

7. D. Bourgois, M. Joly, Kolloid. Z., 136, 25, 1954.
8. W. Theimer, Z. Naturforsch., 15, 346, 1960.
9. Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, Е. М. Белавцева, В. Б. Толстогузов, И. И. Мальцева, Высокомолек. соед., Б10, 640, 1968.
10. Г. Л. Слонимский, Т. И. Соголова, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 389, 1961.
11. Ж. Леб, Белки и теория коллоидных явлений, Гизалегпром, 1933, стр. 52.
12. Г. Л. Слонимский, В. Ф. Алексеев, В. Я. Гринберг, Д. Б. Изюмов, В. Б. Толстогузов, Высокомолек. соед., А11, 460, 1969.
13. J. W. Janus, B. E. Tabor, R. L. R. Darlow, Kolloid-Z., 205, 134, 1965.

УДК 678.41:532.72

ВЛИЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СКОРОСТЬ ДИФФУЗИИ ПОЛИИЗОПРЕНА В КАУЧУК

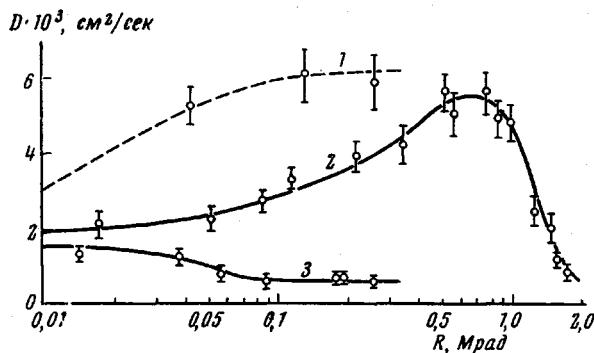
Ю. Б. Владими рский, Г. М. Захарев, С. А. Рылов

Натуральный каучук относится к полимерам, преимущественно спишающимся при облучении ионизирующим излучением в отсутствие кислорода [1], но в [2] показано, что в момент облучения проницаемость резиновой мембранны для газов увеличивается. Газопроницаемость полимера в высокоэластичном состоянии связана с флуктуациями его локальной плотности при тепловом движении отрезков цепей, т. е. определяется значением коэффициента диффузии макромолекул [3]. Изменение скорости диффузии макромолекул полимера в зависимости от дозы и условий облучения (присутствие газообразного кислорода или инертный газ) дают информацию о радиационной реакции полимера, так как спшивание и деструкция полимера в значительной степени изменяют его молекулярный вес, с которым связаны диффузионные свойства макромолекул.

Измеряли диффузию меченого синтетического полиизопрена (ПИ) с молекулярным весом $M \approx 2 \cdot 10^4$ в натуральный каучук (НК). Образцы каучука, изготовленные по ранее описанному способу [4], перед измерением диффузии облучали на рентгеновской трубке 11БХВ3-В в герметичном приборе, позволяющем производить облучение в аргоне, кислороде или атмосфере воздуха. Напряжение на трубке составляло 40 кв, и при анодном токе 60 ма мощность экспозиционной дозы составляла $7 \cdot 10^2$ рентген/сек. Поглощенную полимером дозу, задаваемую временем экспозиции, вычисляли по соотношениям Викторина [5], так как подавляющий вклад в дозу определялся фотоэффектом. Для облучения НК в атмосфере аргона или кислорода образцы предварительно вакуумировали в течение нескольких часов при давлении $\sim 10^{-4}$ мм рт. ст. и выдерживали перед облучением в указанных газах в течение суток. Метод измерения и вычисления коэффициента диффузии описан в [4].

Результаты измерений приведены на рисунке. После предварительного облучения НК в атмосфере аргона в интервале доз $R = 0 - 2,6 \cdot 10^5$ рад наблюдается монотонное уменьшение коэффициента диффузии необлученного ПИ в подвергнутые облучению образцы от $1,8 \cdot 10^{-13}$ до $0,6 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{сек}^{-1}$. Этот факт свидетельствует о спшивании макромолекул полимера в отсутствие кислорода. После облучения НК в воздухе в интервале доз $R = 0 - 1,8 \cdot 10^6$ рад скорость диффузии ПИ в НК вначале возрастает до $5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{сек}^{-1}$ при $R \approx 7 \cdot 10^5$ рад, а затем уменьшается до значений ниже, чем для необлученного образца. Вероятно, в присутствии кислорода сначала протекает процесс деструкции, а затем начинает преувеличивать процесс спшивания макромолекул НК. Подавление одного конкурирующего механизма другим может быть связано с изменением концентрации кислорода в процессе облучения при его связывании в ячейках Франка — Рабиновича [6] и блокировании полимерных радикалов. Коэффи-

циент диффузии синтетического ПИ в НК, облученном в атмосфере кислорода, оказался приблизительно вдвое больше, чем коэффициент диффузии ПИ в НК, облученном в воздухе, что можно объяснить эффективностью механизма деструкции в окисляющей среде. Предварительное облучение в воздухе синтетического меченого ПИ ($M \simeq 2 \cdot 10^4$) показало, что скорость



Зависимость коэффициента диффузии от дозы при облучении: 1 — в кислороде; 2 — на воздухе; 3 — в аргоне (для необлученных образцов $D = 1,8 \pm 0,2 \cdot 10^{-13}$ см²/сек)

его диффузии в необлученном НК значительно снизилась по сравнению с опытами, когда облучали НК. По-видимому, на процессы деструкции и спшивания оказывает влияние также первоначальная степень полимеризации.

Выводы

1. Предполагая возможность различных радиационных реакций, экспериментально исследовано влияние предварительного облучения рентгеновским излучением на скорость диффузии синтетического полиизопрена в натуральный каучук.

2. Установлено, что при облучении полимера в инертной среде (аргон) коэффициент диффузии монотонно уменьшается с ростом дозы, что укладывается в рамки представлений о механизме радиационного спшивания каучука.

3. При облучении в присутствии кислорода вначале до интегральной дозы $R = 7 \cdot 10^5$ рад наблюдалось увеличение подвижности макромолекул, а при больших дозах коэффициент диффузии уменьшался. Это свидетельствует о наличии двух конкурирующих процессов (деструкция и спшивание) при облучении в окислительной атмосфере. Из полученных закономерностей следует, что кислород стимулирует процесс деструкции.

4. Радиационные эффекты при облучении каучука рентгеновскими лучами зависят от поглощения дозы, газовой среды, в которой происходит облучение, и начальной степени полимеризации.

Ленинградский политехнический институт
им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
9 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

- А. С в о л л о у, Радиационная химия органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1963.
- Н. С. Тихомирова, Ю. М. Малинский, В. Л. Карпов, Докл. АН СССР, 130, 1031, 1960.
- А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, изд-во «Химия», 1968, стр. 491.
- С. Е. Бреслер, Г. М. Захаров, С. В. Кириллов, Высокомолек. соед., 3, 1072, 1961.
- Т. А. V i c t o r e e n, J. Appl. Phys., 14, 95, 1943; 20, 1141, 1949.
- Ф. Б о в е й, Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 70.