

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, наблюдаемых 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

кислот) [2]. Однако осуществление этого метода сопряжено с трудностями, обусловленными гетерогенностью реакции, наличием посторонних плохо удаляемых примесей, сложностью регулирования процесса и малой степенью превращения мономера в полимер.

Предложенный нами метод радикальной сополимеризации бутадиена с изопропенилкарбораном исключает недостатки эмульсионной полимеризации, так как полимеризация проводится в массе, где растворителем служит сам бутадиен, в котором хорошо растворим как изопропенилкарборан, так и инициатор полимеризации — ДАК.

Синтез осуществляли нагреванием смеси мономеров в присутствии ДАК в герметично закрывающихся реакторах при температурах 90—100° в течение 100 час. с последующим удалением под вакуумом не вступивших в реакцию мономеров.

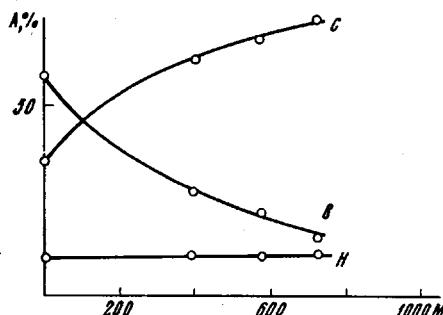


Рис. 1

Рис. 1. Содержание В, С и Н (A) в сополимерах в зависимости от их молекулярного веса

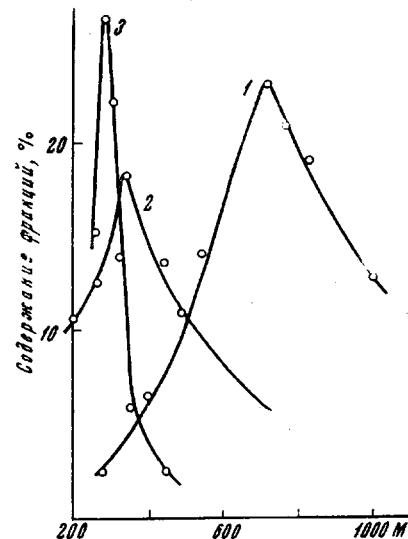


Рис. 2

Рис. 2. Дифференциальные кривые молекулярно-весового распределения сополимера. Содержание ДАК, вес. %: 1 — 5; 2 — 7,5; 3 — 10

Исследования показали, что с увеличением соотношения бутадиена к изопропенилкарборану при каждой концентрации инициатора возрастают молекулярные веса и вязкость получаемых сополимеров, причем молекулярные веса тем выше, чем меньше инициатора взято в реакцию. Увеличение молекулярных весов сополимеров сопровождается уменьшением содержания бора и увеличением содержания углерода в олигомере (рис. 1); отсюда можно заключить, что рост молекулы олигомера происходит в результате наращивания звеньев бутадиена в молекулярной цепи.

С ростом молекулярного веса содержание водорода при всех соотношениях мономеров и концентрациях инициатора остается неизмененным. Содержание же азота составляет следы или десятые доли процента в зависимости от взятых соотношений мономеров. Об этом же свидетельствуют результаты спектроскопических исследований. Полоса поглощения слабой интенсивности в области 2230 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связи $\text{C}\equiv\text{N}$ в олигомере, и четко выраженные полосы поглощения в областях 910 и 970 cm^{-1} , относящиеся к деформационным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ в группах $-\text{CH}=\text{CH}_2$ и $-\text{CH}=\text{CH}-$ (соответственно), свидетельствуют о том, что в большинстве случаев концевыми в олигомере являются винильные группы. Невысокое содержание азота подтверждает это предположение.

Наличие полосы поглощения в области 2600 cm^{-1} , относящейся к валентным колебаниям связи $\text{B}-\text{H}$ карборанов, и данные анализа свидетельствуют о том, что в олигомерах присутствуют карборановые группы.

вуют о том, что изопропенилкарборан вступает в реакцию сополимеризации с бутадиеном.

Однако в отсутствие инициатора изопропенилкарборан не вступает в сополимеризацию с бутадиеном, в данном случае происходит лишь термическая полимеризация бутадиена.

Исходя из изложенного, можно предложить возможную схему реакции сополимеризации. По-видимому, в начальной стадии процесса образующиеся радикалы



но и изопропенилкарборана. Дальнейший рост цепи олигомера происходит в результате наращивания звеньев бутадиена, о чем свидетельствует увеличение содержания углерода и уменьшение содержания бора с повышением молекулярного веса олигомера. Эти же выводы подтверждают результаты фракционирования олигомеров и анализ фракций на содержание углерода и бора.

Для определения фракционного состава олигомеров был использован метод хроматографической адсорбции на силикагеле [3, 4]. Результаты исследований в виде дифференциальных кривых МВР представлены на рис. 2. Как видно, с увеличением содержания инициатора уменьшается интервал полидисперсности исследуемых олигомеров по молекулярным весам, и максимумы кривых МВР смещаются в сторону меньших молекулярных весов.

Наибольшей полидисперсностью (от 250 до 1200) обладает олигомер, полученный с 5% инициатора и наименьшей (230 до 400) — олигомер, полученный с 10% инициатора. Таким образом, повышение содержания инициатора способствует увеличению количества низкомолекулярных фракций олигомеров.

Изучение элементарного состава полученных фракций показало, что с ростом молекулярного веса возрастает содержание углерода и уменьшается содержание бора, что еще раз подтверждает вывод о том, что увеличение молекулярного веса олигомера происходит в результате присоединения бутадиеновых звеньев к олигомерной цепи.

Выводы

1. При радикальной сополимеризации бутадиена с изопропенилкарбораном увеличение молекулярного веса сополимера происходит в результате наращивания бутадиеновых звеньев в сополимерной цепи.

2. Увеличение молекулярного веса сополимера сопровождается уменьшением содержания бора и увеличением углерода.

3. Установлено, что сополимер на основе бутадиена и изопропенилкарборана имеет незначительное количество нитрильных концевых групп и большее число винильных звеньев.

Поступила в редакцию
24 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, И. Г. Саришвили, А. Ф. Жигач, М. В. Соболевский, Успехи химии, 36, 2068, 1967.
2. Пат. США, 3093687, 1963.
3. И. Г. Саришвили, А. Ф. Жигач, М. В. Соболевский, Б. А. Акимов, Е. М. Козырева, Пласт. массы, 1967, № 10, 37.
4. В. В. Коршак, А. Ф. Жигач, М. В. Соболевский, Б. А. Акимов, И. Г. Саришвили, П. З. Сорокин, Пласт. массы, 1968, № 7, 48.