

УДК 539.122.04:539.1.044

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ НА ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ВУЛКАНИЗАТОВ БУТИЛКАУЧУКА

© 2019 г. С. Л. Подвальный¹, С. Г. Тихомиров², О. В. Карманова²,
А. А. Хвостов³, А. В. Карманов^{1, *}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Воронежский государственный технический университет”, Воронеж, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Воронежский государственный университет инженерных технологий”, Воронеж, Россия

³Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего образования
Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил “Военно-воздушная академия
имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина”, Воронеж, Россия

*E-mail: andrikar93@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.11.2018 г.

После доработки 29.03.2019 г.

Принята к публикации 27.05.2019 г.

Предложено математическое описание процесса деструкции вулканизатов бутилкаучука при воздействии ионизирующего излучения. Разработана методика оценки влияния дозы облучения на изменение вязкоупругих свойств полимера, применение которой позволяет получать полимерные материалы с заданными вязкоупругими свойствами, а также обеспечить рациональное расходование энергоресурсов и времени на процесс радиационной обработки материалов.

DOI: 10.1134/S0367676519090205

Под воздействием ионизирующего излучения в полимерах протекают процессы, приводящие к изменению их химического состава и свойств. В зависимости от типа полимера, могут иметь место сшивание за счет образования химических связей между макромолекулами или деструкция вследствие разрыва связей в главных цепях, приводящая к образованию макромолекул с меньшей молекулярной массой [1]. Реакции деструкции преимущественно преобладают в полимерах (в том числе в изделиях), у которых имеется четвертичный атом углерода [3–5]. Одним из представителей таких полимеров является наполненный вулканизат бутилкаучука (БК).

В вулканизатах БК при низких дозах ионизирующего облучения (до 100 кГр) преобладает деструкция основной цепи на фоне разрушения поперечных связей. После полного разрушения поперечных связей процесс деструкции основной цепи каучука продолжается [2]. В присутствии кислорода воздуха скорость радиационной деструкции вулканизатов БК практически не влияет на радиационный выход деструкции [3, 6].

Практический интерес представляет разработка подходов к получению новых полимерных материалов с заданными свойствами на основе радиационного регенерата, полученного путем обработки

вулканизатов БК ионизирующим излучением, с использованием методов математического моделирования, что позволит подобрать условия облучения вулканизатов БК для получения полимерных материалов с заданными свойствами.

При построении модели, описывающей динамику изменения вязкоупругих свойств облученных вулканизатов БК от поглощенной дозы ионизирующего излучения, сделаны следующие допущения:

1) исследуемая система представляет собой сплошную среду, состоящую из ансамбля сшитых макромолекул;

2) в исследуемой области облучения $20 \leq \theta \leq 100$ кГр происходит процесс деструкции вулканизатов бутилкаучука; θ — доза облучения; процессом газовыделения, обусловленным образованием водорода можно пренебречь [3];

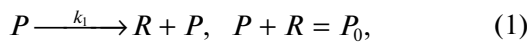
3) изменение состояния системы под воздействием ионизирующего излучения происходит в непрерывной области изменения дозы облучения и может быть описано набором параметров, подчиняющихся равномерному закону распределения: полимерная матрица, которая характеризуется параметром l (l — длина полимерной матрицы) распадается на два неактивных фрагмента x и

Таблица 1. Результаты расчетов и идентификации модели

Доза облучения, кГр	$M_{h\text{эксп}}$, усл. ед.	$M_{h\text{расч}}$, усл. ед.	$\Delta_{\text{отн}}$, %	R^2	F-критерий
0	—	537.74	—	0.99	149.25
20	235	236.55	0.66		
40	135	134.99	0.01		
50	113	112.99	0.01		
70	85	83.52	1.77		
100	65	64.96	0.06		

$l - x$, где x – равномерно распределенная случайная величина на $[0, l]$.

4) процесс деструкции представлен схемой [7]:



где P – текущая массовая концентрация полимера, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$; R – концентрация неактивных полимерных радикалов (фрагментов макромолекул, подвергшихся деструкции), $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$; P_0 – начальная массовая концентрация полимера, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$; k_1 – константа скорости деструкции полимерной матрицы, кГр^{-1} .

Процесс образования радикалов описывается уравнением:

$$\begin{cases} \frac{dR}{d\theta} = k_1(P_0 - R) \\ R(0) = 0 \end{cases}. \quad (2)$$

Тогда, согласно [8], выражение для оценки вязкости по Муни (M_h) с учетом изменения концентрации радикалов имеет вид:

$$M_h(\theta) = M_h(0)e^{-\frac{a}{\beta+1}(1-e^{-k_1\theta})}. \quad (3)$$

где a – константа; β – константа Марка–Куна–Хаувинка.

Параметрическая идентификация модели процесса проведена с использованием результатов исследования вязкоупругих свойств вулканизатов БК после воздействия на них γ -излучения на источнике Co^{60} с мощностью 1.5 кГр/ч в присутствии кислорода воздуха дозами 20–100 кГр. Вязкоупругие свойства оценивали по показателю вязкости, который определяли на вискозиметре Муни при температуре 100°C [9].

Результаты расчетов в сравнении с экспериментальными данными изменения вязкости по Муни при разных дозах облучения представлены в табл. 1.

Скорость процесса деструкции по дозе облучения определяется выражением

$$\frac{dM_h(\theta)}{d\theta} = -\frac{M_h(0) \cdot ak_1 e^{-k_1\theta} e^{-\frac{a}{\beta+1}}}{\beta+1}. \quad (4)$$

Влияние начальной вязкости по Муни $M_h(0)$ на скорость процесса представлено на рис. 1. Установлено, что увеличение исходной вязкости $M_h(0)$ приводит к увеличению скорости процесса на начальной стадии.

Анализ результатов вычислительного эксперимента (рис. 1) показал, что скорость процесса деструкции при $\theta \geq 100$ кГр стремится к 0 и при этом

$$M_h(\theta) \xrightarrow{\theta \geq 100} M_h^{\text{est}} = M_h(0) \cdot e^{-\frac{a}{\beta+1}}. \quad (5)$$

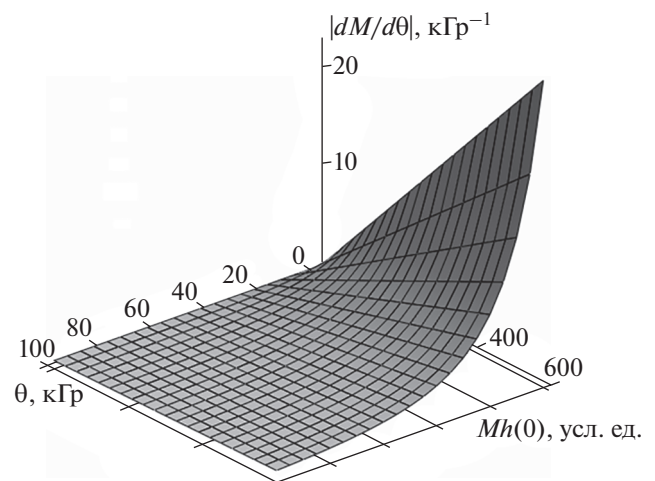


Рис. 1. Зависимости изменения скорости деструкции от начальной вязкости по Муни $M_h(0)$ и дозы облучения θ .

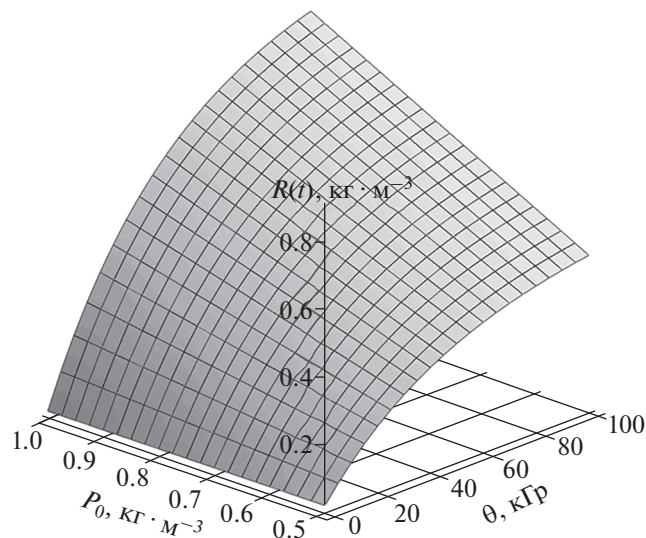


Рис. 2. Зависимости изменения концентрации макрорадикалов $R(t)$ от начальной концентрации полимера P_0 и дозы облучения в ходе деструкции.

На рис. 2 приведена зависимость изменения концентрации макрорадикалов в ходе процесса деструкции, которая косвенно характеризует интенсивность процесса деструкции.

Представляется возможным проведение процесса деструкции при такой дозе облучения, которая необходима для достижения требуемых вязкоупругих свойств полимера.

Задавая меру достижения целевого значения как отклонение от установившегося значения ϵ и записывая неравенство, определяющее условие экономической целесообразности ведения процесса, получаем

$$\frac{M_h(\theta) - M_{h^{est}}}{M_{h^{est}}} \leq \delta. \quad (6)$$

Подставляя в неравенство (6) зависимость (3), получим

$$\frac{M_h(0)e^{\frac{a}{\beta+1}\left(1-e^{k_1\theta}\right)} - M_h(0)e^{\frac{a}{\beta+1}}}{M_h(0)e^{\frac{a}{\beta+1}}} \leq \delta. \quad (7)$$

Решение неравенства (7) относительно θ позволяет оценить дозу облучения, при которой до-

стигается M_h , отклоняющееся от установившегося значения не более чем на величину δ :

$$\theta \geq -\frac{\ln\left[\frac{\ln(1+\delta)(\beta+1)}{a}\right]}{k_1}. \quad (8)$$

Отметим, что эта доза зависит только от константы скорости k_1 , параметров a , β и не зависит от начальной вязкости $M_h(0)$.

Например, для получения 5% отклонения M_h от установившегося значения по полученной модели необходима доза

$$\theta \geq -\frac{\ln\left[\frac{\ln(1+0.05)(0.69+1)}{4.037}\right]}{0.0216} \geq 180 \text{ кГр}. \quad (9)$$

Таким образом, разработано математическое описание процесса радиационной деструкции вулканизатов бутилкаучука в диапазоне доз облучения 20–100 кГр. Предложенная методика оценки влияния ионизирующих излучений на вязкоупругие свойства вулканизатов бутилкаучука позволяет подобрать условия облучения для получения эластомерных материалов с заданными вязкоупругими свойствами и обеспечить рациональное расходование энергоресурсов и времени на процесс радиационной обработки материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С. Химия высоких энергий. М.: Химия. 1988. 368 с.
2. Хакимуллин Ю.Н. Структура, свойства и применение радиационных регенератов резин на основе бутилкаучука: монография. Казань: КГТУ, 2010. 188 с.
3. Бовей Ф. Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры. М.: Изд. иностр. лит.-ры. 1959. 295 с.
4. Sen M., Uzun C., Kantoglu O. et al. // Phys. Rev. B. 2003. V. 208. P. 480.
5. Иванов В.С. Радиационная химия полимеров. Л.: Химия, 1988. 320 с.
6. Zaharescu T., Cazac C., Jipa S. et al. // Phys. Rev. B. 2001. V. 185. P. 360.
7. Бяков В.М., Степанов С.В., Магомедбеков Э.П. Начала радиационной химии. Элементарные процессы радиолитиза. Уч. пособ. М.: Моск. хим.-технол. ун-т, 2012. 168 с.
8. Тихомиров С.Г., Подвальный С.Л., Хвостов А.А. и др. // Теор. основы хим. технологии. 2018. Т. 52. № 1. С. 83; Tikhomirov S.G., Podvalny S.L., Khvostov A.A. et al. // Theor. Found. Chem. Engin. 2018. V. 52. № 1. P. 78.
9. Tikhomirov S.G., Karmanova O.V., Podvalny S.L. et al. // Adv. Mater. Technol. 2018. № 2. P. 9.