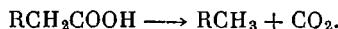


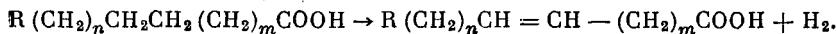
О ПРЕВРАЩЕНИЯХ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ
БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
 γ -ИЗЛУЧЕНИЯ

Б. А. Догадкин, И. Младенов, И. А. Туторский

Карбоксилсодержащие бутадиен-стирольные каучуки (КБСК) имеют целый ряд особенностей по сравнению с обычными бутадиен-стирольными каучуками (БСК). Прежде всего надо отметить возможность структурирования КБСК окислами и солями металлов, в том числе одновалентных [1], диаминами и другими бифункциональными агентами. Наличие в цепи полимера карбоксильных групп позволяет осуществлять с КБСК целый ряд превращений, в том числе радиационно-химических. Известно [2], что под действием ионизирующих излучений карбоксилсодержащие соединения подвергаются двум типам реакций. Во-первых, молекула подвергается декарбоксилированию с последующим образованием углеводорода по схеме:



Во-вторых, возможно протекание дегидрогенизации с образованием ненасыщенных кислот:



Соотношение между тем и другим типом реакций зависит от структуры исходного соединения.

В настоящей работе изучались радиационно-химические превращения КБСК различного типа под действием γ -излучения. Облучение проводили на источнике Co^{60} типа К-20 мощностью $2 \cdot 10^4$ Си. Для измерения дозы применяли ферросульфатную дозиметрическую реакцию ($G = 15,5 \pm 0,3$ ионов на 100 eV). Образцы КБСК с различным содержанием метакриловой кислоты подпрессовывали в холодном прессе для получения пленок толщиной 0,5 м.м. Пленки подвергали облучению дозами от 0,1 до 50 мегарентген в запаянных ампулах в атмосфере аргона, содержащего 0,05 % кислорода. В облученных образцах мы определяли количество карбоксильных групп путем титрования пробы раствором КОН в бензиловом спирте [3], максимум набухания в бензоле или метилэтилкетоне, содержание геля и характеристическую вязкость золь-фракции. В работе применяли каучуки с 30 % стирола, содержащие, по данным анализа, 1,30 и 1,60 % метакриловой кислоты, и с 50 % стирола, содержащие 2,88 и 5,34 % метакриловой кислоты. Предварительно каучуки очищали экстракцией бинарной смесью толуол — этиловый спирт (32 : 68) в атмосфере азота в течение 40 час.

В табл. 1 и на рис. 1 приведены данные об изменении количества карбоксильных групп в процессе облучения.

В табл. 2 и на рис. 2 приведены данные об изменении количества геля в процессе облучения.

Как видно из данных рис. 1 и табл. 1, эффективность декарбоксилирования является высокой при малых дозах и постепенно уменьшается при

увеличении дозы. Отсутствие линейной зависимости между количеством исчезающих карбоксильных групп и количеством образующегося геля свидетельствует о сложном механизме структурирования и о протекании процессов деструкции. Процессы распада сильно выражены при малых дозах облучения, на что указывает факт резкого падения характеристической вязкости золь-фракции при малых дозах (рис. 3).

На рис. 4 представлены данные об изменении максимума набухания каучуков в метилэтилкетоне или бензole в зависимости от дозы облучения. Кривые зависимости максимума набухания в бензоле от дозы облучения имеют тот же вид, что и при облучении каучука СКС-30 [4]. Из этого рисунка, а также из данных табл. 2 видно, что сшивание с образованием нерастворимого геля наблюдается при дозах выше 2,5 мегарентген. Повышение количества метакриловой кислоты в полимере приводит к более интенсивному сшиванию (кривые 1 и 2; 4 и 5; 7 и 8). При малых дозах разность между густотой сетки БСК и КБСК выражена более значительно (кривые 3, 4 и 5), а при дозах выше 30 мегарентген эта разность практически отсутствует. Относительное уменьшение доли поперечного сшивания по местам карбоксильных групп на последних стадиях структурирования объясняется, по-видимому, стерическими затруднениями, возникающими

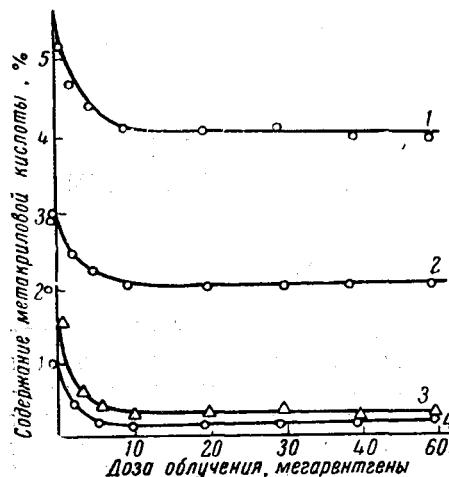


Рис. 1. Изменение количества карбоксильных групп в зависимости от дозы облучения

Содержание метакриловой кислоты в исходных каучуках: 1 — 5,34%; 2 — 2,88%; 3 — 1,60%; 4 — 1,30%

На рис. 4 представлены данные об изменении максимума набухания каучуков в метилэтилкетоне или бензоле в зависимости от дозы облучения. Кривые зависимости максимума набухания в бензоле от дозы облучения имеют тот же вид, что и при облучении каучука СКС-30 [4]. Из этого рисунка, а также из данных табл. 2 видно, что сшивание с образованием нерастворимого геля наблюдается при дозах выше 2,5 мегарентген. Повышение количества метакриловой кислоты в полимере приводит к более интенсивному сшиванию (кривые 1 и 2; 4 и 5; 7 и 8). При малых дозах разность между густотой сетки БСК и КБСК выражена более значительно (кривые 3, 4 и 5), а при дозах выше 30 мегарентген эта разность практическим образом отсутствует. Относительное уменьшение доли поперечного сшивания по местам карбоксильных групп на последних стадиях структурирования объясняется, по-видимому, стерическими затруднениями, возникающими

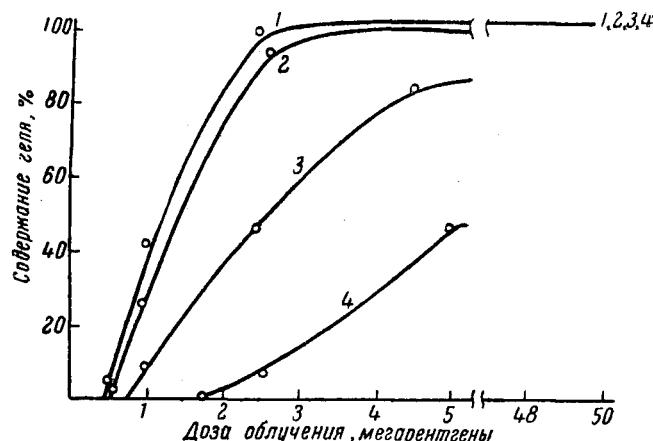


Рис. 2. Изменение количества геля в зависимости от дозы облучения

1 — КБСК с 50% стирола и 5,34% метакриловой кислоты,
2 — КБСК с 50% стирола и 2,88% метакриловой кислоты, 3 — СКС-50; 4 — КБСК с 30% стирола и 1,60% метакриловой кислоты

в связи с уменьшением подвижности цепей после полного гелеобразования. Каучуки обладают значительно меньшим максимумом набухания в полярном растворителе метилэтилкетоне, чем в бензоле, однако порядок расположения кривых, соответствующих разному содержанию метакриловой кислоты, сохраняется.

Таблица 1

Изменение содержания карбоксильных групп в зависимости от дозы облучения¹

Облучаемый каучук	Доза, мегарентгены									
	0,1	0,5	1	2,5	5	10	20	30	40	50
КБСК с 30% стирола и 1,30% метакриловой кислоты	0,97	0,50	0,37	0,29	0,22	0,17	0,15	0,15	0,14	0,13
КБСК с 30% стирола и 1,6% метакриловой кислоты	—	0,84	0,63	0,56	0,42	0,29	0,22	0,20	0,18	0,18
КБСК с 50% стирола и 2,88% метакриловой кислоты	—	—	—	2,56	2,40	2,32	2,22	2,20	2,15	2,09
КБСК с 50% стирола и 5,34% метакриловой кислоты	—	—	—	4,54	4,36	4,26	4,14	4,02	3,96	3,93

¹ Количество карбоксильных групп рассчитывали как содержание метакриловой кислоты в полимере (вес. %).

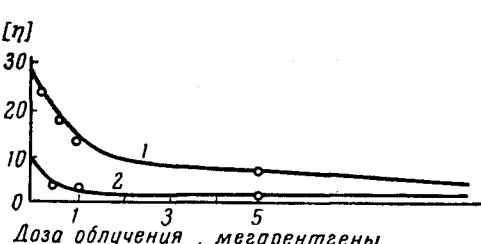
Таблица 2

Количество геля (%) в зависимости от дозы облучения

Облучаемый каучук	Доза, мегарентгены									
	0,1	0,5	1	2,5	5	10	20	30	40	50
БСК с 50% стирола	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
КБСК с 30% стирола и 1,30% метакриловой кислоты	—	—	7,0	47,0	82,0	98,0	100	100	100	100
КБСК с 30% стирола и 1,60% метакриловой кислоты	—	—	0,5	9,0	32,0	86,0	98,2	100	100	100
КБСК с 50% стирола и 2,88% метакриловой кислоты	—	—	0,2	6,0	46,0	88,0	99,4	100	100	100
КБСК с 50% стирола и 5,34% метакриловой кислоты	—	0,8	29,0	93,0	98,8	100	100	100	100	100
КБСК с 50% стирола и 1,30% метакриловой кислоты	—	2	42,0	97,0	99,5	100	100	100	100	100

Рис. 3. Изменение характеристической вязкости бензольных растворов золь-фракции КБСК, содержащего 30% стирола, в зависимости от дозы облучения

1—1,30% метакриловой кислоты, 2—1,60% метакриловой кислоты



Полученные результаты указывают на участие карбоксильных групп в процессе структурирования. Радиационно-химический выход числа по-перечных связей при малых дозах облучения линейно возрастает в зависимости от содержания карбоксильных групп в исходном полимере

(табл. 3, рис. 5). С увеличением дозы наклон прямых уменьшается, что связано, по-видимому, с уменьшением структурирования по карбоксильным группам вследствие уменьшения вероятностного фактора после образования трехмерной сетки.

Как видно из данных табл. 3, количество поперечных связей, образующихся при малых дозах облучения (до 20 мегарентген) за счет карбоксильных групп, рассчитанное по максимуму набухания, удовлетворительно совпадает с количеством, рассчитанным по расходу карбоксильных групп. Количество поперечных связей, образующихся за счет карбоксильных групп, во всех случаях не превышает 30% от общего числа поперечных связей.

Структурирование с участием карбоксильных групп нам представляется идущим следующим путем.

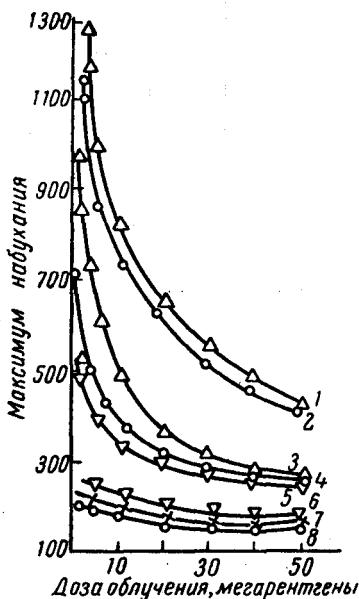


Рис. 4

Рис. 4. Изменение максимума набухания каучуков в зависимости от дозы облучения

1 — КБСК с 30% стирола и 1,30% метакриловой кислоты; 2 — КБСК с 30% стирола и 1,60% метакриловой кислоты; 3, 6 — СНС-50; 4, 7 — КБСК с 50% стирола и 2,88% метакриловой кислоты; 5, 8 — КБСК с 50% стирола и 5,34% метакриловой кислоты; 1—5 в бензоле, 6—8 — в метилэтилкетоне

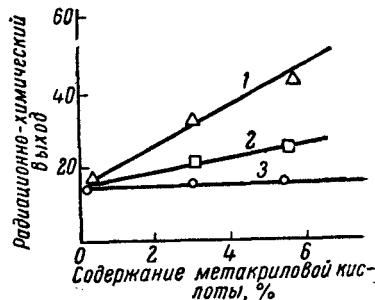
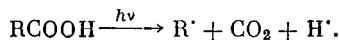


Рис. 5

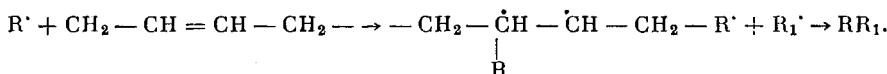
Рис. 5. Зависимость между радиационно-химическим выходом и содержанием карбоксильных групп в исходном каучуке

Доза облучения: 1—1,2—2,5; 2—3—5; 3—4—10 мегарентген

В результате акта декарбоксилирования образуется полимерный радикал и атом водорода:



Образующийся полимерный радикал взаимодействует с двойной связью молекулы каучука или с себе подобным, что приводит к эффекту поперечного сшивания:



Атомы водорода взаимодействуют между собой с выделением газообразного водорода, а также принимают участие в других реакциях, например отрывают атом Н от молекулы полимера с образованием молекулы H_2 [5].

В приведенной схеме не рассматриваются те реакции, которые имеют место при структурировании бутадиен-стирольных полимеров, не содержащих карбоксильных групп.

Таблица 3

Радиационно-химический выход числа поперечных связей, образующихся при облучении

Исходный каучук	Доза облучения, мегарентген	Число поперечных связей		
		на 100 эв	на 1 молекулу из данных по максимуму набухания	за счет потери карбоксильных групп
СКС-50, мол. вес 192 000 ¹	2,5	16,0	14	—
	5	17,1	26	—
	10	15,5	36	—
	20	16,0	100	—
	30	14,0	12,0	—
	40	11,0	136	—
	50	9,5	147	—
КБСК с 50% стирола и 2,88% метакриловой кислоты, мол. вес 120 000	2,5	30,0	16	4,8
	5	32,0	37	7,7
	10	22,0	50	8,7
	20	16,5	66	10,2
	30	13,2	85	10,6
	40	13,2	85	12,3
	50	8,5	91	13,2
КБСК с 50% стирола и 5,34% метакриловой кислоты, мол. вес. 110 000	2,5	47,0	24	13,5
	5	44,0	45	16,4
	10	25,0	61	17,1
	20	17,7	62	20,1
	30	14,4	80	22,1
	40	12,2	84	23,0
	50	12,2	84	23,6

¹ Мол. вес определяли вискозиметрически по уравнению [6]: $[\eta] = 5,26 \cdot 10^{-4} M^{0,67}$.

Выводы

1. При облучении карбоксилсодержащих бутадиен-стирольных каучуков (КБСК), содержащих при 30% стирола 1,30 и 1,60% метакриловой кислоты и при 50% стирола 2,88 и 5,34% метакриловой кислоты, на источнике Co^{60} дозами до 50 мегарентген наблюдается потеря содержания карбоксильных групп, особенно интенсивная при малых дозах облучения.

2. Наблюдаемая зависимость между количеством образующегося геля и расходом карбоксильных групп указывает на сложный механизм структурирования и протекание процессов деструкции. Последняя проявляется в падении вязкости золь-фракции, особенно резком при малых дозах.

3. Увеличение количества метакриловой кислоты в полимере приводит к увеличению степени поперечного сшивания. Между количеством карбоксильных групп каучука и радиационно-химическим выходом поперечных связей наблюдается линейная зависимость.

4. При облучении дозами до 20 мегарентген количество поперечных связей, образующихся за счет карбоксильных групп, рассчитанное из данных о максимуме набухания, удовлетворительно совпадает с количеством, рассчитанным по расходу карбоксильных групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. P. Brown, Rubber Chem. and Technology, 30, 1347, 1957.
2. W. L. Whitehead, C. Goodman, I. A. Bregger, J. Chem. Phys., 28, 184, 1951.
3. R. J. Flory, J. R. Schaeffgen, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2709, 1948.
4. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, М. Я. Капунов, В. Л. Карапов, Н. Клаузен, Коллоидн. ж., 20, 260, 1958.
5. В. Л. Карапов, Труды Физ.-хим. ин-та им. Карпова, 1958, вып. 1, стр. 22.
6. Г. С. Уитби, Синтетический каучук, Госхимиздат, М.—Л., 1957, стр. 314

**CONVERSIONS OF CARBOXYLATED BUTADIENESTYRENE RUBBERS
UNDER THE ACTION OF α -RADIATION**

B. A. Dogadkin, I. Mladenov, I. A. Tutorskii,

Summary

On irradiating carboxylated butadienestyrene rubbers containing 1.30 and [1.60% methacrylic acid at 30% styrene content and 2.88 and 5.34% methacrylic acid at 50% styrene content with a Co⁶⁰ source in doses of 0.1 — 50 megaroentgens the carboxyl groups are found to disappear, the process being especially rapid at low doses. The radiation chemical yield of the crosslinking reaction in the case of low dosages depends linearly upon the carboxyl group content of the initial polymer. With doses up to 20 mr satisfactory agreement is obtained between the number of crosslinkages formed from the carboxyl groups calculated from maximum swelling data and that calculated from the number of carboxyl groups consumed.