

А. Г. АЛЕКСЕЕВ, Т. В. СТАРОСТИНА, Л. О. КИСЕЛЬ,
С. В. БАРЧЕНКО, Т. А. КУДРЯШОВА, Н. Р. ПРОКОПЧУК

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Резинотехнические изделия (РТИ) и покрытия на основе эластомеров должны обладать большой долговечностью, так как они эксплуатируются длительное время при воздействии комплекса жестких условий, в том числе радиации и повышенной температуры.

Радиационная стойкость эластомерных материалов оценивается показателями, которые отражают изменение их свойств в процессе их старения: относительным удлинением при разрыве, условной прочностью при растяжении, твердостью и т. д. [1, 2].

В литературе [1—5] приводятся данные по радиационной стойкости эластомерных материалов, однако отсутствуют сведения по их долговечности при воздействии ионизирующего излучения.

Целью настоящего исследования явилась оценка вклада ионизирующего излучения в снижение долговечности эластомерных материалов на основе бутадиен-нитрильного (СКН-18 СМ) и хлоропренового (наирит М) каучуков.

Методика исследования. Методом пресования были изготовлены 2 типа эластомерных материалов на различной полимерной основе в виде пластин $120 \times 140 \times 1$ мм, а именно образцы 1 типа на основе каучука СКН-18 СМ и образцы 2 типа на основе каучука наирит М. Для определения влияния ионизирующего излучения на долговечность указанных резин половина образцов облучалась γ -лучами на установке РХМ- γ -20. Доза облучения 50 Мрад, мощность дозы 400 рад/с.

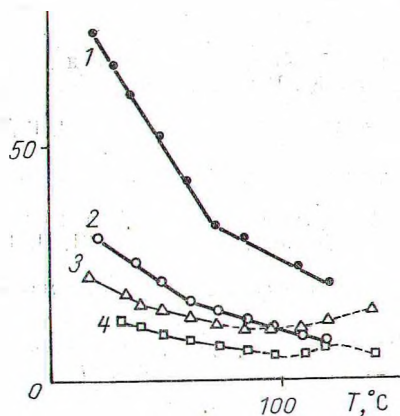
Долговечность эластомерных материалов определяли по методу, разработанному нами ранее [6], основанному на температурной зависимости прочности.

Испытания резин проводились на образцах в форме двойной лопатки с размером рабочей части $10 \times 1,0 \times 1,0$ мм. Кривые растяжения снимались на приборе УМИВ-3 при скорости перемещения захватов 5 мм/мин, время термостатирования образцов с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$ до начала деформации 8 мин.

Интервал задаваемых температур 60—200 $^\circ\text{C}$. Значение σ при каждой температуре определялось как среднеарифметическое 10 измерений. Погрешность определения не превышала 3—4% с надежностью 0,95.

Результаты и их обсуждение. На рисунке представлены температурные зависимости истинной прочности $\sigma(1+\epsilon)$ образцов 1 и 2 типов, необлученных и облученных γ -лучами (поглощенная доза 50 Мрад). По участкам ломаных линий в интервале температур 40—120 $^\circ\text{C}$ были рассчитаны энергии активации термомеханоокислительной деструкции эластомерных материалов U_0 , а по их значени-

$\sigma(1+\epsilon), \text{МПа}$



Температурная зависимость разрушающего напряжения для необлученных (1, 2) и облученных (3, 4) эластомерных материалов: 2 типа (1, 3), 1 типа (2, 4)

Изменение свойств эластомерных материалов под воздействием ионизирующего излучения

Образец	Исходный			После облучения		
	$\sigma(1+\varepsilon)$, МПа	U_0 , кДж/моль	τ , лет	$\sigma(1+\varepsilon)$, МПа	U_0 , кДж/моль	τ , лет
№1	30	109	1894	14,2	102	677
№2	75	121	11033	22,2	105	1063

Примечание. Долговечность резин по ГОСТу 9.713-86 определялась временем, в течение которого коэффициенты стойкости K_0 (или K_e) образцов, находящихся в свободном состоянии, достигают 0,5.

ям рассчитаны [6] их долговечности. Полученные результаты сведены в таблицу.

Как следует из данных таблицы, истинная прочность образцов 1 типа при облучении снижается в 2,1, а образцов 2 типа — в 3,4 раза.

В литературе имеются противоречивые сведения об изменении прочности эластомерных материалов на основе бутадиен-нитрильных каучуков с увеличением поглощенной дозы.

Так, установлено, что при величине дозы 100 Мрад [3] наблюдается минимум прочностных свойств, причем падение прочности связывают с невозможностью ориентации цепей из-за высокой исходной плотности пространственной сетки вулканизата. Вместе с тем в работе [7] отмечается наличие максимума при той же поглощенной дозе для резин на основе бутадиен-нитрильного каучука, при этом взаимосвязь со структурой не приводится. Там же для эластомерных материалов на основе полихлоропренов указывается, что их радиационная стойкость близка к радиационной стойкости резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков. В результате облучения прочность эластомерных материалов на основе полихлоропренов в первый период снижается в зависимости от величины поглощенной дозы, после этого возможно ее увеличение из-за интенсивного радиационного сшивания.

Подтверждением соответствующего изменения структуры вулканизатов под воздействием γ -облучения служат изменения параметра U_0 : у образцов 1 типа значение U_0 понижается на 7,0 кДж/моль, а у образцов 2 типа — на 16 кДж/моль. Учитывая, что U_0 является критериальным параметром при определении долговечности резин [6], очевиден факт неадекватного влияния ионизирующего излучения на эластомерные материалы с различной полимерной основой. Так, значение τ облученных образцов 1 типа составляет 35% от значения τ исходных образцов, в то время как для образцов 2 типа эта величина составляет всего 9,6%.

Вместе с тем долговечность всех образцов после воздействия ионизирующего излучения достаточно велика, чтобы удовлетворить технические требования, предъявляемые к эластомерным материалам, комплектирующим различные объекты техники.

Таким образом, проведенное исследование позволило установить вклад ионизирующего излучения в понижение долговечности эластомерных материалов с помощью разработанного ранее экспресс-метода.

Установлено, что долговечность эластомерных материалов достаточно высока для удовлетворения комплекса эксплуатационных факторов, одним из которых является воздействие ионизирующего излучения дозой 50 Мрад.

Summary

The contribution of ionizing radiation to the decrease of rubber longevity was distinguished.

Литература

1. Достижения науки и технологии в области резины. Сборник статей / Под ред. Ю. С. Зуева. М., 1969.
2. Никитина Т. С., Журавская Е. В., Кузьминский А. Р. Действие ионизирующих излучений на полимеры. М., 1959.
3. Махлис Ф. А. Радиационная физика и химия полимеров. М., 1972.
4. Махлис Ф. А. Радиационная химия эластомеров. М., 1976.
5. Дегтева Т. Г., Донцов А. А., Артемов В. М., Дьяков Е. М. // Каучук и резина. 1983. № 11. С. 9—12.
6. Прокопчук Н. Р., Алексеев А. Г., Старостина Т. В., Кисель Л. О. // Докл. АН БССР. 1990. Т. 34, № 11. С. 1026—1028.
7. Федюкин Д. Л., Махлис Ф. А. Технические и технологические свойства резины. М., 1985.

*Ленинградский филиал
Всесоюзного научно-исследовательского института
эластомерных материалов и изделий,
Институт физико-органической химии
АН Беларуси*

*Поступила в редакцию
07.08.91*

УДК 541(64+126) : 546.86

В. В. БОГДАНОВА, И. А. КЛИМОВЦОВА, М. А. ШАШКИНА

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ХЛОРСУЛЬФУРИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Создание полимерных материалов с требуемым комплексом свойств (устойчивость к нагреванию, воздействию пламени) невозможно без понимания причин, обуславливающих поведение материала в различных экстремальных условиях, что в свою очередь определяется особенностями протекания процессов между компонентами огнегасящих смесей, наполнителями, модификаторами и влиянием на эти процессы природы полимера.

Одним из перспективных изоляционных материалов является хлорсульфурованный полиэтилен (ХСПЭ). Как правило, используется вулканизованный ХСПЭ вследствие его более высокой термостабильности. Меньшая термическая стойкость невулканизованных композиций может быть обусловлена более высокой скоростью деструкции и окисления полимера, а также изменением характера или скорости процессов взаимодействия компонентов огнегасящей сурьма-галогенсодержащей синергической смеси, входящей в состав полимера, и влиянием на эти процессы других модифицирующих добавок.

Состав композиций на основе ХСПЭ *

№ композиции	Состав композиции	Содержание компонентов в частях
1 нв	ХСПЭ MgO Тетраметилтиурам дисульфид Дифенилдиамин Стеариновая кислота	100 20 20 0,5 5,0
1 в	Исх.	
2 нв	Исх. + хлорпарафин (ХП)	20
2 в	То же	20
3 нв	Исх. + SiO ₂	50
3 в	То же	50
4 нв	Исх. + Sb ₂ O ₃	50
5 нв	Исх. + ХП + Sb ₂ O ₃ + SiO ₂	20+50+50
5 в	То же	20+50+50

Примечание. Вулканизованные композиции обозначены «в», а невулканизованные — «нв». Композиция 1 нв базовая, для удобства обозначим ее «исх.»