

УДК 678.762:678.01:54

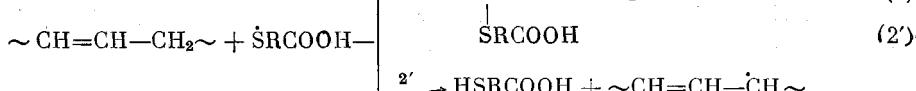
ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ
RS'-РАДИКАЛОВ С ПОЛИБУТАДИЕНОМ

*И. Ф. Гавриленко, Б. А. Долгоплоск, Ф. Е. Куперман,
И. Н. Маркевич, Н. Н. Стефановская, Е. И. Тинякова*

Известно, что введение в цепь полибутадиена или сополимеров бутадиена со стиролом или другими соединениями небольшого количества карбоксильных групп приводит к значительному улучшению механических свойств резин за счет образования солеобразной вулканизационной сетки [1, 2]. Указанные полимеры получаются радикальной сополимеризацией соответствующих мономеров с акриловыми кислотами. Подобный путь синтеза пока исключается в процессе стереоспецифической полимеризации диенов. Одним из возможных способов «прививки» карбоксильных групп является использование реакцией присоединения карбоксилсодержащих свободных радикалов к двойным связям полимерной цепи. Для получения карбоксилсодержащих радикалов с реакционным центром на атоме серы могут быть использованы реакции меркаптокислот с гидроперекисями или другими соединениями или реакция термического распада соответствующих дисульфидов.

Первая часть настоящей работы посвящена изучению принципиальной возможности использования термического распада дитиодикарбоновых кислот в качестве источника карбоксилсодержащих радикалов. В литературе отсутствуют сведения о термической диссоциации дитиодикарбоновых кислот по связи S—S. Нами были изучены реакции дитиодивалериановой (ДТВК), дитиодизантановой (ДТЭК) и дитиодибензойной (ДТБК) кислот с циклогексеном, моделирующим структуру 1,4-звена полибутадиена, а также с бутадиеновыми каучуками СКД и СКБ. Первый из них содержит до 95% 1,4-цис-звеньев и около 3% 1,2-звеньев, второй — больше 60% 1,2-звеньев и около 30% 1,4-транс-звеньев.

При термическом распаде дисульфидов протекают следующие реакции:



Реакция (2) ведет к присоединению радикала RS' к цепи, а реакция (2') — к образованию меркаптана. Доля реакции (2') должна быть выше в случае 1,4-полибутадиена из-за меньшей реакционной способности внутренней двойной связи [3, 4]. Реакцию между дисульфидом и ненасыщенным соединением изучали при 160°, так как при более низких тем-

Таблица 1

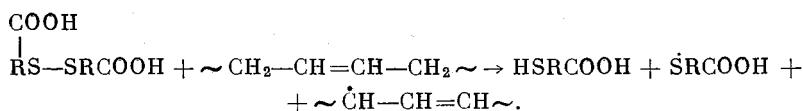
Взаимодействие дитиодикарбоновых кислот с циклогексеном и бутадиеновыми каучуками при 160°

Непредельные соединения	Концентрация полимера в растворе, %	Дитиодикарбоновые кислоты	Концентрация RSSR, % от веса каучука	Продолжительность реакции, часы	Содержание в каучуке групп SRCOOH, вес. %	Найдено S, % от введенной в виде		Израсходовано дисульфика, % от введенного
						RSR'	RSH	
Циклогексен	Раствор RSSR в циклогексене	ДТВК ДТЭК ДТБК	1,2 1,12 1,2 1,2	3 6 6 6	— — — —	25,0 31,1 21,0 не определено	6,7 13,1 4,2 18,5	31,7 43,2 25,2 —
	15,0%	ДТВК	8,9	6	0,35	3,8	6,2	10,0
	24,5%	ДТВК	6,7	6	0,33	5,8	4,4	10,2
	2,7%	ДТБК	22	6	0,2	3,0	11,0	14,0
	15,0%	ДТБК	8,9	6	0,3	3,4	9,9	13,3
СКД	23,5%	ДТБК	6,4	6	0,4	6,0	10,0	16,0
	3,0%	ДТВК	8,3	6	0,9	3,2	7,4	10,6
	100	ДТБК	1,0	2	0,16	16,3	18,2	34,5
	100	То же	1,0	4	0,33	33,0	22,5	55,5
	100	»	1,0	6	0,41	41,0	27,9	68,9
	100	»	1,0	8	0,52	52,0	33,1	85,1
СКБ	100	»	3,0	2	0,22	8,8	8,8	17,6
	100	»	3,0	4	0,45	17,5	12,6	30,1
	100	»	3,0	6	0,60	22,8	18,7	41,5
	100	»	3,0	8	0,79	29,8	32,3	62,1

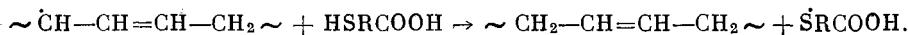
пературах распад дитиодикарбоновых кислот протекает с весьма малой скоростью. Доля распавшегося дисульфида определяли по сумме образующихся моносульфидов и меркаптанов. Экспериментальные данные приведены в табл. 1.

При проведении реакции с циклогексеном выход моносульфидов (продуктов присоединения к двойной связи) за 6 час. составляет 25—31% от теоретического. Реакция сопровождается образованием значительных количеств меркаптана, возникающего в результате отрыва атома водорода от полимерной цепи.

Взаимодействие дитиодикарбоновых кислот с каучуками проводили при 160° как в растворе каучука в бензоле (концентрация каучука менялась от 2,7 до 24,5%), так и в «массе» каучука в отсутствие растворителя. Концентрацию дитиодикарбоновых кислот меняли от 1 до 8,9 вес.% к каучуку. Количество присоединившихся карбоксилсодержащих групп, определяемое титрованием полимера щелочью, при проведении реакции в растворе за 6 час. составляло 1—6% от теоретического, причем на 1 моль образовавшегося моносульфида приходилось от 1 до 3 молей меркаптана. Суммарный расход дитиодикарбоновых кислот составлял 10—16% от взятого количества. Степень использования дисульфидов резко возрастает при проведении реакции с циклогексеном и с каучуком в отсутствие растворителя. Это можно объяснить только тем, что образование радикалов обусловлено не термическим распадом дисульфида, а реакцией окислительно-восстановительного характера:



Несколько меньший выход меркаптана сравнительно с выходом моносульфида, по-видимому, связан с реакцией передачи цепи:



Уменьшение степени израсходования ДТБК с увеличением ее концентрации связано с неполной растворимостью дисульфида в каучуке. При взаимодействии ДТБК с СКБ, содержащим большое количество более активных винильных групп, уже на первых стадиях протекает процесс структурирования.

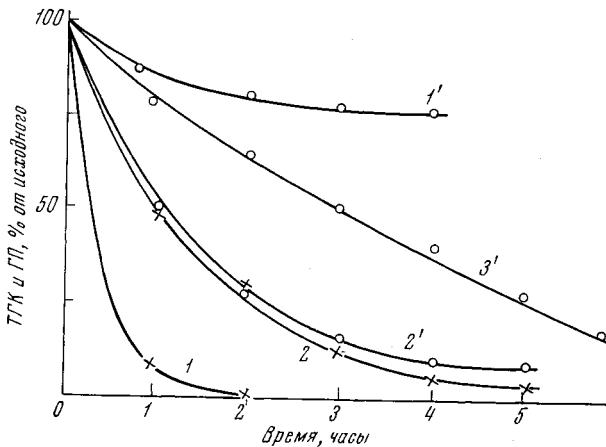
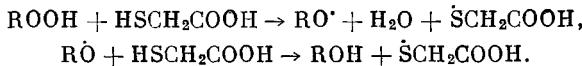


Рис. 1. Влияние пиридина на скорость реакции ТГК и ГП в растворе в толуоле при 80°

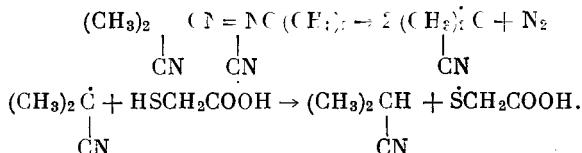
Концентрация ТГК $2,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, мольное соотношение ТГК : ГП = 2 : 1; 1, 1' — без пиридина; 2, 2' — 2 моля пиридина на 1 моль ТГК; 3' — 0,5 моля пиридина на 1 моль ТГК; 1', 2', 3' — содержание ТГК; 1, 2 — содержание ГП

Из полученных данных следует, что реакция между дитиодикарбоновыми кислотами и полибутидиеном (или циклогексеном) является частным случаем окислительно-восстановительного инициирования радикальных процессов. В связи с малой эффективностью данной реакции представлялось необходимым перейти к системам, способным генерировать радикалы RS^\cdot при более низких температурах.

Системы, содержащие тиогликолевую кислоту. Реакция между тиогликолевой кислотой (ТГК) и гидроперекисью изопропилбензола (ГП), приводящая к генерированию карбоксилсодержащих радикалов, протекает при более низкой температуре:



В случае системы динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) — ТГК определяющей является скорость термического разложения ДАК, который распадается с заметной скоростью при 60—70°



При изучении кинетики взаимодействия ГП с ТГК в растворе в толуоле в отсутствие полимера было установлено, что при 80° через 1 час ГП практически полностью расходуется (рис. 1, кривая 1), тогда как содержание ТГК уменьшается лишь незначительно (рис. 1, кривая 1'). Проведенное исследование показало, что нарушение стехиометрии реакции обусловлено кислотным распадом ГП под влиянием ТГК или других образующихся из нее карбоксилсодержащих продуктов.

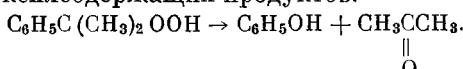


Таблица 2

Реакция ТГК с каучуками СКД и СКБ, инициируемая свободными радикалами

Каучук	Введено ТГК, вес. % от каучука	Инициатор	Мольное отношение инициатор : ТГК	Условия реакции		Количество прореагиро- вавшей ТГК, % от исход- ного	Содержание ТГК в каучу- ке, %	Эффектив- ность исполь- зования ТГК, %	Длина цепи, l	Структура полимерной цепи, %	
				температура, °C	продолжи- тельность, часы					1,4-цис	1,4-транс
СКД	0	—	—	—	—	—	—	—	—	90	7,0
	5	ROOH	0,13:1	98	10	79	0,52	13,2	3,1	—	—
	5	То же	0,2:1	90	10	55	0,63	22,9	1,4	51	43,5
	6	»	0,3:1	90	18	80	0,87	18,2	1,3	—	—
	6	»	0,1:1	90	11	42	0,94	37,3	2,1	—	—
	6	»	0,2:1	90	11	66,5	1,1	27,6	1,6	—	—
	8,0	R'N = NR'	0,3:1	50 60 70	8 6 } 24 10	79	2,36	36,2	—	—	—
	5,5	То же	0,32:1	50 60 70	2 12 } 26 12	72	2,04	51,3	—	—	—
	5,2	»	0,24:1	60 70	9 } 24 15	65	2,14	63,3	—	—	—
	5,14	»	0,2:1	60 70	9 } 24 15	64,2	1,8	54,5	—	51	42
СКБ	5,6	»	0,3:1	60 70	11 } 24 13	59	1,17	35,4	—	44,5	50
	6,7	»	0,36:1	60 70	12 } 29 17	74	1,45	29,3	—	28,5	66,5
	5,2	»	0,22:1	50 60	8 } 16 8	66,8	3,3	95,0	—	—	—
	3,85	»	0,1:1	60	13	75	2,04	71,7	—	—	—
	4,15	»	0,14:1	60	9	76,2	2,1	66,3	—	—	—

Оба эти соединения, специфичные для ионного распада ГП, были найдены в реакционной смеси. Фенол определяли в виде трибромфенола. Выход его в одном из опытов составлял 25 % от теоретического. Кислотный распад гидроперекиси полностью подавлялся при введении в систему органических оснований, например, пиридина. При введении 2 молей пиридина на 1 моль ТГК оба компонента (ТГК и ГП) расходуются симбатно, причем реакция протекает с большой скоростью (рис. 1, кривые 2 и 2'). Изменение количества вводимого пиридина позволяет регулировать скорость процесса (кривые 2' и 3', рис. 1).

Как показано на рис. 2, реакция протекает с достаточной скоростью в пределах 50—80°, причем сам пиридин не оказывает влияния на скорость термического разложения ГП.

В связи с относительно малой реакционной способностью внутренних двойных связей при большой начальной концентрации радикалов RS^{\cdot} сильно возрастает роль реакции рекомбинации, что приводит к уменьшению длины цепи и к образованию дитиодикарбоновых кислот (RSSR^{\cdot}) в качестве основного продукта. С целью уменьшения доли реакций рекомбинации ГП вводили в систему постепенно в ходе всего процесса, причем общее количество ГП составляло 10—30 мол. % от количества ТГК. В случае ДАК скорость образования начальных активных центров регулировали постепенным повышением температуры от 50—60 до 70°. Реакцию проводили в растворе в толуоле; концентрация каучука в растворе составляла 5 %. Экспериментальные данные приведены в табл. 2.

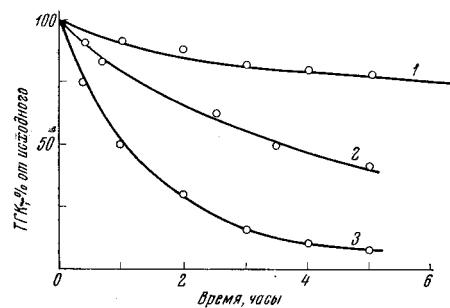


Рис. 2. Влияние температуры на скорость взаимодействия ТГК с ГП в присутствии пиридина в растворе в толуоле. Концентрация ТГК $2,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, мольное соотношение ТГК : ГП = 2 : 1; 1 — 30°; 2 — 50°; 3 — 80°

использования образующихся радикалов в реакции присоединения к двойным связям полимерной цепи. В случае гидроперекиси применительно к *цикло*-полибутидиену эффективно используется только 13—37 % от общего количества израсходованной ТГК; эффективность возрастает, доходя до 30—60 %, при инициировании процесса ДАК. В идентичных условиях в случае СКБ, в котором основной структурной единицей цепи является более реакционноспособная винильная группа, эффективность использования возрастает до 95 %. Из сказанного следует, что цепной процесс присоединения ТГК к полибутидиену протекает с очень малой длиной цепи. Расчитанная на основе учета количества израсходованной ГП и ТГК длина реакционной цепи составляет всего 1,3—3,0.

Под влиянием образующихся радикалов значительная часть *цикло*-звеньев полимерной цепи переходит в *транс*-звенья. Однако процесс во всех случаях не доходил до состояния равновесия, хотя общее количество образующихся радикалов было довольно велико. Рассчитанная для некоторых случаев длина цепи в процессе изомеризации равна 20—25 против 800, найденной ранее для более стабильного радикала $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^{\cdot}$ [5].

Проведенная работа позволила выяснить условия, обеспечивающие возможность «прививки» к цепи на основе радикальных реакций 1—2 вес. % карбоксилсодержащих групп.

С целью изучения влияния карбоксильных групп на некоторые механические свойства полибутидиеновых каучуков нами на основе системы ДАК — ТГК были получены образцы, содержащие от 0,9 до 1,8 % групп SCH_2COOH . Эта задача не была полностью решена в связи с тем, что процесс присоединения карбоксилсодержащих групп осложняется реакциями

Таблица 3

Состав, структура и свойства образцов карбоксилированных каучуков СКД и СКБ и ненаполненных вулканизатов на их основе

Каучук	Содержание ТГК, вес. %	Микроструктура : содержание звеньев, %		Пластичность	Вязкость по Муни	Свойства ненаполненных вулканизатов *		
		1,4-цис	1,4-транс			модуль при 300%-ном растяжении, кГ/см ²	предел прочности при разрыве, кГ/см ²	относительное удлинение, %
СКД	0	85	8		0,650	32,8	Не вулканизируется	484
	0,89	64	29		0,305	58,0	30,3	44,5
	1,74	51	42		0,138	101,0	53,5	61,0
СКБ	0	—	—		0,577	20,2	Не вулканизируется	644
	1,20	—	—		0,310	36,5	41,0	93,0
	1,78	—	—		0,330	47,0	84,9	104,7

* Рецепт (вес. ч.): каучук — 100; MgO — 10; ZnO — 1; стеариновая кислота — 4. Вулканизация при 143°.

Таблица 4

Физико-механические свойства наполненных вулканизатов

Каучук	Содержание ТГК, вес. %	Модуль при 100%-ном растяжении, кГ/см ²	Предел прочности при растяжении, кГ/см ²	Удлинение, %		Твердость по ТМ-2	Эластичность по отскоку, %	Динамические характеристики при знакопеременном изгибе при 60°				γ	Цанос на машине ИМК-3, см/кг				
				относительное	остаточное			E, кГ/см ²									
								E, кГ/см ²	k, кГ/см ²	k/E	k/E ²						
СКБ	0	11	129	490	19	56	32	33	20	0,605	0,0184	7,8	482				
То же	1,20	66	213	324	12	73	43	77	35	0,457	0,0059	18,6	601				
»	1,78	81	236	364	16	75	44	95	41	0,432	0,0045	18,1	760				
СКД	0	16	174	654	20	61	44	51	40	0,630	0,0123	8,4	184				
То же	0,89	35	182	304	6	76	60	—	—	—	—	12,8	265				
»	1,74	48	177	228	3	77	64	162	45	0,278	0,0017	14,0	289				

* Рецепт (вес. ч.): каучук — 100; MgO — 3; ZnO — 1; стеариновая кислота — 2; сантокюр — 0,7; сера — 2; сажа ТМ-70—50. Вулканизация при 143°.

цис-транс-изомеризации и частичным структурированием полимера. Последнее приводит к повышению характеристической вязкости каучука и образованию геля.

Некоторые свойства полибутидиеновых каучуков, содержащих карбоксильные группы. В табл. 3 приведена характеристика полученных образцов карбоксилированных каучуков СКД и СКБ и свойства ненаполненных вулканизатов.

Карбоксилирование СКД и СКБ описанными выше способами приводит к резкому падению пластичности и возрастанию вязкости каучука в массе, что, по-видимому, вызвано (наряду с увеличением межмолекулярного взаимодействия за счет введения в цепь карбоксильных групп) структурными изменениями исходных каучуков, в частности, их структурированием, на что также указывает частичная потеря растворимости каучуков после модификации. Исследованные образцы модифицированных каучуков вулканизуются окислами металлов, что подтверждает факт вхождения карбоксильных групп в молекулярные цепи СКД и СКБ. Физико-механические показатели ненаполненных вулканизатов приведены в табл. 3. В табл. 4 показаны физико-механические свойства саженаполненных резин, вулканизованных серой и окислами металлов.

Исследованные саженаполненные вулканизаты карбоксилированных каучуков, полученных на основе СКБ, характеризуются более высокими показателями сопротивления разрыву по сравнению с соответствующими вулканизатами на основе некарбоксилированного каучука ($210-240 \text{ кГ/см}^2$ против $120-150 \text{ кГ/см}^2$ у СКБ), что согласуется с данными [1, 6] о высокой статической прочности резин на основе карбоксилсодержащих каучуков, вулканизационная сетка которых образована за счет комбинаций серных («прочных») и солевых («подвижных») связей. Вулканизаты карбоксилированных каучуков имеют повышенные модули и пониженные относительные удлинения по сравнению с аналогичными вулканизатами на основе исходных каучуков. По температуростойкости и сопротивляемости термоокислительному старению при температурах до 100° они не уступают вулканизатам на основе исходных каучуков.

Были определены динамические характеристики вулканизатов, позволяющие оценить тепловые потери в них в различных режимах динамического нагружения. Согласно [7]

$$\Delta w = \frac{1}{2} k \varepsilon_0^2 = \frac{1}{2} \frac{k}{E} f_0 \varepsilon_0 = \frac{1}{2} \frac{k}{E^2} f_0^2, \quad (1)$$

режим задан-	режим задан-	режим задан-	
ной деформа-	ной энергии	ного напряже-	
ции	цикла	ния	

где Δw — тепловыделение в единице объема материала в одном цикле нагружения; k — модуль внутреннего трения; E — динамический модуль упругости; ε_0, f_0 — амплитуды динамической деформации и напряжения, соответственно.

Вулканизаты исследованных карбоксилированных каучуков, по сравнению с вулканизатами на основе исходных каучуков, имеют более высокие модули внутреннего трения (k), что соответствует более высоким тепловым потерям в динамических режимах заданной деформации. Однако благодаря высоким динамическим модулям упругости карбоксилатные вулканизаты при температурах до 100° характеризуются меньшими значениями показателей k/E и особенно k/E^2 , пропорциональных тепловым потерям в режимах заданной энергии цикла и заданного напряжения соответственно. С этим связана повышенная эластичность карбоксилатных резин по отсюку при их повышенной твердости.

Усталостную выносливость вулканизатов определяли при многократном растяжении с минимальной (0) и максимальной (от 50 до 250%) деформациями при 20° . Сопротивление утомлению оценивали коэффициентом усталостной выносливости в соответствии с уравнением Айзенберга и Фаленберга [7], которое может быть записано в форме, предложенной Резниковским [8]: $N = (\varepsilon_{\text{отн}} / \varepsilon_{\text{макс}}) \gamma$, где N — усталостная выносливость, циклы; $\varepsilon_{\text{отн}}$ — относительное удлинение при разрыве; $\varepsilon_{\text{макс}}$ — максимальная динамическая деформация растяжения; γ — коэффициент усталостной выносливости при многократном растяжении.

Из табл. 4 видно, что вулканизаты карбоксилированных каучуков, по сравнению с исходными СКД и СКБ, характеризуются существенно более высокими коэффициентами γ и, следовательно, имеют более высокую усталостную выносливость в условиях данного испытания, благоприятствующих проявлению высоких релаксационных свойств карбоксилатных вулканизатов.

Карбоксилирование СКД и СКБ описанными выше способами приводит к снижению износстойкости саженаполненных резин при ее определении лабораторными методами (на машине ИМИ-3) и несколько уменьшает проскальзывание резин в условиях заданной нормальной нагрузки и силы торможения, что указывает на некоторое увеличение коэффициента трения.

Экспериментальная часть

Исходные продукты. Бутадиеновые каучуки СКД и СКБ с молекулярным весом 150 000 дважды пересаждали из бензольного раствора метанолом. Растворы каучука (в бензоле или толуоле) готовили и хранили в атмосфере азота. ТГК очищали перегонкой в вакууме (т. кип. 120—123°/29 мм). ДТВК и ДТЭК были получены соответственно из б-хлорвалериановой и б-хлорэнантовой кислот и Na_2S_2 [9]; ДТБК — из антракиловой кислоты через диазосоединение [10]. Дитиодикарбоновые кислоты очищали через натриевые соли [10].

Методика проведения эксперимента. Взаимодействие каучука или циклогексена с дитиодикарбоновыми кислотами (ДТДК) проводили в запаянных ампулах в атмосфере азота. При взаимодействии ДТДК с каучуком в «массе» (без растворителя) смешивание дисульфида и каучука проводили на холодных микровальцах. Взаимодействие каучуков с тиогликоловой кислотой проводили в четырехгорной колбе, снабженной обратным холодильником, мешалкой с ртутным затвором, сифоном для отбора проб и капельной воронкой (в опытах с применением ГП). В реакционную колбу, заполненную азотом, в противотоке азота вводили 5%-ный раствор каучука в толуоле, ТГК и пиридин (если нужно), затем смесь хорошо перемешивали и отбирали пробу для определения начального содержания ТГК, после чего колбу помещали в терmostat. Опыты с применением ДАК проводили с тем отличием, что раствор ДАК в минимальном количестве толуола вводили полностью в начале процесса. Образцы для изучения свойств карбоксилированных каучуков получали в эмалированных автоклавах по той же методике.

Методика анализа. Моносульфиды, образующиеся при проведении реакции в циклогексене, определяли титрованием раствором KJ_3 в среде уксусной кислоты [11]. При реакции с каучуком содержание моносульфида рассчитывали из данных о количестве карбоксильных групп в полимере, определенных прямым титрованием раствора полимера бутанольным раствором щелочи в присутствии фенолового красного. Анализу подвергали пробы полимера, тщательно освобожденного от сульфидов и меркаптанов многократным пересаждением из толуольного раствора спиртом. Меркаптаны определяли йодометрически или аргентометрически [12] в промывной жидкости, полученной после выделения и промывки полимера. При совместном присутствии ТГК и ГП сначала определяли содержание ТГК, для чего 10 мл анализируемого раствора вносили в коническую колбу емкостью 200 мл, содержащую 20 мл H_2O и 30 мл ледяной уксусной кислоты. Тиогликоловую кислоту оттитровывали раствором йода в присутствии крахмала. Далее определяли ГП, для чего в ту же колбу вносили 2 г КJ, смесь перемешивали 2 часа и выделившийся йод оттитровывали раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Весь анализ проводили в атмосфере CO_2 .

Выводы

1. Дитиодикарбоновые кислоты при высоких температурах взаимодействуют с полибутадиеном и циклогексеном с образованием меркаптанов и продуктов присоединения соответствующих радикалов к двойным связям.

2. Гидроперекись изопропилбензола в присутствии тиогликоловой кислоты подвергается кислотному распаду, который подавляется основаниями (пиридином).

3. Изучен цепной процесс присоединения тиогликоловой кислоты к *цикло*-полибутадиену и к каучуку СКБ под влиянием свободных радикалов. Показано, что под влиянием карбоксилсодержащих радикалов RS^\cdot происходит *цикло-транс-изомеризация*. Показана более высокая эффективность присоединения радикалов RS^\cdot к СКБ, содержащему большое количество винильных групп.

4. Изучены некоторые свойства резин из полученных карбоксилсодержащих каучуков.

Институт нефтехимического синтеза
АН СССР

Поступила в редакцию
14 III 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, В. Н. Рейх, Т. Г. Журавлева, Г. П. Белоновская, Каучук и резина, 1957, № 3, 11.
2. Н. Р. Brown, C. F. Gibbs, Industr. and Engng Chem., 47, 1006, 1955.
3. G. S. Serniuk, F. W. Barnes, M. W. Swanay, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1804, 1948.
4. Е. Б. Миловская, Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, Докл. АН СССР, 120, 336, 1958.

5. И. А. Копьева, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Л. И. Редькина, Э. Н. Завадовская, Высокомолек. соед., А9, 645, 1967; М. А. Golub, J. Phys. Chem., 68, 2360, 1964.
 6. Б. А. Догадкин, М. И. Архангельская, С. Б. Петрова, Коллоидн. ж., 22, 253, 1960; Ф. Е. Куперман, Б. К. Кармин, Каучук и резина, 1964, № 1, 10.
 7. Д. Айзенберг, Е. Фаленберг, Резин. пром-сть, 1936, 1273; Г. М. Бартенев, Ф. А. Галил-Оглы, Докл. АН СССР, 100, 477, 1952.
 8. М. М. Резниковский, А. И. Лукомская, Механические испытания каучука и резины, изд. «Химия», 1964.
 9. Р. Г. Петрова, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 290.
 10. Синтезы органических препаратов, сб. 2, Изд. иностр. лит., 1949, стр. 455.
 11. Г. Д. Гальперн, Г. П. Грина, В. Г. Лукьянница, Сб. Методы анализа органических соединений нефти и их смесей и производных, Изд. АН СССР, 1960.
 12. И. М. Колтгоф, В. А. Стенгер, Объемный анализ, т. II, 1952, стр. 360; т. III, 1961, стр. 470.
-

STUDY OF REACTIONS OF CARBOXYLCONTAINING RS-RADICALS WITH POLYBUTADIENE

*I. F. Gavrilenko, B. A. Dolgoplosk, F. E. Kuperman,
I. N. Markevich, N. N. Stephanovskaya, E. I. Tinyakova*

Summary

Dithiocarboxylic acids at high temperatures react with polybutadiene and cyclohexene to give adducts of the corresponding radicals to the double bands and mercaptanes. The reaction of thioglycolic acid addition to polybutadien rubbers caused by force radicals has been studied and shown to be more effective in case of SKB rubber containing vinyl groups. In presence of thioglycolic acid isopropylbenzene hydroperoxide is subjected to acid degradation suppressed by bases. Carboxylcontaining RS' radicals cause *cis-trans*-isomerization. The behaviour of vulcanizates from carboxylcontaining rubbers has been studied.
