связей в системах НК, СКС-30, СКБ с полиэтиленом и полистиролом, облученных различными дозами, приводятся в таблице.

Из приведенных данных видно, что с повышением доз облучения и в зависимости от типа каучука и содержания пластика концентрация поперечных связей сильно возрастает. Сопоставление концентраций поперечных связей в облученном НК и его смесях с 20% полиэтилена или 20% полистирола показывает следующее: при облучении дозой в 50 Мрад в НК в присутствии 20% ПЭВД образуется поперечных связей ( $6,25 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-1}$ ) приблизительно в 3 раза больше, чем при облучении чистого НК ( $1,98 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-1}$ ), в то время как в присутствии 20% полистирола содержание поперечных связей ( $1,90 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-1}$ ) сохраняется на уровне самого НК ( $1,98 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-1}$ ). Во всех этих случаях необлученные системы не имели поперечных связей. При облучении СКС-30 с ростом дозы облучения также увеличивается концентрация поперечных связей, но содержание их все же меньше, чем при облучении самого НК. Если при облучении дозой 100 Мрад у НК содержание поперечных связей составило  $4,25 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-1}$ , то в случае СКС-30 соответственно  $3,5 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-1}$ . В системе СКС-30 с 20% ПЭВД после облучения дозой 10 Мрад возникло  $1,32 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-1}$  поперечных связей, что несколько меньше, чем в аналогичной системе НК с 20% ПЭВД ( $1,90 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-1}$ ). При замене 20% ПЭВД на 20% полистирола в смеси в СКС-30 наблюдалось снижение содержания поперечных связей с  $1,32 \cdot 10^{19}$  до  $0,51 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-1}$  при облучении дозой в 10 Мрад.

Эти примеры подтверждают наблюдавшиеся ранее факты, что в полимерах, содержащих фенильные группировки, радиационно-структурные изменения протекают медленнее и требуют больших доз облучения. Наибольшее структурообразование наблюдалось в случае СКБ. При дозе облучения 10 Мрад в СКБ образовывалось такое же количество поперечных связей ( $4,10 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-1}$ ), что и у НК, облученного дозой в 100 Мрад ( $4,25 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-1}$ ). При облучении смеси СКБ с 20% ПЭНД дозой в 5 Мрад образуется  $15,80 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-1}$  поперечных связей, т. е. значительно больше, чем в аналогичной системе на основе СКС-30 ( $7,95 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-1}$ ) и НК ( $10,30 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-1}$ ), облученных дозой в 100 Мрад.

Интересно отметить, что серные вулканизаты характеризуются количеством поперечных связей, весьма близким к полученным в нашем исследовании. Так, по данным Догадкина и Тарасовой [11], вулканизаты из натурального каучука имели концентрацию поперечных связей, определенных этим же методом, равную  $7—8 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-1}$ , вулканизаты из бутадиен-стирольного каучука СКС-30 — соответственно  $10—11,5 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-1}$ .

В работах Шварца и Буйко [12] было определено содержание поперечных связей для наполненных 50%-ной канальной сажей резин на основе

изопренового каучука СКИ в зависимости от температуры вулканизации. Так, содержание поперечных связей в оптимально вулканизованной при  $133^\circ$  резине составляло  $9,05 \cdot 10^{19} \text{ мл}^{-1}$ , полученной при  $143^\circ$ , —  $8,55 \cdot 10^{19}$  и резине, вулканизованной при  $163^\circ$ , соответственно  $7,70 \cdot 10^{19} \text{ мл}^{-1}$ , а для ненаполненных резин концентрация поперечных связей составляла  $5,7 - 5,5 - 4,09 \cdot 10^{19} \text{ мл}^{-1}$ .

Таким образом, анализ полученных термомеханических кривых и данных об образовании поперечных связей, определенных по методу набухания по Флори [7], показывает, что под влиянием ионизирующего излучения, по-видимому, имело место образование пространственной сетки за счет взаимодействия полимерных радикалов каучука и соответствующих радикалов полиэтилена или полистирола, т. е. наблюдалась совулканизация каучука и полиэтилена или каучука и полистирола. Образование такой совместной пространственной структуры сопровождалось изменением физико-механических свойств, а именно: пластичность облученной системы резко снижалась, твердость возрастила, сопротивление разрыву (прочность), износу (истирание) увеличивалось, показатель набухания падал и др. [5]. Результаты этих испытаний, выполненных по общепринятым методикам для резин, представлены на рис. 5—7.

Следовательно, сочетая каучуки с термопластиками в соответствующих отношениях и подвергая их ионизирующему излучению большой энергии, можно таким путем получать материалы, обладающие необходимым комплексом физико-механических свойств.

### Выводы

1. Изучено влияние ионизирующего излучения на структурные изменения систем; каучук (СКБ, СКС-30, НК) — пластик (полиэтилен, полистирол) при дозах облучения от 1 до 100 Мрад.

2. Установлено, что под влиянием ионизирующего излучения происходит совулканизация каучука и пластиков с получением материалов, обладающих улучшенными физико-механическими свойствами.

Днепропетровский  
химико-технологический институт

Поступила в редакцию  
4 XI 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Карпов, А. С. Кузьминский, Ю. С. Лазуркин, Изотопы и излучения в химии, Изд. АН СССР, 1958, 139.
2. А. Н. Праведников, С. С. Медведев, Труды I Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1958, 269.
3. З. Н. Тарасова, М. Я. Каплунов, Б. А. Догадкин, В. Л. Карпов, А. Х. Брегер, Каучук и резина, 1958, № 5, 14.
4. Г. А. Блох, В. Л. Карпов, Ю. М. Малинский, Л. П. Ольшанский, М. С. Хлоплякина, Тезисы докладов на II Всесоюзном совещании по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1960, 81.
5. Г. А. Блох, В. А. Журко, М. А. Вязанкина и др., Тезисы докладов на I научно-техническом совещании по химии и технологии каучука и резины, Днепропетровск, 1961, 3.
6. А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1957, № 7, 31.
7. R. Flory, J. Chem. Phys., 18, 108, 1949.
8. Д. Джи, Статья в сб. Химия больших молекул, Изд. ин. лит., 1948, 1.
9. R. Scott, M. Magat, J. Polymer Sci., 4, 555, 1949.
10. А. Г. Шварц, Колloidн. ж., 19, 376, 1957.
11. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, Сб. Вулканизация резин, Госхимиздат, 1954.
12. А. Г. Шварц, Г. Н. Буйко, Каучук и резина, 1959, № 12, 1.
13. Л. А. Оксентьевич, Т. С. Никитина, А. С. Кузьминский, Каучук и резина, 1959, № 5, 21.
14. G. Kraus, Rubber World, 135, 254, 1956.

EFFECT OF IONIZING RADIATION ON THE STRUCTURE OF THE SYSTEMS  
RUBBER-POLYETHYLENE AND RUBBER-POLYSTYRENE

*G. A. Blokh, W. A. Zhurko, M. A. Vyazankina, M. A. Vaskovskaya,  
A. P. Meleshevich, F. V. Bronshtein, E. V. Tsipenyuk*

S u m m a r y

The changes in structure of rubber (SKB, SKS-30, NR)—plastic (Polyethylene, polystyrene) systems with varying proportions of the components (80 : 20, 50 : 50, and 20 : 80) caused by ionizing radiation at doses from 1 to 100 megarad have been investigated. According to the thermomechanical curves obtained, as well as the results of physico-mechanical tests of the irradiated specimens covulcanization of the rubbers and plastics appears to take place under the influence of the ionizing radiation, resulting in materials of superior mechanical properties.