

УДК 678.01:54:678.76

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАДИОЛИЗ НЕКОТОРЫХ  
ЭЛАСТОМЕРОВ СПЕЦИАЛЬНОГО И ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ

*В. Т. Козлов, А. Г. Евсеев, П. И. Зубов*

Изучение температурных параметров радиолиза эластомеров представляет интерес в связи с проблемой действия ионизирующих излучений на эластомеры и резины. Исследования развиваются в двух направлениях: с одной стороны, в области радиационной вулканизации [1, 2], с помощью которой возможно создание вулканизатов с заданным комплексом свойств [3] (при этом необходимо иметь сведения об условиях радиолиза эластомеров и резиновых смесей); с другой стороны, знание температурных параметров радиолиза необходимо в связи с созданием радиационно-стойких резин, работоспособных в поле излучения при различных температурах.

В работах [4, 5] на примере насыщенных углеводородных полимеров было показано, что значения радиационно-химических выходов структурирования существенно возрастают с повышением температуры радиолиза. Аналогичные эффекты были обнаружены для натурального (НК) и полибутадиенового каучуков [6], при этом в случае НК наблюдалась реверсия процессов радиационного структурирования. Известно [1, 2], что при радиолизе полимеров паряду с процессами сшивания происходят процессы деструкции. Изучение роли молекулярного строения в указанных радиационно-химических структурных превращениях представляется важным при определении закономерностей этих превращений.

В данной работе исследовали влияние температуры в интервале от  $-196$  до  $100^\circ$  на указанные структурные превращения при радиолизе — сшивание и деструкцию.

Объектами исследования служили: 1) полидиметилметилвинилсилоксан — СКТВ-0,5 с 5 винильными группами на 1000 звеньев основной цепи; 5) сополимер фтористого винилидена с гексафторпропиленом при соотношении мономеров  $\sim 3:1$  с содержанием фтора  $\sim 60\%$  — СКФ типа «Вайтон»; на основе этих двух эластомеров составляли резины (табл. 1), в которых кроме указанных структурных превращений, исследовали изменения физико-механических свойств; 3) сополимер фтористого винилидена с трифторхлоратиленом при соотношении мономеров  $\sim 1:2$  с содержанием фтора  $\sim 50\%$  — СКФ типа Kel-F; исследуемые фторкаучуки линейны, в случае СКФ типа «Вайтон» мономерные звенья расположены беспорядочно, однако повторение звеньев гексафторпропиленена маловероятно [7], в СКФ типа Kel-F идеобладает структура  $-\text{CF}_2-\text{ClCF}-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$  [8]; 4) сополимер этилена с пропиленом при соотношении мономеров  $1:1$  — СКЭП сопоставляется с 5) сополимером этилена, пропилена и дициклопентадиена — ЭПТ, содержащим 3—4 двойных связей на 100 мономерных звеньев цепи. В исследуемых каучуках 6) наирит А и 7) наирит Б, в которых хлоропреновые звенья расположены главным образом в положении 1,4-транс, в основной цепи содержатся полисульфидные (2—6 атомов серы) линейные связи при соотношении 1 атом серы на 100 структурных единиц хлоропрена. В случае наирита Б серы — меньше. Из каучуков общего назначения исследовали: полизопреновые 8) НК и 9) СКИ-3 (92—95% связей 1,4-цис и 2—3% связей 3,4); 10) полибутадиеновый — СКД (95% связей 1,4-цис, 2—3% связей 1,4-транс, 1—2% связей 1,2); 11) бутадиенстирольный — СКС-30,  $\sim 80\%$  связей 1,4-транс, 18—20% связей 1,2 с соотношением дивинила и стирола 76 : 24; 12) бутадиенметилстирольный — СКМС-30 с соотношением дивинила и метилстирола 76 : 24.

Радиолиз проводили на источнике  $\gamma$ -излучений  $\text{Co}^{60}$ . Мощность дозы — 1—2  $Mrad/\text{час}$ ; исследуемый интервал доз облучения — от 0 до 100  $Mrad$ . В качестве охлаждающих смесей использовали жидкий азот ( $-196^\circ$ ), раствор твердой углекислоты в ацетоне или этиловом спирте ( $-78^\circ$ ), тающий лед ( $0^\circ$ ). Температура рабочей зоны поля излучения составляла  $25$ — $30^\circ$  при охлаждении зоны водопроводной водой. Повышение температуры ( $50$  и  $100^\circ$ ) достигали с помощью электронагревательной печи. Исследуемые образцы при облучении находились в ампулах, предварительно.

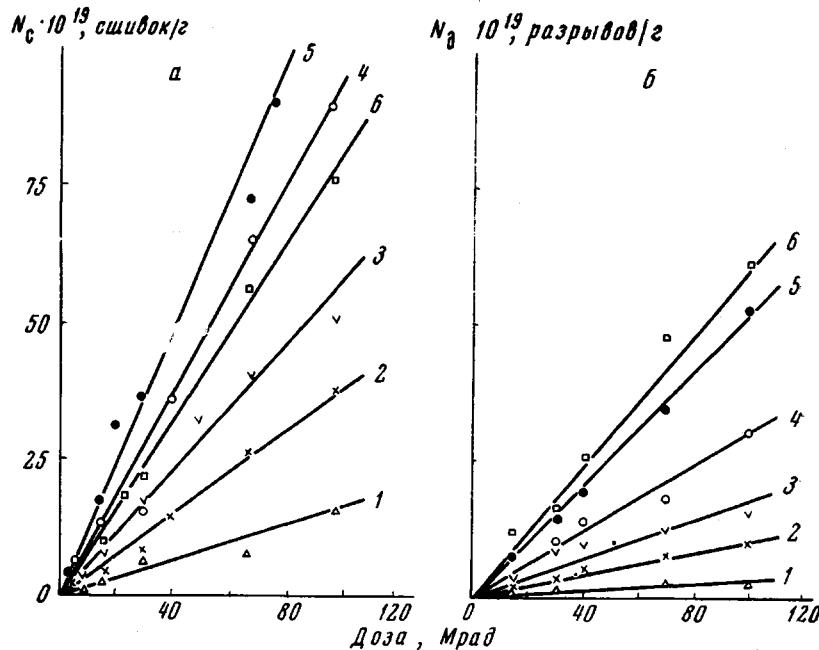


Рис. 1. Влияние температуры облучения на скорость накопления шивок (а) и актов деструкции (б) в эластомере СКТВ-0,5 при облучении дозами в интервале от 0 до 100  $Mrad$ :

1 —  $-196$ , 2 —  $-78$ , 3 —  $0$ , 4 —  $25$ , 5 —  $50$ , 6 —  $100^\circ$

вакуумированных до  $10^{-2}$ — $10^{-4}$   $\text{мм}$  остаточного давления. По величинам предельного набухания облученных образцов и содержания в них золь-фракций в соответствующих органических растворителях определяли концентрацию шивок ( $G_c$ ) и деструктивных актов ( $G_d$ ) по методикам [9, 10]. Ошибки в определении относительных значений  $G$  не превышали  $\pm 20\%$  \*.

Таблица 1

Составы резиновых смесей

Ингредиенты смесей	Весовые части, смесь №				
	1	2	3	4	5
СКФ типа Вайтон	100	100	100	100	—
СКТВ-0,5	—	—	—	—	100
Аэросил 2491	—	—	—	—	35
Аэросил 175	—	—	—	30	—
Сажа У-333	—	—	30	—	10
Сажа ТГМ-33	—	30	—	—	—
Сажа ТеГ-10	60	—	—	—	—
Стабилизатор СМ-2	—	—	—	—	8
Титановые белила	—	—	—	—	10

На рис. 1 представлены кривые накопления шивок (а) и актов деструкции (б) в процессе радиолиза полисилоксанового эластомера СКТВ-0,5 при разных температурах.

\* В расчетах величин  $G$  для фторкаучуков и каучука Б принимали участие А. Б. Крюкова и М. В. Зуева. В постановке ряда экспериментов по СКФ типа «Вайтон» участвовала Г. Г. Губанова.

На рис. 2 сопоставляются кривые накопления спивок в каучуках СКД, СКИ-3, наирит А, СКС-30, СКМС-30 и СКЭП при радиолизе в интервале доз от 0 до 300  $Mrad$  при  $-196^\circ$  (а) и  $30^\circ$  (б). Рассчитанные значения выходов  $G_c$  и  $G_d$  и соотношения между ними  $G_d/G_c$  для ряда исследуемых эластомеров (в интервале доз от 0 до 100  $Mrad$ ) приведены в табл. 2. Результаты экспериментов показывают, что с повышением температуры радиолиза от  $-196^\circ$  скорости спшивания возрастают

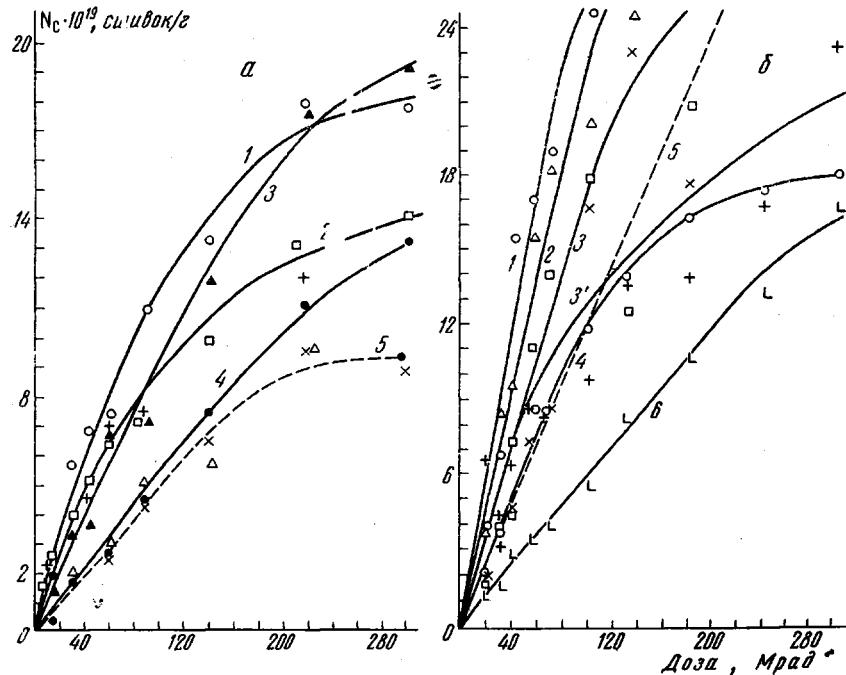


Рис. 2. Изменение концентрации поперечных спивок в эластомерах под облучением при температурах  $-196^\circ$  (а) и комнатной (б)

а: 1 — СКД, 2 — НК (□), СКИ-3 (+), 3 — наирит А, 4 — СКС-30 (●), СКМС-30 (△), 5 — СКЭП; б: 1 — СКД, 2 — наирит А, 3 — НК, 3' — СКИ-3, 4 — СКС-30, 5 — СКЭП, 6 — СКМС-30

во всех исследуемых эластомерах, что согласуется с литературными данными [1, 2]. При этом в ряде случаев при положительных (СКЭП —  $25^\circ$  и ЭПТ —  $0^\circ$ ) и повышенных (СКТВ-0,5 и СКИ-3 —  $50^\circ$ ) температурах радиолиза наблюдается реверсия радиационного структурирования. Из рис. 1 и табл. 2 следует также, что с повышением температуры радиолиза заметно возрастает эффективность деструктивных процессов, причем увеличение скорости деструкции происходит интенсивней, чем увеличение скорости спшивания; так, если при радиолизе СКТВ-0,5 при  $-196^\circ$  деструкция составляет лишь  $1/5$  от спшивания, то при  $100^\circ$  она составляет уже  $\sim 4/5$  от спшивания. Аналогичные явления в других эластомерах выражены в разной степени. Лишь в случае СКФ типа Kel-F (табл. 2) степень спшивания практически соответствует степени деструкции во всем интервале исследуемых температур радиолиза. По-видимому, с точки зрения радиационной вулканизации каучук СКФ типа Kel-F менее перспективен, чем СКФ типа «Вайтон». Радиолиз последнего имеет, однако, ряд особенностей. Из рис. 3 видно, что при дозах выше  $40-50$   $Mrad$  скорость спшивания заметно возрастает с повышением температуры облучения выше  $50^\circ$ ; при более низких температурах скорость спшивания постоянная в исследованном интервале доз.

Значения  $G$  в табл. 2 рассчитаны именно из кривых накопления структурных превращений при радиолизе до 100  $Mrad$ . Однако

Таблица 2

Выход сшивок и актов деструкции на 100 эе поглощенной энергии при различных температурах облучения эластомеров

Эластомер	Структурные превращения	Температура, °С					
		-196	-78	0	25	50	100
СКТВ-0,5	$G_c$	4,9	6,50	9,6	16,2	20,5	14,0
	$G_d$	0,54	0,72	2,9	4,3	10,3	13,5
	$G_d/G_c$	0,11	0,11	0,30	0,27	0,5	0,95
Наирит Б	$G_c$	1,3	2,2	2,4	3,0	3,2	4,5
	$G_d$	0,3	0,4	0,4	—	0,55	1,4
	$G_d/G_c$	0,22	0,17	0,16	—	0,18	0,33
СКЭП	$G_c$	1,0	2,6	2,4	2,8	2,7	2,2
	$G_d$	0,4	0,6	0,6	0,7	1,0	1,0
	$G_d/G_c$	0,25	0,23	0,25	0,26	0,37	0,45
ЭПТ	$G_c$	1,3	2,4	2,5	2,0	1,7	1,5
	$G_d$	0,15	0,23	0,21	0,19	0,22	0,24
	$G_d/G_c$	0,1	0,1	0,1	0,1	0,13	0,17
СКФ типа «Вайтон»	$G_c$	0,3	0,4	0,9	1,4	2,6	3,1
	$G_d$	0,1	0,2	0,35	—	1,3	1,5
	$G_d/G_c$	0,3	0,5	0,4	—	0,5	0,5
СКФ типа Kel-F	$G_c$	0,1	0,12	0,16	0,14	0,14	2,3
	$G_d$	0,1	—	0,2	—	—	2,7
	$G_d/G_c$	0,1	—	1,1	—	—	1,1
СКИ-3	$G_c$	2,0	2,5	—	3,1	3,5	3,0
	$G_d$	0,13	—	—	0,36	—	0,6
	$G_d/G_c$	0,06	—	—	0,12	—	0,2
СКС-30	$G_c$	0,87	1,1	—	2,2	3,1	5,1
	$G_d$	0,09	—	—	0,43	—	1,2
	$G_d/G_c$	0,1	—	—	0,20	—	0,24
СКД	$G_c$	3,1	4,5	—	5,3	9,6	14,0
	$G_d$	0,16	—	—	0,52	—	1,6
	$G_d/G_c$	0,05	—	—	0,1	—	0,12

при дозах, меньших 40  $Mrad$  (рис. 3), например при 25  $Mrad$  (рис. 4), наибольшая степень сшивания СКФ типа «Вайтон» наблюдается при температурах радиолиза в интервале от 0 до 40°.

Подобная зависимость эффективности процессов сшивания от температуры радиолиза при дозе 25  $Mrad$  (рис. 4) сохраняется и в случае радиолиза резиновых смесей 1—4, составы которых представлены в табл. 1. Разные степени радиационного сшивания данных смесей связанны, вероятно, с различием взаимодействия наполнителей с каучуком под влиянием облучения. Замечено также, что количество золь-фракции, определяемое в вулканизатах на основе СКФ типа «Вайтон» при дозах 20—30  $Mrad$  и 100 и 50°, выше, чем при температурах облучений 0° и комнатной. Наблюдаемые в случае СКФ типа «Вайтон» различия по влиянию повышенной температуры (100 и 50°) на процессы радиационного структурирования при малых (20—30  $Mrad$ ) и больших дозах радиолиза (свыше 40—50  $Mrad$ ) можно, по-видимому, объяснить структурными изменениями каучука в процессе высокотемпературного радиолиза. Под структурными изменениями молекулы здесь, вероятно, следует понимать обнаруженные в работах [11, 12] явления обраования двой-

ных и сопряженных связей, которые возникают не только в результате действия ионизирующих излучений, но и при длительном термостатировании (при 100°), с которым связан набор больших интегральных доз облучения.

В случае углеводородных каучуков с двойными связями было замечено следующее: при низкотемпературном (рис. 2, а) радиолизе эластомеров СКС-30 и СКМС-30 процессы накопления сшивок (кривая 4) про-

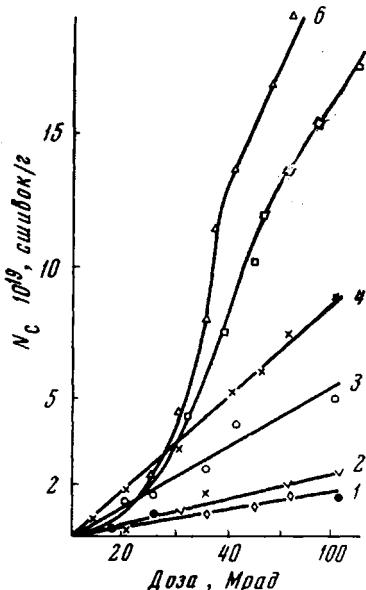


Рис. 3. Влияние температуры на накопление сшивок при радиолизе с увеличением дозы облучения от 0 до 100 Мрад в эластомере СКФ типа «Вайтон»:

1 — -196, 2 — -78, 3 — 0, 4 — 25,  
5 — 50, 6 — 100°

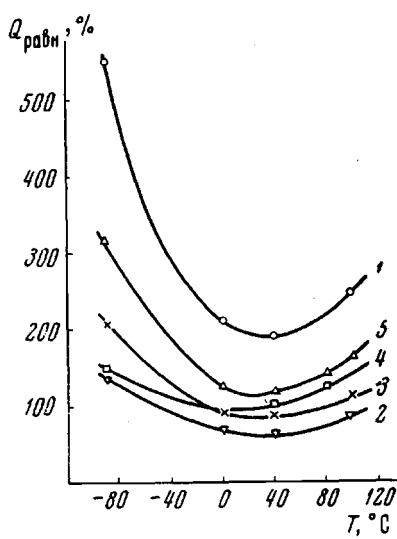


Рис. 4. Изменение степени равновесного набухания при дозе 25 Мрад в зависимости от температуры облучения эластомера СКФ типа «Вайтон» и резин на его основе (составы резиновых смесей см. табл. 1):

1 — СКФ типа «Вайтон», 2 — смесь 1,  
3 — смесь 2, 4 — смесь 3, 5 — смесь 4

исходят с равным выходом —  $G_{c(-196)} \approx 0,87$ . То же наблюдается и в случае НК и СКИ-3:  $G_{c(-196)} \approx 2,06$  (кривая 2). Однако в случае радиолиза этих эластомеров при 30° (рис. 2, б) накопление сшивок происходит с существенным различием: для СКС-30  $G_{c(30)} \approx 2,2$  (кривая 4), а для СКМС-30  $G_{c(30)} \approx 1,1$  (кривая 6). По-видимому, структурные особенности сопоставляемых эластомеров (например наличие боковых групп  $-\text{CH}_3$  в СКМС-30 по сравнению с СКС-30) и приводят к различию структурных превращений при радиолизе с повышением температуры. В случае СКИ-3 (кривая 3') по сравнению с НК (кривая 3) при дозах, превышающих 50 Мрад, эффективность сшивания под облучением при 30° понижается. Это, вероятно, связано с менее регулярной, чем у НК, структурой СКИ-3, что отмечалось ранее [13].

Низкая степень сшивания каучуков и резиновых смесей на их основе при низкотемпературном радиолизе объясняется следующим. Образование сшивок происходит лишь при благоприятных для возникновения химических связей ориентациях соответствующих реакционных участков молекулярных цепей друг к другу. В застеклованном состоянии, как это происходит под облучением при -196° и в некоторых случаях при -78°, число таких ориентированных участков ограничено. При размораживании движения в системе, т. е. после нагревания образцов выше температуры стеклования (для СКФ-26  $T_c = -22^\circ$ ; для СКТВ-0,5 — 120°; для НК,

СКИ-3 — 73° и т. д.) число ориентированных для сшивания участков молекулярных цепей увеличивается, поэтому и наблюдается повышенная степень сшивания при температурах  $> T_c$ . Однако дальнейшее повышение температуры радиолиза до 30—100° может привести к тому, что распавшиеся под облучением осколки молекулярных цепей выходят из «клетки» [14]. Выход разорванных цепей из клетки возможен в результате увеличения эффективности теплового движения при повышении температуры. Далее, реакционные осколки цепей могут взаимодействовать с реакционными центрами других молекул, образуя трифункциональные узлы, или же могут дезактивироваться водородом, кислородом или другими низкомолекулярными компонентами резиновой смеси. В последнем случае возрастает вклад деструктивных актов при радиолизе.

Процессы диспропорционирования [1], которые возможны в некоторых из исследуемых эластомеров, особенно при наличии в молекулярной цепи боковых групп —  $\text{CH}_3$  [15], увеличивают вероятность деструктивных процессов. Боковые группы создают также стерические затруднения при рекомбинации реакционных осколков, возникающих при распаде молекулы. С повышением температуры процессы диспропорционирования протекают эффективнее [16], поэтому роль указанных структурных стерических факторов должна возрасти при высокотемпературном радиолизе. Если сравнить влияние температуры на радиационное структурирование каучуков СКИ-3 и СКД (табл. 2), то в случае СКИ-3 при 50° наблюдается реверсия, которая отсутствует в случае СКД в исследуемом температурном интервале радиолиза. Результаты исследования влияния температуры на изменение величины  $G_d / G_c$  (табл. 2) указывают на то, что радиационную вулканизацию некоторых резин, в частности резин на основе СКТВ-0,5 для получения вулканизатов с улучшенными физико-механическими свойствами, по-видимому, выгодней проводить при пониженных температурах. При этом доза радиолиза для оптимального структурирования несколько возрастает. Данные табл. 3 для смеси 5 на основе СКТВ-0,5

Таблица 3

Изменение физико-механических показателей радиационных вулканизатов на основе СКФ типа «Вайтон» (доза 25 Мрад) и СКТВ-0,5 (доза 9 Мрад) при 30° и 14 Мрад при —196°, облученных при разных температурах  
(составы смесей в табл. 1) \*

Смесь, №	Temperatura, °C					Смесь, №	Temperatura, °C				
	-196	-78	0	30	100		-196	-78	0	30	100
<b>Модуль при растяжении на 100%, кГ/см<sup>2</sup></b>										<b>Относительное удлинение при разрыве, %</b>	
1	—	34	71	33	37	1	—	290	190	180	170
2	—	26	60	75	120	2	—	430	210	190	150
5	10 26	—	—	12 29	—	5	525 300	—	—	350 170	—
<b>Сопротивление разрыву, кГ/см<sup>2</sup></b>										<b>Накопление остаточной деформации сжатия при 200° за 12 час, %</b>	
1	—	52	83	100	118	1	—	75	38	40	24
2	—	102	163	183	190	2	—	75	40	40	34
5	65 43	—	—	60 32	—	5	26 17	—	—	16 8	—
<b>Сопротивление раздиру, кГ/см<sup>2</sup></b>											

\* Для смеси 5 в числителе приведены исходные значения физико-механических характеристик, в знаменателе — те же величины после 2 суток старения при 300°.

показывают, что при низкотемпературном радиолизе получаются резины, которые по прочностным и эластическим характеристикам, по сопротивлению раздиру и теплостойкости превосходят резины, полученные облучением при комнатной температуре. В случае фторкаучуков соотношение  $G_d/G_c$  (табл. 2) практически мало отличается при разных температурах радиолиза, поэтому оптимальные условия радиационной вулканизации резин на основе СКФ типа «Вайтон», вероятно, определяются эффективностью радиационного структурирования, степень которого возрастает с повышением температуры. Пониженные физико-механические показатели вулканизатов, полученных при низкотемпературном радиолизе (табл. 3), обусловлены недостаточной степенью структурирования таких вулканизатов (рис. 3, 4). Следует отметить некоторое несоответствие между изменением физико-механических показателей (табл. 3) и кинетикой структурирования (рис. 3, 4) при радиолизе резин на основе СКФ типа «Вайтон» в интервале температур 30—100°. Некоторое улучшение физико-механических свойств радиационных вулканизатов, полученных при 100°, по-видимому, можно объяснить образованием термически устойчивых поперечных связей и отмеченными выше структурными изменениями макромолекул в процессе высокотемпературного радиолиза.

### Выводы

1. Исследовано влияние температуры в интервале — 196—100° на радиолиз эластомеров: СКТВ-0,5, СКФ типа «Вайтон» и некоторых резин на их основе, СКФ типа Kel-F, наиритов А и Б, СКЭП, ЭПТ, НК, СКИ-3, СКД, СКС-30, СКМС-30.
2. При повышении температуры радиолиза исследованных эластомеров интенсивность процессов спшивания и деструкции возрастает, причем эффективность деструкции возрастает в большей мере.
3. В каучуках ЭПТ, СКЭП, СКТВ-0,5 и СКИ-3 при температурах радиолиза 0, 25 и 50°, соответственно, обнаружена реверсия процесса структурирования.
4. В исследованных фторкаучуках соотношения радиационных выходов процессов спшивания и деструкции практически не изменяются во всем изученном интервале температур; в случае СКФ типа Kel-F степень спшивания соответствует степени деструкции.
5. При низкотемпературном ( $-196^{\circ}$ ) радиолизе выходы спшивания — величины  $G_c$  эластомеров СКС-30 и СКМС-30 одинаковы и составляют  $\sim 0.87$ , в то время как радиолиз этих эластомеров при 30° дает величины  $G_c$ , отличающиеся в два раза:  $G_{c(\text{СКС-30})} = 2.2$ , а  $G_{c(\text{СКМС-30})} = 1.1$ .

Указанные выше явления для различных эластомеров обусловлены их молекулярным строением, которое существенно влияет на изменение химических и физико-механических свойств радиационных вулканизатов.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
13 IX 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Бовей, Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры, Изд-во иностр. лит., 1959.
2. Т. С. Никитина, Е. В. Журавская, А. С. Кузьминский, Действие ионизирующих излучений на полимеры, Госхимиздат, 1959.
3. З. Н. Таракова, Диссертация, 1965.
4. А. Н. Праведников, С. С. Медведев, Труды I Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 269.
5. А. А. Miller, J. Phys. Chem., 63, 1775, 1959.
6. З. Н. Таракова, В. Т. Козлов, М. С. Фогельсон, М. Я. Капунов, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 4, 1204, 1962.
7. R. C. Ferguson, J. Amer. Chem. Soc., 82, 2416, 1960.
8. Т. Г. Дёгтева, И. М. Седова, А. С. Кузьминский, Высокомолек. соед., 5, 1485, 1963.

9. А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1957, № 7, 31.
10. А. С. Лыкин, Диссертация, 1966.
11. А. С. Новиков, В. Л. Карпов, Ф. А. Галил-Оглы, Н. А. Словохотова, Т. Н. Дюмаева, Высокомолек. соед., 2, 1761, 1960.
12. Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков, З. Н. Нудельман, Фторкаучуки и резины на их основе, изд-во «Химия», 1966.
13. В. Т. Козлов, З. Н. Тарасова, Высокомолек. соед., 8, 943, 1966.
14. I. Franc, E. Rabinowitch, Trans. Faraday Soc., 70, 420, 1934.
15. P. Alexander, A. Charlesby, M. Ross, Proc. Roy. Soc., A223, 392, 1954.
16. В. Ф. Дроздовский, И. А. Шохин, Н. А. Клаузен, Высокомолек. соед., 3, 852, 1961.

---

## EFFECT OF TEMPERATURE ON RADIOLYSIS OF SOME ELASTOMERS

*V. T. Kozlov, A. G. Evseev, P. I. Zubov*

### Summary

Rising of temperature of radiolysis of elastomers SKTV = 0,5 «Witon» and of some their vulcanizates, Kel-F, nairit A and B, SKEP, EPT, NK, SKI-3, SKD, SKS-30, SKMS-30 is accompanied with increase of crosslinking and degradation the latter usually is increased with higher rate. In EPT, SKEP, SKTV = 0,5 and SKI-3 at temperatures 0,25 and 50°C correspondingly reversion of structuration is observed. In SKF radiation yields of crosslinking ( $G_c$ ) and degradation practically do not change in the whole temperature range. In SKS-30 and SKMS-30  $G_c \approx 0,87$  at -196°C, but at 30°C  $G_c$  are equal to 2,2 and 1,1 correspondingly. The discovered phenomena are related to molecular structure of the elastomers.