

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XV

1973

№ 6

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.(64+15): 539

ВЛИЯНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

*Т. Я. Сатина, К. А. Асланян, Р. Г. Аршакуни,
Р. В. Багдасарян, М. Б. Чрян*

Ионизирующее излучение вызывает в полимерах два противоположных процесса — деструкцию и структурирование, которые приводят к резким изменениям физических и химических свойств полимерного материала. Поскольку γ -радиация изотопных источников и электронное излучение невысокой энергии не дают остаточной наведенной активности в облучаемом полимере, их широко используют для радиационной обработки с целью улучшения физико-механических характеристик полимера путем изменения его структуры.

Структурные особенности полимера определяют его устойчивость к излучению, а также ход и интенсивность процесса старения. Так, было замечено, что неориентированные волокна и пленки начинают сшиваться при меньших дозах облучения, чем ориентированные. Облучение полиэтилентерефталата быстрыми электронами вызывало аморфизацию полимера, связанную с транс-гош-изомеризацией вокруг связи $-\text{CH}_2-$ [1].

Систематические исследования влияния радиации на структуру синтетических каучуков проведены только для бутилкаучука. При малых дозах облучения наблюдалась деструкция полимерных цепей; при увеличении дозы облучения преобладает процесс сшивания с симбатным увеличением прочности [2].

Хлоропреновые каучуки легко подвергаются радиационно-химическим превращениям. Согласно правилу Милура [2], они относятся к типу сшиваемых полимеров под действием радиации. Однако замечено [3], что при малых дозах радиации в неопрене происходит деструкция макромолекул; структурирование преобладает при более высоких дозах.

В данной работе изучали взаимосвязь структуры полихлоропрена со структурными и химическими превращениями, происходящими в молекуле под влиянием ионизирующего излучения. Наряду с чисто радиационным воздействием исследовали также влияние терморадиационного воздействия. В обоих случаях опыты проводили в атмосфере воздуха.

Экспериментальная часть

Исследовали хлоропреновый каучук (наирит НП), температура полимеризации 10° , стабилизатор П-23 с концентрацией 2% от весовой доли полимера. Образцы для исследований изготавливали выпариванием 6%-ного раствора полихлоропрена в четыреххлористом углероде на ртутной поверхности. Толщина пленок составляла 25—30 мкм.

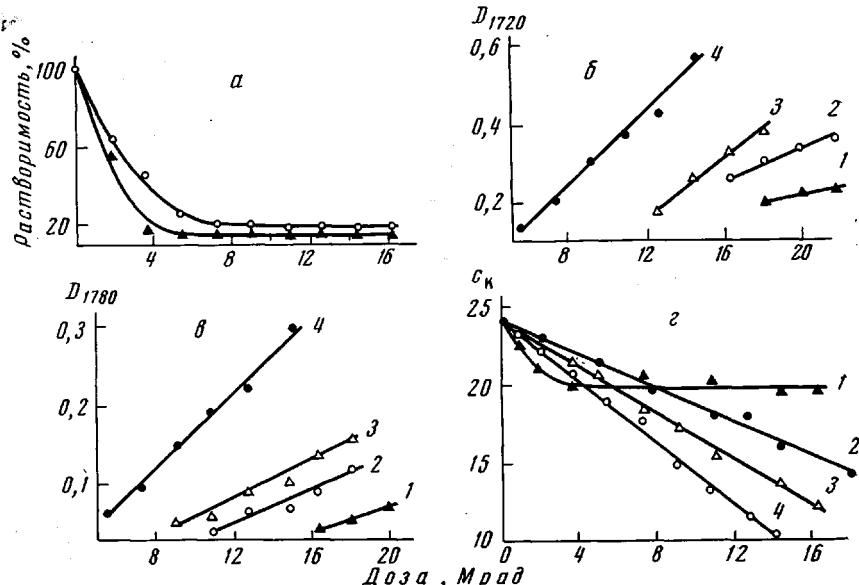
Облучение проводили на изотопной (Co^{60}) γ -установке К-120 000. Для терморадиационной обработки исследуемых образцов был изготовлен радиационно-химический аппарат с автоматическим регулированием температуры нагрева при помощи релейного устройства. Постоянство нагрева во время облучения составляло $\pm 1^\circ$. Измерения температуры осуществляли термопарой. Методом химической дозиметрии определяли мощность дозы в реакционной части аппарата. Неравномерность облучения на поверхности исследуемых образцов не превышала 1%.

Структурные и химические превращения, протекающие в полихлоропрене в зависимости от дозы облучения и температуры прогрева, исследовали методом ИК-спектроскопии. Радиационное окисление, сопутствующее старению полимера, наблюдали по возникновению и росту карбонильных (1720 см^{-1}) и карбоксильных (1780 см^{-1}) полос поглощения. По поведению полосы 780 см^{-1} изучали изменение кристаллической структуры полихлоропрена [4]. Параллельно проводили измерения растворимости образцов в бензole.

Эксперимент проводили следующим образом: после изготовления образцы выдерживали при комнатной температуре 10–15 суток, необходимых для достижения максимальной кристалличности [4]. Спектр снимали на второй день после облучения.

Результаты и их обсуждение

На рисунке, а представлено изменение растворимости полихлоропрена в бензоле с увеличением дозы облучения. Облучение начато с дозы 2 Mrad . Как при комнатной температуре, так и при нагреве (70 и 90°) мы наблюдали резкое падение растворимости с минимумом при 4 Mrad . Таким образом, с дозы 2 Mrad уже начинается процесс структурообразования, в то время как в работе [5] были приведены данные о деструкции



Зависимости растворимости в бензоле (а), интенсивности полос поглощения карбонильных (б) и карбоксильных групп (в) и степени кристалличности наирита НП (г) от дозы облучения при 25 (1); 55 (2); 70 (3) и 90° (4)

полихлоропрена при терморадиационном воздействии до $1,8 \text{ Mrad}$ (65 – 70°). Интересен сам характер кривых изменения растворимости: растворимость падает до значения 20% , в дальнейшем остается неизменной. Между тем, на рисунке, б, в наблюдается возникновение и рост карбонильных и карбоксильных групп. Обычно связанный с окислением процесса деструкции в данном случае не происходит. Очевидно, связи связывают большие участки молекул, и местные разрывы не сказываются на способности к растворению. Можно также предположить, что процесс структурирования сильно превалирует над окислительной деструкцией и последняя проходит незамеченной.

Мы изучали структурные превращения в полимере при воздействии радиации. На рисунке, г представлено изменение степени кристалличности наирита НП с увеличением дозы облучения (кривая 1), а также при терморадиационном воздействии. До 4 Mrad значения степени кристалличности

сти у образцов, подвергнутых терморадиационному воздействию, превышают величины кристалличности только облученного образца. Мы предполагаем, что при терморадиационном воздействии происходит процесс вторичной кристаллизации, с повышением температуры увеличиваются степени свободы участков макромолекулы и возможность изомеризации. Можно полагать, что сшивки, уменьшающие растворимость, расположены далеко друг от друга, во всяком случае, на расстоянии, превышающем размеры кристаллита полихлоропрена, и поэтому на первых стадиях облучения, пока их число невелико, они мало влияют на кристалличность. Без теплового воздействия при радиации мы наблюдаем падение кристалличности всего на 5% при начальной величине 24%, и в дальнейшем величина кристалличности остается постоянной. При терморадиационном воздействии величина степени кристалличности с увеличением дозы облучения интенсивно падает. С увеличением частоты сшивок фиксируются конфигурации молекул, которые возникают при высокой температуре.

Выводы

Исследовано влияние γ -облучения на структуру полихлоропренового каучука наирит НП. При малых дозах облучения терморадиационное воздействие приводит к вторичной кристаллизации. Радиационная обработка при комнатной температуре снижает степень кристалличности полихлоропрена только на 5%.

При терморадиационной обработке с увеличением дозы облучения до 16 Мрад кристалличность полностью исчезает.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт полимерных продуктов
Институт физических исследований
АН АрмССР

Поступила в редакцию
16 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Словохотова, Г. К. Садовская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 3, 515, 1961.
2. А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.
3. R. Haggington, Elastomers for Use in Radiation Fields, 86, 819, 1960.
4. К. А. Асланян, В. Н. Никитин, Изв. АН АрмССР, Физика, 4, 40, 1969.
5. Р. Г. Аршакуни, Р. А. Мкртычян, Г. А. Габриелян, В. А. Гольдип,
Арм. химич. ж., 22, 7, 1969.

УДК 541.64 : 547.538.141 : 543.422

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ СИСТЕМЫ СТИРОЛ — ПОЛИСТИРОЛ ОТ УСЛОВИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А. С. Виноградова, А. Я. Кальницкий, А. Н. Файдыш

Исследование спектров поглощения представляет интерес для изучения влияния полимеризации на оптические свойства соответствующих соединений, для выяснения возможных процессов переноса энергии возбуждения между мономером стирола (МС) и полистиролом (ПС), а также к примесным молекулам, и для определения степени превращения γ -ПС/(ПС + МС).

В данной работе использовали тщательно очищенный свежеперегнанный стирол, а ПС получали при различных температурах полимеризации T_p в вакууме и на воздухе.