

УДК 541.64:678.763:537

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КРИСТАЛЛИЗУЩЕГОСЯ ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА ПРИ γ -ОБЛУЧЕНИИ

**Ф. А. Махлис, Л. Я. Никитин, А. К. Волкова,
М. Н. Тихонова**

При облучении кристаллизующихся полимеров фазовое состояние оказывает не менее значительное влияние на изменение их структуры и свойств, чем температура облучения, поглощенная доза, окружающая среда и др. Однако влияние кристалличности на радиационно-химические превращения в полимерах рассмотрено лишь отдельными авторами применительно к пластикам, в основном к полиэтилену [1—7]. Эластомерные материалы в указанных работах не рассматривались. Существенным недостатком работ [1—5] являются используемые в них методы обеспечения различного фазового состояния при облучении: во-первых, применение образцов полиэтилена различной химической структуры, что обеспечивает значительные отличия в степени кристалличности [1, 2]; во-вторых, облучение материала при различных температурах, лежащих выше и ниже температуры плавления кристаллитов [5]. Сопоставление результатов, соответствующих этим принципиально различным условиям эксперимента, не является правомерным. Следует отметить, что даже применительно к пластикам нет однозначного мнения о степени и механизме влияния фазового состояния полимера на изменение его структуры и свойств. При этом некоторые предложенные механизмы не представляются достаточно обоснованными [8].

Цель настоящей работы — изучение влияния кристалличности каучуков на изменение их структуры и свойств в зависимости от тепловой истории и условий облучения. Исследования проводили на полихлоропреновом каучуке наирит Б, кристаллизующемся даже при комнатной температуре.

Экспериментальная часть

Использовали источник γ -излучения Co^{60} . Мощность поглощенной дозы составляла 1,8 $M\text{рад}/\text{час}$. Облучение проводили при низких (-196 и -78°), комнатной (25 — 30°) и повышенной (75°) температурах.

Кристаллизацию образцов проводили в ненапряженном состоянии в воздушной среде при комнатной температуре (400 час.) и при температуре максимальной скорости кристаллизации (-10° , 70 час.). Предполагалось, что в указанных условиях образцы достигали максимально возможной степени кристалличности [9]. Использовали следующие варианты температурных режимов кристаллизации и облучения: кристаллизация при комнатной температуре — облучение при -78 , 25 — 30° ; кристаллизация при -10° — облучение при -78° . Аморфизацию образцов проводили термостатированием при 80° в течение 2 час. Перед началом облучения при низкой температуре предварительно аморфизованные и закристаллизованные образцы подвергали резкому переохлаждению погружением в жидкий азот, после чего быстро переносили в сосуд «Дьюара», подготовленный для облучения. Поскольку температура стеклования наирита Б значительно выше, чем указанная температура облучения, то можно утверждать, что структура каучука, сформировавшаяся к моменту резкого переохлаждения, останется зафиксированной на все время облучения. Условия

кристаллизации и послерадиационной тепловой обработки образцов, а также температуры облучения приведены в таблице.

Золь-фракцию определяли по разнице веса образца до и после экстракции в *m*-ксилоле при интенсивном перемешивании. Концентрацию поперечных связей рассчитывали из данных по равновесному набуханию с помощью диаграмм [10] и уравнения Флори-Ренера [11, 12]. Термомеханические кривые снимали при постоянном

Температурные режимы обработки образцов

Образец, №	Температура облучения, °С	Фазовое состояние во время облучения	Температура кристаллизации, °С	Тепловая обработка перед измерениями, °С/час
1		Необлученный образец	—	80/2
2		»	25	—
3	—78	Аморфный	—	—
4	25—30	»	—	—
5	+75	»	—	—
6	—78	Кристаллический	—10	—
7	—78	»	—10	80/2
8	—78	»	25	80/2
9	25—30	»	25	—
10	25—30	»	25	80/2
11	25—30	»	25	80/2 *

* С последующей выдержкой при комнатной температуре в течение 240 час.

нагружении на образец диаметром 8 мм и высотой 5 мм. Величина деформации передавалась через металлический поршень и кварцевый шток на измерительный индикатор часовного типа. Релаксацию напряжения измеряли на релаксометре осевого сжатия при комнатной температуре [13]. Напряжение, соответствующее каждой поглощенной дозе, определяли на отдельных образцах, а затем нормировали к исходному значению. В этом случае все образцы были предварительно облучены в свободном состоянии при дозе 7 Мрад. Физико-механические испытания проводили с помощью общепринятых методик.

Результаты и их обсуждение

Влияние фазового состояния каучука на радиационное структурирование. Степень поперечного спшивания в облученных эластомерах обычно определяют по максимуму набухания в соответствующем растворителе и по результатам измерения релаксации напряжения в образцах. На рис. 1 приведены некоторые результаты определения плотности структурирования в невулканизированном наирите Б, облученном в различных фазовых состояниях. Соответствующие данные по непрерывной и прерывной релаксации напряжения при сжатии приведены на рис. 2. Известно, что непрерывная релаксация напряжения обусловлена протеканием деструктивных процессов, а прерывная — структурированием и деструкцией одновременно [14, 15].

Из этих рисунков видно, что плотность структурирования в закристаллизованном каучуке значительно меньше, чем в полностью аморфном образце. Для объяснения этого явления целесообразно сопоставить результаты, полученные при облучении каучука в аморфном и кристаллическом* состоянии при температуре, ниже температуры стеклования. Известно, что количество первичных активных частиц, образующихся под действием облучения в обеих фазах полимера (кристаллической и аморфной), одинаково

* В дальнейшем, для краткости образцы, достигшие максимальной степени кристалличности, мы будем называть кристаллическими, несмотря на то, что содержание аморфной фазы в том же образце значительно.

во [6, 16]. Высокая степень упорядоченности кристаллической фазы выгодно отличается в отношении вероятности поперечного сшивания от крайне высокой неупорядоченности молекулярной структуры аморфизованного образца, причем эти полностью противоположные степени структурной упорядоченности жестко зафиксированы при облучении в стеклообразном состоянии. Поэтому нет оснований предполагать, что возможно более интенсивное сшивание в аморфной фазе.

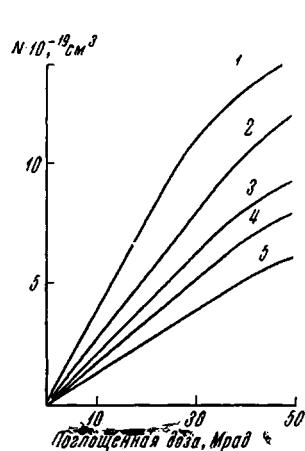


Рис. 1

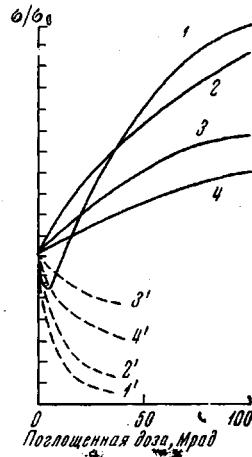


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость плотности поперечных связей в γ-облученном наирите Б от поглощенной дозы, тепловой предыстории образца и температуры облучения.

Образцы: 1—4; 2—3; 3—10; 4—9 и 5—6; N — число поперечных связей

Рис. 2. Зависимость релаксации напряжения при облучении от тепловой предыстории образцов. Измерения проводили при комнатной температуре:

1—4 — прерывистая, 1'—4' — непрерывная релаксация. Образцы: 1, 1'—5, 2, 2'—3, 3, 3'—7 и 4, 4'—6

Известно, что основным морфологическим типом кристаллической структуры в наиритах являются зерна, представляющие собой набор монокристаллических ламелей, размер которых уменьшается с ростом степени переохлаждения [17]. При этом складчатая упаковка полимерной молекулы в кристаллите означает, что наиболее близко друг к другу расположены различные участки одной и той же молекулы. Если учесть, что подвижность сегментов молекул одинаково сильно заторможена в обеих фазах, то, по-видимому, рекомбинация полимерных радикалов внутри кристаллита более предпочтительна, чем выход значительной части образовавшихся радикалов в аморфную область, как это предположил Чарльзби [8]. В то же время некоторая часть радикалов, вероятно, может мигрировать к поверхности кристаллитов, образуя химические связи между аморфными и кристаллическими областями полимера.

По-видимому, с учетом изложенных соображений, различие в структурировании закристаллизованного и аморфизованного наиритов обусловлено следующими обстоятельствами. В аморфной фазе, характеризующейся беспорядочным расположением полимерных молекул, образуются поперечные связи в основном между различными молекулами, а вероятность внутримолекулярных сшивок очень мала. В кристаллической фазе значительно возрастает вероятность внутримолекулярного сшивания, т. е. образования связи между соседними складками одной и той же молекулы, образующей кристаллит. Предположение о преимущественном образовании межмолекулярных и внутримолекулярных связей при облучении аморфизованных и кристаллических образцов наирита подтверждается также данными изме-

рений золь-фракции, термомеханических характеристик и прочностных свойств, результаты которых изложены ниже. Образование внутриламеллярных связей в монокристаллах полиэтилена убедительно показано Такамизавой [7].

Внутримолекулярные спшивки являются значительно менее эффективными, чем межмолекулярные, особенно при температурах, превышающих температуру плавления. Из рис. 3 видно, что при повышении температуры деформация образцов, облученных в кристаллическом состоянии, резко возрастает в сравнении с аморфными.

При увеличении поглощенной дозы различие в числе поперечных связей, образованных в аморфном и кристаллическом образцах, уменьшается, а влияние этого различия на свойства материала становится незначительным. Это обстоятельство объясняется тем, что общая концентрация поперечных связей в аморфной фазе становится достаточно велика, кристаллиты эффективно «пришиваются» к аморфной фазе, а более крупные кристаллиты необратимо разрушаются.

Известно, что свободные радикалы, образованные под действием излучения в кристаллических областях, могут удерживаться там длительное время. Кроме того, наличие кристаллических областей ограничивает подвижность сегментов цепи в аморфных областях, что ингибирует процесс рекомбинации свободных радикалов. Участие захваченных свободных радикалов в дальнейших реакциях может сенсибилизироваться при повышении температуры, приводящем к плавлению кристаллитов. Из рис. 1—3 видно, что плотность поперечных связей после прогрева образцов, облученных в закристаллизованном состоянии, значительно возросла.

Выше отмечалось, что метод определения плотности спшивания по результатам измерения максимума набухания нашел широкое применение в радиационной химии эластомеров. При использовании этого метода исходят из уравнения Флори — Ренера, справедливого при условии случайного распределения поперечных связей [11, 12]. Однако при облучении сильно закристаллизованных эластомеров использование метода недостаточно правомерно, из-за того, что в этом случае распределение поперечных связей в образце далеко не случайно. Здесь величина максимума набухания лишь качественно характеризует степень поперечного спшивания, так как определить вклад внутриламеллярного структурирования в процессе набухания не представляется возможным. Кроме того, даже если бы и удалось определить количество образовавшихся межмолекулярных спшивок, этого оказалось бы недостаточно для оценки влияния структуры полимера на его свойства из-за существенного различия в механизме влияния межмолекулярного и внутримолекулярного структурирования на поведение материалов при различных температурах. Утверждение Трелоара [12] о том, что внутримолекулярные связи ничего не вносят в упругую реакцию сетки, недостаточно правомерно в случае внутриламеллярного спшивания.

По-видимому, здесь наиболее подходящими окажутся методы, основанные на измерении релаксационных характеристик в широком диапазоне температур. К этим методам следует отнести прежде всего измерение релаксации напряжения при различных температурах и термомеханические методы.

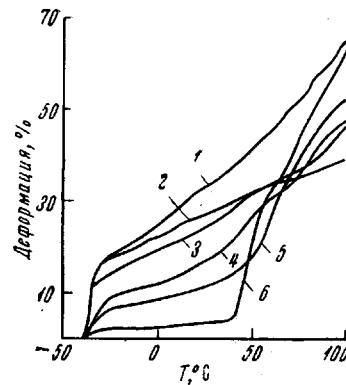


Рис. 3. Термомеханические кривые образцов, облученных в кристаллическом и аморфном состояниях. Поглощенная доза — 15 Мрад

Образцы: 1 — 4; 2 — 4; 3 — 10;
4 — 41; 5 — 9 и 6 — 2

Влияние фазового состояния полимера на радиационную деструкцию.

При облучении закристаллизованных полимеров более предпочтительными являются процессы, обусловленные разрывом С—Н-связей, чем С—С-связей. Это связано со способностью водородного атома диффундировать из кристаллита, в отличие от стремления радикалов, образованных при разрыве С—С-связей, рекомбинировать. Повышенная способность этих радикалов к рекомбинации связана также с ограниченной диффузией посторонних молекул в кристаллите.

Действительно, выполненные нами измерения золь-фракции и непрерывной релаксации напряжения показали, что радиационная деструкция в кристаллической фазе значительно ниже, чем в аморфной. При увеличении поглощенной дозы эти различия в золь-фракции уменьшаются. Золь-фракция, измеренная в закристаллизованных образцах, прогретых после облучения, оказалась ниже, чем в непрогретых образцах. Скорость релаксации напряжения значительно уменьшилась после прогрева облученного кристаллического образца. По-видимому, это связано с восстановлением разорванных концов цепей при нагреве образца. В отсутствие прогрева растворитель, диффундирующий в полимер, фиксирует разрывы в цепи молекулы. При увеличении дозы (D) влияние прогрева уменьшается.

Обычно содержание золь-фракции характеризует степень деструкции S облученного полимера, при этом графическое представление зависимости $(S + \gamma S) = f(I/D)$ позволяет определить соотношение актов деструкции и структурирования, как показано Чарльзи и Пиннером [18]. При представлении полученных нами экспериментальных данных в координатах $(S + \gamma S)$ и I/D оказалось, что в случае облучения аморфного полимера указанная зависимость, как и требует теория, является линейной. Однако в случае облучения закристаллизованного образца отмечено значительное отклонение от линейности при тех же поглощенных дозах. По-видимому, это отклонение связано с тем, что здесь отсутствует случайное распределение актов деструкции, особенно при наличии в каучуке крупных кристаллитов, полученных в равновесных условиях кристаллизации.

Кристаллизуемость облученного наирита. Как уже упоминалось, способность облученных полимеров к кристаллизации изучалась в основном на примере полиэтилена [4, 5]. В этих работах показано, что решающее влияние на температуру плавления кристаллитов полиэтилена оказывает температура облучения, характеризующая фазовое состояние полимера. При объяснении этого явления авторы работы [5] исходят из предположения о том, что кристаллиты полиэтилена состоят из ориентированных участков различных молекул. Согласно современным представлениям, кристаллиты полиэтилена состоят из многократно изогнутых складчатых полимерных молекул, что позволяет более четко объяснить природу влияния фазового состояния. Кроме того, различное фазовое состояние полиэтилена в работе [5] достигалось использованием значительно отличающихся температур облучения, что само по себе не позволяет делать однозначные выводы.

Из рис. 3, на котором приведена серия термомеханических кривых, полученных нами при постоянном нагружении образцов, видно, что в образце, облученном в закристаллизованном состоянии (образец 9), сохранилась достаточно высокая кристалличность. Образец 4, облученный в аморфном состоянии, не закристаллизовался даже после десятидневной выдержки. Плотность внутримолекулярных спивок и связей между обоими фазами в закристаллизованном образце оказалась настолько велика, что даже прогрев не смог полностью разрушить все кристаллиты (образец 10). При этом кристаллиты, разрушенные при прогреве, благодаря образующимся связям в значительной степени восстанавливаются после некоторой выдержки (образец 11).

Одним из методов исследования кристаллизации каучуков является измерение напряжения при постоянной температуре [14, 19]. Из рис. 4 видно, что образцы, облученные в закристаллизованном состоянии обладают

повышенной склонностью к рекристаллизации. По-видимому, причиной является меньшая эффективность внутримолекулярных спивок в отношении торможения рекристаллизации, чем межмолекулярных связей, концентрация которых в кристаллических областях значительно ниже. Кроме того, повышенная концентрация спивок на поверхности раздела фаз, обусловленная миграцией свободных радикалов, электронного возбуждения или заряда к поверхности кристаллитов, также может способствовать рекристаллизации. Наглядным примером является более высокая начальная скорость рекристаллизации в облученном образце 8, чем в неувулканизированном каучуке (образец 1).

Способность облученного каучука к рекристаллизации имеет большое значение при радиационной вулканизации резины. Так, если радиационный вулканизат должен обладать повышенной прочностью, то, по-видимому, облучение следует проводить в закристаллизованном состоянии. Сравнение образцов наирита Б, облученных в различных фазовых состояниях, показало, что образцы, облученные в закристаллизованном состоянии, обладали более высокой прочностью (на 30—40%) по сравнению с аморфными.

В других случаях требуется повышенная морозостойкость радиационных вулканизатов, которая во многих случаях ограничена процессами кристаллизации каучука при низких температурах. По-видимому, в этом случае более целесообразно проводить радиационную вулканизацию, используя аморфизованный полимер.

В каждом конкретном случае выбор степени кристалличности и условий кристаллизации материала, подвергаемого радиационной вулканизации, даст возможность получить оптимальные свойства радиационных вулканизатов.

Наполненные или химически спищие резиновые смеси. Влияние фазового состояния полимеров в наполненной смеси на соотношение процессов внутримолекулярного и межмолекулярного структурирования, а также на процессы деструкции внешние менее выражено из-за образования значительного сажекаучукового геля в процессах предварительной переработки (данные золь-гель анализа и набухания). Однако нет оснований предполагать, что собственно механизм спшивания и деструкции в кристаллической фазе может существенно измениться.

Что же касается влияния фазового состояния полимера при облучении на его способность к кристаллизации и физико-механические характеристики, то учет условий кристаллизации каучука необходим. Образцы наирита, наполненные углеродной сажей, обладали после облучения в закристаллизованном состоянии более высокими (на 20—30%) прочностными характеристиками.

При облучении химически спищих резин влияние фазового состояния полимера при облучении зависит от степени химической вулканизации резины и способности ее к радиационным спшиванию и деструкции.

Выводы

1. При γ -облучении наирита Б в кристаллических областях полимера образуются преимущественно внутримолекулярные, а в аморфных — межмолекулярные химические связи. Это обуславливает существенные разли-

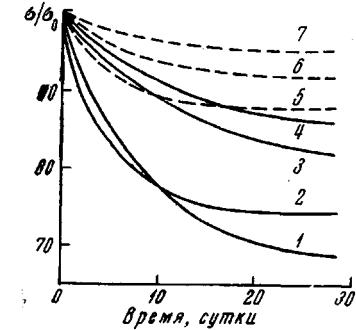


Рис. 4. Релаксация напряжения при сжатии (20%) в зависимости от тепловой и радиационной предыстории образцов. Измерения проводили при комнатной температуре. Сплошные кривые — 10; пунктир — 100 Мрад

Образцы: 1 — 4; 2 — 8; 3 — 3;
4 — 5; 5 — 8; 6 — 3; 7 — 5

чия в растворимости, кристаллизуемости и в физико-механических свойствах каучука, облученного в закристаллизованном или аморфном состояниях.

2. Радиационная деструкция и эффективная плотность структурирования в закристаллизованном каучуке меньше, чем в аморфизованном. Дополнительный прогрев после облучения увеличивает структурирование и уменьшает деструкцию в кристаллических областях полимера.

3. При облучении каучука в сильно закристаллизованном состоянии определение плотности поперечных связей по максимуму набухания, а степени деструкции — по содержанию золь-фракции может привести к значительным ошибкам. Следует использовать термомеханические методы.

4. При проведении радиационной вулканизации резин на основе быстро кристаллизующихся каучуков улучшение свойств вулканизата может быть достигнуто оптимальным выбором фазового состояния и температуры облучения.

Научно-исследовательский
институт резиновой промышленности
Филиал научно-исследовательского
института резиновой промышленности

Поступила в редакцию
22 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Kitamaru, L. Mandelkern, J. Fato, J. Polymer Sci., 82, 511, 1964.
2. R. Kitamaru, L. Mandelkern, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3529, 1964.
3. W. Glenz, H. G. Kilian, F. H. Müller, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, 206, 33, 1965.
4. R. Blackburg, A. Charlesby, R. J. Woods, Europ. Polymer J., 1, 161, 1965.
5. Г. П. Ушаков, Ю. А. Гущо, Ю. С. Лазуркин, В. С. Казаков, Высокомолек. соед., 2, 1512, 1960.
6. А. Чарльзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.
7. K. Takamizawa, M. Takayahagi, Makromolek. Chem., 128, 236, 1969.
8. A. Charlesby, Advances in chemistry Series, Washington, 1967, N 66.
9. Б. М. Горелик, М. Ф. Бухина, Каучук и резина, 1967, № 2, 25.
10. М. Н. Шварц, Каучук и резина, 1957, № 7, 31.
11. Т. Алфрей, Механические свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1952.
12. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
13. Резина, Определение релаксации напряжения при осевом сжатии. ГОСТ 9982-62.
14. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, изд-во «Химия», 1964.
15. Дж. Данн, Дж. Сканлан, Химия и технология полимеров, 1964, № 11, 77.
16. А. Своллоу, Радиационная химия органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1969.
17. М. Ф. Бухина, Г. Е. Новикова, Г. Т. Ткаченко, Высокомолек. соед., Б9, 626, 1967.
18. A. Charlesby, S. Pinner, Proc. Roy. Soc., A249, 367, 1959.
19. М. Ф. Бухина, Диссертация, 1963.

CHANGES IN STRUCTURE AND PROPERTIES IN γ -IRRADIATED CRYSTALLIZABLE CHLOROPRENE RUBBER

F. A. Makhlis, L. Ya. Nikitin, A. H. Volkova, M. N. Tikhonova

Summary

The influence of the phase state of nairite B rubber on structural changes after γ -irradiation at different temperatures was studied. The density of cross-linking, the speed of continuous, and steady state relaxation tension, and thermomechanical properties were measured. Intramolecular cross-links are formed mainly in the crystalline regions of the polymer, and intramolecular cross-links are formed in the amorphous regions. Structure formation and degradation takes place easier in amorphous regions more easily than in crystalline regions. Heating after radiation increases the density of cross-linking in crystalline samples. The determination of the extent of structure formation and degradation by gel-zol analyse and by equilibrium swelling in rubbers containing a large degree of crystallinity gives false results. The capacity of the elastomer to sequential recrystallization depends on its phase condition during irradiation.