

**ДЕЙСТВИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ
И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА
С 2-ЭТИЛГЕКСИЛАКРИЛАТОМ**

*A. П. Виноградова, З. С. Егорова, С. С. Лещенко,
В. Л. Карпов*

Полистирол является одним из наиболее устойчивых к действию ионизирующего излучения полимеров [1–3]. Для полиакрилатов установлено что их радиолиз сильно зависит от строения боковой цепи, представляющей собой различные эфирные группы [4]. Условия для протекания радиационно-химического сшивания в полиакрилатах, как было найдено в [5], облегчаются, если при спиртовом атоме углерода имеются атомы водорода.

Казалось интересным проследить, как влияет на протекание радиационно-химических процессов совместное присутствие в полимерной цепи звеньев стирола и звеньев акрилата.

Цель данной работы — изучение молекулярно-структурных изменений, протекающих при облучении в сополимере стирола с 2-этилгексил-

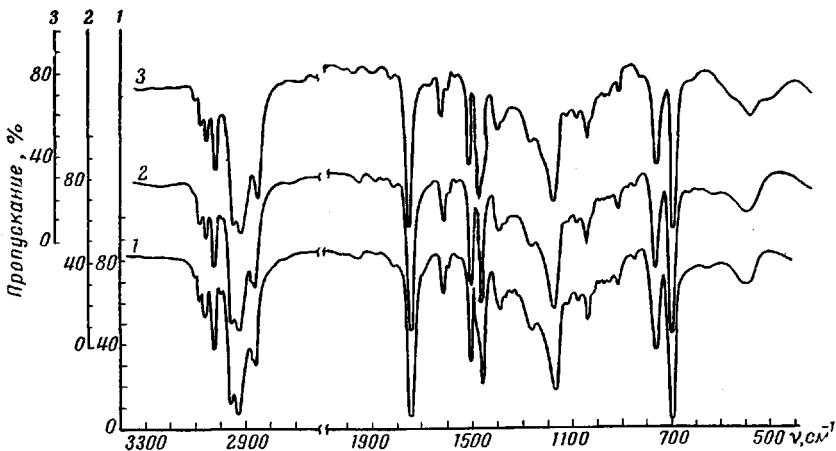
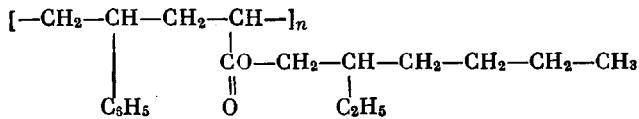


Рис. 1. ИК-спектры поглощения сополимера стирола с 40 мол.-% 2-этилгексилакрилата (толщина пленки 0,025 мм) необлученного (1) и облученного до дозы 25 (2) и 100 Мрад (3) при комнатной температуре в атмосфере гелия

акрилатом, и влияние этих изменений на физико-механические свойства этого сополимера, используемого в качестве основы для приготовления лакокрасочных покрытий.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был взят сополимер стирола с 40 мол.-% 2-этилгексилакрилата (т. пл. 85°), имеющего формулу звена



Для исследования молекулярно-структурных превращений и физико-механических свойств готовили поливиниловые пленки толщиной 0,025—0,10 мм из 10%-ного раствора в бензole. Следы растворителя удаляли просушиванием пленок в вакуумной су-

шилке при 50–60°. Облучение проводили в стеклянных ампулах в атмосфере гелия γ -излучением Co^{60} , в диапазоне доз 25–300 Мрад. Мощность дозы 0,34–2,5 Мрад/час. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10 в области 4000–400 см^{-1} . Экстрагирование проводили в кипящем о-ксилоле в атмосфере очищенного и сухого азота в аппарате Сокслета. Механические свойства определяли на универсальном динамометре УМИВ-3 [6]. Термомеханические кривые получали на деформометре конструкции НИФХИ им. Карпова.

Результаты и их обсуждение

ИК-спектры необлученных и облученных образцов сополимера приведены на рис. 1. В ИК-спектре необлученного сополимера стирола с 2-этилгексилакрилатом в основном наблюдается сумма полос, характерных для стирола [7] и 2-этилгексилакрилата [8, 9]. Наличие в спектре полосы поглощения в области 909 см^{-1} , которая относится к внеплоскостным деформационным колебаниям атомов водорода в группе $=\text{CH}_2$ в соединениях типа $\text{RHC}=\text{CH}_2$, указывает на то, что в процессе сополимеризации остались непрореагировавшие двойные связи винильной группы в стироле [10]. На эту полосу накладывается полоса 907 см^{-1} , соответствующая нормальным колебаниям монозамещенного бензола [11].

Двойных связей $\text{CH}_2=\text{CAr}$ в стирольной группе (полоса 890 см^{-1}) и $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ в этилгексилакрилате (полоса



965 см^{-1}) по спектрам поглощения обнаружено не было.

При действии γ -излучения на сополимер уже при дозе 25 Мрад наблюдается уменьшение интенсивности полос 909, 3028 см^{-1} (валентные колебания C—H в $-\text{CH}=\text{CH}_2$ -группе), 1465 см^{-1} (деформационные колебания C—H в $-\text{CH}_2$), 2930 см^{-1} (антисимметричные валентные колебания CH_2 -группы), 2960 см^{-1} (антисимметричные валентные колебания CH_3 -группы), 1387 см^{-1} (симметричные деформационные колебания C—H в CH_3) [7].

Кроме того, наблюдается уменьшение интенсивности полос 1265 и 1170 см^{-1} (валентные колебания связи C—O при карбонильной группе в сложных эфирах) и 1038 см^{-1} (валентные колебания связи C—O спиртового остатка) [12, 13]. С увеличением дозы облучения до 200 Мрад эти изменения становятся еще заметнее.

Из данных ИК-спектров следует, что при облучении сополимера стирола с 40 мол. % 2-этилгексилакрилата происходит отрыв атома водорода от $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ -групп, раскрытие двойной связи винильного типа и разрыв связи C—OR и CO—R. Так как разветвленность цепи в спиртовой части молекулы приводит к увеличению вероятности разрыва связи кислород—алкил [14], то, очевидно, в данном случае реакционная способность связи CO—R возрастает по сравнению с реакционной способностью связи C—OR.

На рис. 2 приведена зависимость содержания гель-фракции в исследуемых образцах от дозы облучения. Видно, что уже при дозе 25 Мрад содержание гель-фракции достигает $\sim 80\%$. При дальнейшем облучении содержание гель-фракции увеличивается и достигает $\sim 93\%$ при 100 Мрад. Было найдено, что отношение вероятности деструкции к вероятности спшивания β/α для этого сополимера равно 0,26. Экстрагирование облученных образцов сополимеров, отожженных в течение 3 час. при 130° в запаянных ампулах, показало (кривая 2, рис. 2), что отжиг после облучения практически не увеличивает количество гель-фракции, образующейся при облучении.

Из данных по экстракции облученных образцов сополимера стирола с 40 мол. % 2-этилгексилакрилата видно, что этот сополимер значительно чувствительнее полистирола к действию излучения: для полистирола

содержание 90% гель-фракции наблюдается при облучении до 600 *Мрад*, гель-точка — при 25—40 *Мрад*.

Изучение термомеханических и прочностных свойств подтвердило более высокую чувствительность к облучению этого сополимера по сравнению с полистиролом. Прочность при разрыве при комнатной температуре для данного сополимера возрастает с ростом дозы облучения. При облучении до 600 *Мрад* величина разрывной прочности составляет 120 kG/cm^2 вместо 50 kG/cm^2 до облучения.

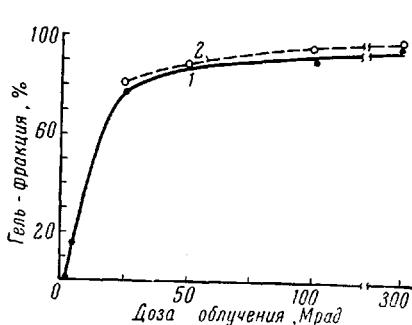


Рис. 2. Зависимость содержания гель-фракции от дозы облучения для неотожженного (1) и отожженного (2) полимера стирола с 40 мол.% 2-этилгексилакрилата

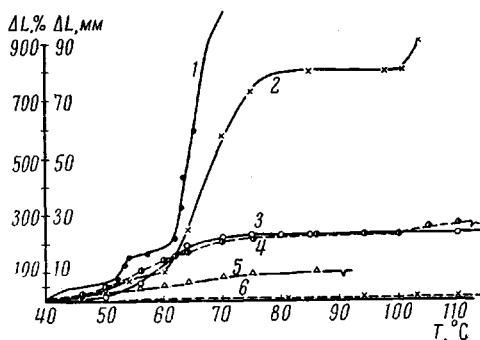


Рис. 3. Термомеханические кривые для образцов сополимера стирола с 40 мол.% 2-этилгексилакрилата, облученного разными дозами:

1 — необлученный; 2 — 10; 3 — 50; 4 — 100; 5 — 300; 6 — 600 *Мрад*

Относительное удлинение при облучении проходит через максимум в области 25 *Мрад*, при дальнейшем увеличении дозы облучения наблюдается уменьшение его значения. У образца, облученного до дозы 600 *Мрад*, относительное удлинение равно 180%, вместо 370%, наблюдавшихся у необлученного образца.

Термомеханические кривые облученных разными дозами образцов снимали при постоянной нагрузке ($\sim 20\%$ от разрывного напряжения). Для оценки изменения деформационной способности образцов при облучении была выбрана температура, при которой наблюдалась деформация образца, равная 50% от начальной длины образца. Как видно из рис. 3, облучение приводит к смещению деформационных кривых в область более высоких температур. Если для исходного сополимера температура, соответствующая 50% деформации, равна 44°, то с ростом дозы эта величина сдвигается до 54° при 50 *Мрад* и до 61,5° при 300 *Мрад*.

Таким образом, преобладающим процессом при облучении в среде инертного газа сополимера стирола с 40% 2-этилгексилакрилата является радиационное спшивание. Особенностью полистирола является высокая устойчивость к действию ионизирующих излучений, что связано с защитным действием бензольных колец. Присутствие 40% звеньев 2-этилгексилакрилата оказывает большое влияние на протекание радиационно-химических процессов: уменьшается антирадиационное действие бензольных колец, увеличивается гибкость полимерной цепи — длинные боковые разветвления оказывают пластифицирующее действие. Данный сополимер имеет относительное удлинение при разрыве 370% вместо 5—10% у полистирола. В результате увеличения гибкости полимерной цепи облегчается процесс рекомбинации свободных радикалов, образующихся в результате отрыва водородных атомов от метильных и метиленовых групп в 2-этилгексилакрилатных звеньях в процессе облучения. Это, по-видимому, и объясняет отсутствие разницы в содержании гель-фрак-

ции в неотожженных и отожженных после облучения образцах. По-видимому процесс радиационного сшивания этого сополимера в основном идет с участием 2-этилгексилакрилатных разветвлений.

Выводы

1. Изучение изменений прочностных, термомеханических свойств, изменение растворимости, наблюдавшихся в сополимере стирола с 40% 2-этилгексилакрилата при облучении γ -излучением Co^{60} , показало, что преобладающим процессом при облучении этого сополимера является радиационное сшивание ($\beta/\alpha = 0,26$).

2. На основании изучения с помощью ИК-спектров молекулярно-структурных превращений, происходящих в этом сополимере при облучении, доказано, что образование пространственной сетки идет главным образом с участием 2-этилгексилакрилатных разветвлений.

3. Высказано предположение, что большая чувствительность к действию излучения, характерная для этого сополимера по сравнению с полистиролом, связана с пластифицирующим действием 2-этилгексилакрилатных разветвлений, увеличивающих гибкость полимерной цепи.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
15 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. D. T. Gray, C. F. Looyse, Nucleonics, 15, 76, 1957.
2. R. M. Black, A. Charlesby, Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes, 7, 126, 1959.
3. Б. Л. Цетлин, Н. Г. Зайцева, В. Н. Корбут, В. А. Каргин, Сб. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 362.
4. A. R. Shultz, J. Polymer Sci., 35, 369, 1959.
5. A. R. Shultz, F. A. Bone, J. Polymer Sci., 22, 495, 1956.
6. А. П. Рудаков, Н. А. Семенов, Механика полимеров, 1965, № 3, 155.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
8. W. Z. Walton, R. B. Hughes, J. Amer. Chem. Soc., 79, 3985, 1957.
9. W. H. T. Davison, G. R. Bates, J. Chem. Soc., 1953, 2607.
10. W. A. Patterson, Analyt. Chem., 26, 823, 1954.
11. С. Лянг, С. Кримм, Физика полимеров, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 354.
12. S. A. Francis, J. Chem. Phys., 19, 942, 1951.
13. R. A. Russell, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., 1955, 479.
14. Р. Болт, Дж. Кэролл, Действие радиации на органические материалы, Атомиздат, 1965, стр. 93.

УДК 541.64:678-13:678(762+86)

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА С ИЗОПРОПЕНИЛКАРБОРАНОМ

*B. B. Коршак, И. Г. Саришвили, А. Ф. Жигач,
Б. А. Акимов, Л. А. Ефремова*

В последнее время получили широкое развитие исследования в области карборановых полимеров [1]. Однако в литературе почти не освещены вопросы сополимеризации диеновых углеводородов с непредельными соединениями карборана. Имеются лишь указания о получении сополимера бутадиена и изопрена с изопропенилкарбораном методом эмульсионной сополимеризации в присутствии динитрила азодизомасляной кислоты (ДАК) или персульфата калия и эмульгатора (натриевой соли жирных