

УДК 541.(64+15)

**РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ВОЗБУЖДЕНИЯ
ТИАЦИКЛАНОВ КАК ИНГИБИТОРОВ РАДИКАЛЬНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Г. В. Леплянин, В. Н. Салимгареева, С. Р. Рафиков

Исследована ингибирующая активность элементарной серы, 3,6-диметил-1, 4, 5-тритиациклогептана (ТЦГ), 1, 3, 5, 7-тетраметил-2, 4, 6, 8-тетратриоадамантана (TTA) и 1, 3, 5, 7-тетраметил-2, 4, 6, 8, 9, 10-гексатиоадамантана (ГТА) при γ -облучении в реакции полимеризации метилметакрилата. Указывается, что γ -облучение вызывает возрастание активности ингибирующих добавок, что связывается с радиолизом серосодержащих соединений.

Известно, что фотохимическое ингибирование осуществляется стабильными радикалами, которые генерируются под действием кванта света [1]. Естественно предположить, что возможен иной путь генерации стабильных радикалов, например γ -облучение. В качестве радиационно-химических ингибиторов можно использовать и серосодержащие соединения, являющиеся фотоингибиторами, поскольку известно, что под действием γ -облучения серосодержащие соединения распадаются с образованием стабильных радикалов, обладающих малой активностью [2-7].

Если проводить генерирование таких радикалов в среде полимеризующегося по радикальному механизму мономера, то последние должны, обрывая реакционные цепи, замедлять скорость процесса.

Ингибирующее действие некоторых серосодержащих соединений (меркаптаны, дисульфиды) при радиационно-химическом восстановлении бензофенона исследовано в работах [8-10]. Других сообщений об исследованиях ингибирующего действия, точнее проявления или усиления ингибирующей активности соединений под действием γ -облучения на химические реакции, в том числе на радикальную полимеризацию, мы не обнаружили.

Данное сообщение посвящено исследованию ингибирующей активности тиацикланов при γ -облучении в реакции полимеризации метилметакрилата (ММА) — мономера, радикальная полимеризация которого изучена достаточно полно.

MMA очищали от стабилизатора 4—5-кратным встряхиванием в делительной воронке с 10%-ным раствором Na_2CO_3 , промывали водой до нейтральной реакции, сушили над прокаленным хлористым кальцием и перегоняли в вакууме. Для полимеризации использовали фракцию с т. кип. $42^\circ/100 \text{ tor}$. До использования мономер хранили в холодильнике при 0° . Чистоту мономера контролировали хроматографически.

Дициклогексилпероксидкарбонат (ЦПК) перекристаллизовывали из метилового спирта, сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса; т. разл. $35-40^\circ$. Серу марки ч. дважды перекристаллизовывали из бензола, т. пл. $119,25^\circ$.

3,6-Диметил-1,4,5-тритиациклогептан (ТЦГ) получали по методу Брагга [11]; т. кип. $92-95^\circ/2 \text{ tor}$, $n_D^{20} 1,5908$.

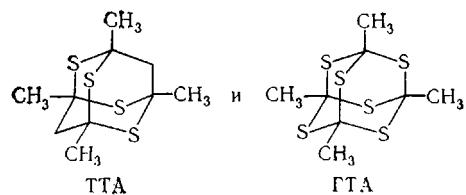
1,3,5,7-Тетраметил-2,4,6,8-тетратриоадамантан (TTA) получали по методике Олсона [12], т. пл. 163° .

1,3,5,7-Тетраметил-2,4,6,8,9,10-гексатиоадамантан (ГТА) также получали по методике Олсона [13], т. пл. 230° .

Исследовали полимеризацию ММА, инициированную при 40° ЦПК в присутствии тиацикланов при облучении γ -лучами на установке «Исследователь» с источником излучения Co^{60} . Дилатометр, находящийся в проточной стеклянной кювете, после достижения стационарной скорости полимеризации вводили в активную зону кобальтового излучателя, облучали определенное время (5–11 мин.) и затем выводили из зоны. Определяли скорость полимеризации до и после облучения системы.

Используемая методика не позволяла определять скорость полимеризации во время облучения, поэтому о влиянии тиацикланов судили по скорости пре- и пост-полимеризации, а также по степени полимеризации.

В качестве ингибиторов были использованы элементарная ромбическая сера, ТЦГ и два тиоадамантана, отличающихся по количеству атомов серы



В таблице приведены кинетические данные одной из серий опытов; видно, что в случае неингибированной полимеризации облучение системы ведет к довольно значительному увеличению скорости пост-полимеризации.

**Отношение скоростей пре- и пост-полимеризации ММА,
инициированной ЦПК ($1,63 \cdot 10^{-3}$ моль/л) при 40° ,
для некоторых тиациклических
(Доза облучения 0,2480 Мрад)**

Соединение	$w_{\text{пост}} \cdot 10^4$, моль/л·сек	$w_{\text{пре}} \cdot 10^4$, моль/л·сек	$w_{\text{пост}} / w_{\text{пре}}$
Без ингибитора	2,03	1,64	1,24
Сера ромбическая	0,73	0,91	0,80
ТЦГ	0,26	0,42	0,62
TTA	1,35	1,45	0,93
ГТА	1,14	1,25	0,92

В присутствии тиацикланов скорость пост-полимеризации сразу же прекращается облучения меньше, чем скорость до облучения. Характер зависимостей сохраняется и при изменении дозы облучения (0,0750; 0,1125; 0,1650 *Мрад*). Таким образом, при облучении системы γ -лучами активность ингибирующих добавок возрастает, что, несомненно, связано с радиолизом серосодержащих соединений и, как следствие, появлением в системе более сильного, чем исходные добавки, ингибитора. Это проявляется и в величине приращения степени превращения за время облучения; в случае ингибирированного процесса это приращение меньше, чем в случае неингибирированного.

Из таблицы видно, что наибольшим эффектом замедления скорости пост-полимеризации обладает ТЦГ.

Тиоадамантаны практически не оказывают влияния на скорость прополимеризации и незначительно замедляют ее при пост-полимеризации, т. е. тиоадамантаны являются весьма слабыми ингибиторами даже при возбуждении их γ -лучами. Элементарная сера является достаточно сильным ингибитором как без, так и при облучении системы.

Из рис. 1 видно, что средняя степень полимеризации *) значительно уменьшается (за исключением полимеризации в присутствии ТЦГ) с увеличением дозы облучения. Уменьшение средней степени неингибиционной полимеризации обусловливается увеличением скорости инициирования процесса под действием γ -радиации.

Тиоадамантаны практически не изменяют хода зависимости степени полимеризации от дозы, а элементарная сера способствует уменьшению (наклон прямой зависимости 4 больше, чем 1). Это опять-таки свидетельствует об усилении ингибирующего действия серы при облучении системы.

Интересна зависимость изменения степени полимеризации в присутствии ТЦГ. Из рис. 1 видно, что \bar{P} в этом случае больше, чем в случае неингибиированного процесса и очень мало зависит от дозы облучения.

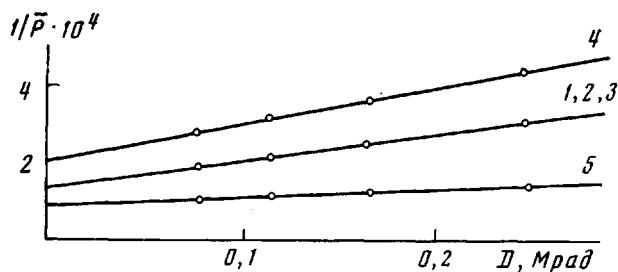


Рис. 1. Зависимость средней степени полимеризации MMA с добавками различных тиацикланов от дозы γ -облучения при 40°. Инициатор — ЦПК ($1,63 \cdot 10^{-3}$ моль/л); без ингибитора (1) и с 0,1% ТТА (2), ГТА (3), S₈ (4) и ТЦГ (5)

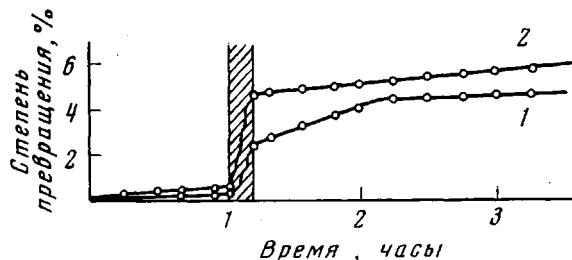


Рис. 2. Кинетические кривые пре- и пост-полимеризации MMA с добавкой (1) и без добавки (2) элементарной серы при γ -облучении; инициирование — термическое, доза облучения 0,2480 Mrad (период облучения заштрихован)

Вероятно, это можно объяснить участием ТЦГ в процессах сополимеризации, так же, как и при фотохимическом возбуждении [14].

Образующиеся при радиолизе сернистых соединений свободные радикалы могут с небольшой скоростью инициировать процесс полимеризации. Особенно наглядно это видно при использовании элементарной серы.

MMA в условиях опыта полимеризуется термически с небольшой (<0,5%/час) скоростью (рис. 2). Элементарная сера уменьшает скорость термической полимеризации практически до нуля. При γ -облучении системы скорость полимеризации резко возрастает, по прекращении облучения достигает прежнего значения (рис. 2, кривая 2). Пост-эффект вследствие малой вязкости системы и большой инерционности используемой методики заметить при этом не удается. В присутствии серы скорость полимеризации также резко возрастает во время облучения, однако сразу

* При проведении данной серии опытов полимеризацию проводили примерно до одинаковой степени превращения (5–7%), затем систему облучали определенное время и сразу же после облучения процесс прерывали.

же после прекращения облучения скорость пост-полимеризации остается достаточно высокой по сравнению со скоростью, бывшей до облучения, и, постепенно уменьшаясь, достигает прежнего значения только через определенный промежуток времени.

Таким образом, наблюдается своеобразный пост-эффект, объясняющийся тем, что при радиолизе молекулы серы возникают малоактивные радикалы с большим временем жизни. Медленно взаимодействуя с мономером, они инициируют полимеризацию в течение достаточно длительного времени, что и проявляется в виде пост-эффекта. При наличии в системе специально введенного инициатора эти частицы в основном расходуются на взаимодействие с растущими радикалами.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что ряд соединений (несомненно, что круг этих соединений не ограничивается тиациклическими), оказывающих или не оказывающих слабое ингибирующее действие на радиическую полимеризацию, может быть активирован в ингибирующем отношении воздействием γ -радиации. Механизм такой активации заключается в радиолизе соединения с образованием малоактивных радикалов или каких-либо иных частиц, обладающих большим, чем исходное соединение, ингибирующим действием. Механизм радиационно-химического ингибирования аналогичен механизму фотоингибирования [1], однако вследствие большой энергии γ -квантов картина радиационно-химического ингибирования менее наглядна.

Институт химии Башкирского филиала
АН СССР

Поступила в редакцию
29 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

- Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974.
- Е. М. Нанобашвили, Г. Г. Чиракадзе, М. Ш. Симонидзе, И. Г. Бахтадзе, Л. В. Иванцкая, Радиолиз сернистых соединений (ч. I). Тбилиси, 1967.
- Е. М. Нанобашвили, Г. Г. Чиракадзе, М. В. Панчвидзе, С. Е. Гвилава, Г. И. Хидели, Радиолиз сернистых соединений (ч. II), Тбилиси, 1973.
- Е. М. Нанобашвили, А. Д. Бичиашвили, Радиолиз сернистых соединений (ч. III), Тбилиси, 1973.
- Г. Г. Чиракадзе, Г. А. Мосашвили, Тезисы докладов XIII научной сессии по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефлей, Рига, 1974, стр. 281.
- Г. А. Мосашвили, Дж. В. Кацадзе, Г. Г. Чиракадзе, Е. М. Нанобашвили, Тезисы докладов конференции молодых сотрудников и аспирантов, посвященных 250-летию основания АН СССР, Тбилиси, 1974, стр. 77.
- Г. Г. Чиракадзе, Е. М. Нанобашвили, Г. А. Мосашвили, Радиолиз 1,4-бутандиола. Сообщ. АН ГрузССР, 75, 353, 1974.
- S. Cohen, S. Orman, D. Laufer, Proc. Chem. Soc., 1961, 301.
- S. Cohen, S. Orman, D. Laufer, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3905, 1962.
- S. Cohen, S. Orman, D. Laufer, J. Amer. Chem. Soc., 84, 1061, 1962.
- R. T. Wragg, J. Chem. Soc., 1969, 2582.
- K. Olsson, S. O. Almqvist, Arkiv kemi, 27, 571, 1967.
- K. Olsson, Arkiv kemi, 14, 371, 1959.
- Г. П. Гладышев, Г. В. Леплянин, Высокомолек. соед., A9, 2438, 1967.