

Обращение ряда Q для мономеров ВП, МВП и ДМВП дает основание предполагать, что введение метильных групп создает сопряжение, которое стабилизирует двойную связь и уменьшает реакционную способность мономера. Но поскольку более активные мономеры дают более стабильные радикалы, то ряд значений $1/r_1$ для указанных винилпиридинов имеет порядок, аналогичный ряду изменений $1/r_2$.

Выводы

Определены значения констант сополимеризации гомологов 2-винилпиридина (ВП) r_1 с триэтилентикольдиметакрилатом (ТГМ-3) r_2 . Для ВП — ТГМ-3 $r_1 = 0,405 \pm 0,03$ и $r_2 = 0,91 \pm 0,25$; для 4-метил-2-винилпиридин — ТГМ-3 $r_1 = 0,204 \pm 0,019$ и $r_2 = 0,607 \pm 0,162$ и для 4,6-диметил-2-винилпиридин — ТГМ-3 $r_1 = 0,19 \pm 0,067$ и $r_2 = 0,449 \pm 0,179$.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
5 VIII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Joshi, S. Karig, J. Polymer Sci., 14, 508, 1954.
2. А. И. Езраиелев, Э. Л. Брохина, Е. С. Роккин, Высокомолек. соед., A11, 1670, 1969.
3. Г. П. Гладышев, Полимеризация винильных мономеров, Алма-Ата, 1964, стр. 206, 208.
4. Т. Алфрей, Д. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 83.
5. А. Б. Даванков, Л. Б. Зубакова, А. А. Гуров, Высокомолек. соед., 6, 237, 1964.

УДК 541.(64+15)

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВО ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ЭЛАСТОМЕРАХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ γ -ОБЛУЧЕНИЯ

*А. Б. Крюкова, А. С. Кузьминский, Н. С. Гилинская,
Ф. А. Галил-Оглы, Г. А. Санкина*

Под действием ионизирующих излучений в высокомолекулярных соединениях одновременно протекают процессы деструкции главных молекулярных цепей и спшивания полимерных молекул поперечными связями с образованием геля [1–3].

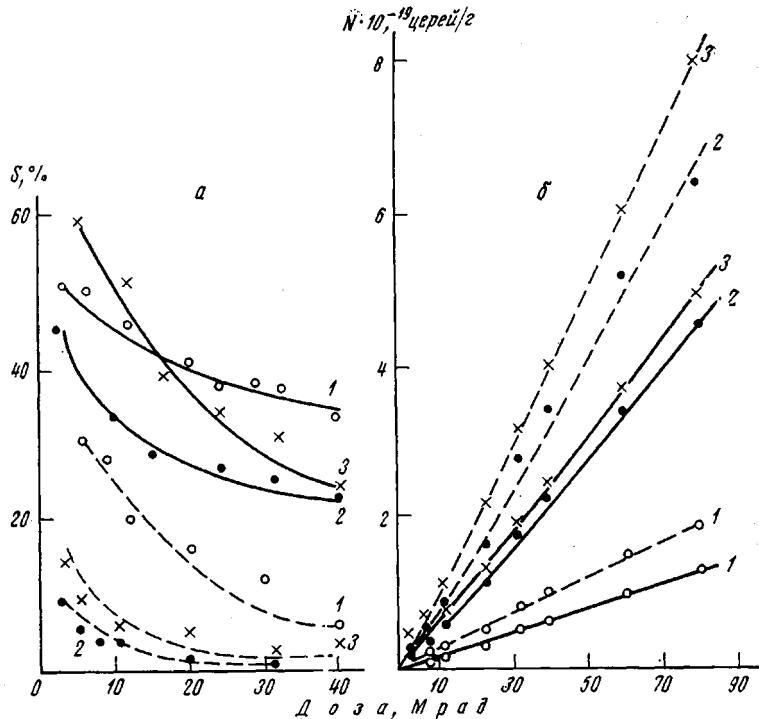
Поведение фторсодержащих полимеров при радиационном воздействии различно. В противоположность политетрафторэтилену, который в значительной степени деструктируется при действии радиации, фторэластомеры, содержащие в мономерных звеньях атомы водорода, при облучении образуют пространственно-сплошную сетку. Хотя процесс спшивания и является преобладающим, в заметной степени происходит разрыв молекулярных цепей полимеров [4, 5].

В задачу настоящего исследования входило определение радиационно-химического выхода спшивания $G_{\text{сп}}$ и деструкции G_d при γ -облучении фторсодержащих эластомеров на воздухе и в условиях изоляции от него.

Объектами исследования служил сополимер фтористого винилидена с трифторхлоратиленом (сополимер 1), с гексафторпропиленом (сополимер 2) и с перфторалкилвиниловым эфиrom (сополимер 3). Молекулярный вес полимеров — 200 000 — 400 000. Облучение проводили на источнике γ -излучения Co^{60} при мощности дозы

$\sim 1 \text{ Mrad/час}$ и температуре $30-40^\circ$ на воздухе и в безвоздушной среде в интервале доз $5-80 \text{ Mrad}$.

В работе использовали методы измерения золь-фракции и равновесного набухания сшитой части полимера в ацетоне*. В соответствии с уравнением Чарлзби — Пиннера [6] при одновременно протекающих радиационно-химических процессах сшивания и деструкции значения золь-фракции $S + \sqrt{S}$ изменяются прямолинейно в зависимости от обратной величины поглощенной дозы облучения I/R . Экстраполяция на ось ординат дает значения G_d/G_{cm} , характеризующие соотношение актов



Зависимость количества золь-фракции S (а) и скорости образования сшивок N , цепей/г (б) от дозы при γ -облучении сополимеров 1—3 (цифры у кривых) на воздухе (сплошные линии) и в безвоздушной среде (пунктир)

деструкции и сшивания в полимере при облучении. В случае облучения на воздухе значения $S + \sqrt{S}$ выше, чем в его отсутствие. При этом значения G_d/G_{cm} для сополимеров 2 и 3 на воздухе составляют 0,8, в изоляции от воздуха — 0,22 и 0,25. В тех же условиях облучения для сополимера 1 значения G_d/G_{cm} равны 0,9 и 0,5 соответственно.

Приведенные на рисунке кривые изменения золь-фракции во фторэластомерах с ростом дозы облучения показывают, что независимо от условий облучения количество золь-фракции S уменьшается. Однако в присутствии кислорода воздуха ее величина в 8—10 раз выше, чем в случае облучения в безвоздушной среде. Можно предположить, что присутствие кислорода воздуха ингибирует структурирование. В случае сополимера 1 структурирование как на воздухе, так и в его отсутствие протекает с меньшей скоростью, чем у сополимеров 2 и 3.

Количество сшитых цепей, образующихся во фторэластомерах, при γ -облучении увеличивается с ростом дозы облучения. Однако в присутствии кислорода воздуха структурирование протекает с меньшей скоростью (рисунок, б). G_{cm} исследованных фторэластомеров, приведенные в таблице, показывают, что при облучении в отсутствие воздуха G_{cm} в 1,5 раза выше, чем на воздухе.

* В работе принимала участие И. К. Соснова.

Ухудшение показателей теплового старения радиационных вулканизатов фторэластомеров, полученных облучением на воздухе, связано, по-видимому, как с меньшей густотой вулканизационной сетки, так и с наличием значительного количества низкомолекулярных фракций. Кроме того, сопротивление радиационных вулканизатов тепловому старению зависит от наличия нестойких связей, возможность образования которых уменьшается в отсутствие воздуха, а также в ряду сополимеров $1 > 2 > 3$.

Значения $G_{\text{сп}}$ и G_{Δ} и свойства радиационных вулканизатов фторсодержащих эластомеров

Сополи- мер, №	Облучение				Остаточная деформация сжатия (%) при 250° вулканизатов, полученных облучением			
	без воздуха		на воздухе		на воздухе		без воздуха	
	$G_{\text{сп}}$	G_{Δ}	$G_{\text{сп}}$	G_{Δ}	1	1	3	5
1	0,20	0,18	0,32	0,16	100	85	100	—
2	0,78	0,62	1,08	0,24	92	59	87	94
3	0,90	0,72	1,46	0,37	87	46	70	78

По перечисленным причинам радиационный вулканизат сополимера 3, полученный в отсутствие воздуха, характеризуется наибольшим сопротивлением накоплению остаточной деформации сжатия при высокой температуре (таблица).

Выводы

Скорости радиационно-химического структурирования и деструкции фторсодержащих эластомеров на основе сополимеров фтористого винилидена с трифторхлорэтиленом (сополимер 1), с гексафторпропиленом (сополимер 2) и с перфторалкилвиниловым эфирем (сополимер 3), а также поведение их радиационных вулканизатов в напряженном состоянии при высоких температурах определяются как типом полимера, так и условиями облучения. Скорость структурирования сополимеров 2 и 3 выше, чем сополимера 1; кислород воздуха ингибирует структурирование при γ -облучении; при облучении в присутствии кислорода воздуха золь-фракция в 8–10 раз выше, чем в изоляции от него; оптимальным является вулканизат сополимера 3, полученный облучением в отсутствие воздуха.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
10 VIII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Болт, Дж. Кэррол, Действие радиации на органические материалы, Атомиздат, 1965, стр. 55.
2. Э. Э. Финкель, С. С. Лещенко, Р. П. Брагинский, Радиационная химия и кабельная техника, Атомиздат, 1968, стр. 82, 83.
3. Химические реакции полимеров, т. II, под ред. З. А. Роговина, изд-во «Мир», 1967, стр. 99.
4. A. Ferse, H. Wuckel, W. Koch, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 224, 1, 1970.
5. A. Ferse, H. Wuckel, Plaste und Kautschuk, 7, 473, 1968.
6. A. Charlesby, S. H. Pinney, Proc. Roy. Soc., A249, 367, 1959.