

УДК 541.64:547.8

О ВЛИЯНИИ ТИАЦИКЛАНОВ НА РАДИАЦИОННУЮ
СТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

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

В работе представлены результаты исследования ингибирующей активности элементарной серы, 3,6-диметил-1,4,5-тритиациклогептана, 1,3,5,7-тетраметил-2,4,6,8-тетратриоадамантана и 1,3,5,7-тетраметил-2,4,6,8, 9,10-гексатриоадамантана при радиационной деструкции ПММА. Защитное действие тиацикланов при радиационном старении полимера связывается с радиолизом серосодержащих соединений и, как следствие, появлением в системе малоактивных радикалов. Предполагается возможным прогнозировать защитное действие тиацикланов при радиационном старении полимера по их поведению в реакции полимеризации при γ -облучении.

Известно, что многие серосодержащие соединения защищают полимеры от радиационного старения [1]. Например, при введении тиофенола в полизобутилен снижается выход радиодеструкции на 75 %. Добавление небольшого количества элементарной серы в поливинилсилоксан [2] значительно снижает концентрацию свободных радикалов и величину гелеобразования. Малые добавки серы оказывают сильное защитное действие при радиолизе ПЭ [3], полидиметилсилоксана [4], натурального и бутадиен-стирольного каучуков [5]. При введении α -бутилмеркаптана [6] повышается радиационная стойкость полидиметилсилоксана. Аллилтиомочевина и ди- α -толилмочевина оказались антирадами при облучении ПММА [7].

Данное сообщение посвящено исследованию защитных свойств тиацикланов различного строения при радиолизе ПММА. При этом с целью обеспечения равномерного распределения антирада по объему его вводили в мономер до полимеризации.

В качестве объектов исследования были использованы элементарная ромбическая сера, 3,6-диметил-1,4,5-тритиациклогептан (ТЦГ), 1,3,5,7-тетраметил-2,4,6,8-тетратриоадамантан (TTA), 1,3,5,7-тетраметил-2,4,6,8,9,10-гексатриоадамантан (ГТА) – соединения, ингибирующая активность которых при γ -облучении в реакции полимеризации метилметакрилата (ММА) была рассмотрена нами ранее [8].

Подготовку и очистку реагентов и мономера осуществляли аналогично [8]. MMA, содержащий 0,05 вес.% дициклогексилпероксидкарбоната с добавлением 0,10 вес.% тиацикланов, полимеризовали в ампулах при 40° до полного превращения мономера. Затем проводили дополимеризацию в течение 12 час. при 120°. Подготовленные таким образом образцы распиливали на диски высотой 4 мм и подвергали γ -облучению на установке «Исследователь» с источником излучения Co^{60} . Дозу облучения варьировали от 1 до 70 Mrad. Исследовалось влияние добавок тиацикланов в ПММА при γ -облучении на величину степени полимеризации, температуры стеклования T_c , текучести T_f и разложения T_p полимера. Степень полимеризации изменили вискозиметрически (бензол, 25°) и рассчитывали по формуле: $P=2,36 \cdot 10^3 [\eta]^{1,37}$ [9].

Результаты проведенных исследований показали, что присутствие в ПММА тиацикланов сказывается на величине степени полимеризации полимера, подвергнутого γ -облучению. Так, из рис. 1, на котором представлены кривые зависимостей обратной величины степени полимеризации

образцов ПММА с добавками тиацикланов после γ -облучения от дозы облучения, видно, что степени полимеризации образцов с добавками тиацикланов выше степени полимеризации образцов без добавок. При дозе γ -облучения >40 Мрад значения степени полимеризации ПММА с добавкой и без добавки тиацикланов сближаются.

Самым эффективным ингибитором деструкции ПММА оказывается элементарная сера. Число разрывов в молекуле ПММА с ее добавкой после γ -облучения дозой 3 Мрад оказывается равным 2,1, в то время как в молекуле ПММА без добавок оно равно 10,7. На рис. 1 угол наклона кривой в начальный период облучения наименьший для ПММА с добавкой серы, т. е. изменение степени полимеризации наименьшее. По возрастанию угла наклона в начальный период облучения тиацикланы расположены в таком порядке: $S_8 < TCG < GTA = TTA$. В то же время значения молекулярных масс образцов после γ -облучения дозой до 40 Мрад самые высокие для ПММА, содержащего ТЦГ, хотя число разрывов в молекуле ПММА в его присутствии после γ -облучения дозой 3 Мрад равно 3,0. Несмотря на большее изменение молекулярной массы полимера в его присутствии по сравнению с S_8 , у образцов с ТЦГ сохраняются большие значения молекулярных масс благодаря большому значению молекулярной массы исходного образца (молекулярная масса ПММА, полученного в присутствии ТЦГ, равна $16,95 \cdot 10^6$, а в присутствии $S_8 - 4,57 \cdot 10^6$). Это обстоятельство наглядно иллюстрируется кривыми турбидиметрического титрования растворов образцов ПММА в бензole циклогексаном, снятых с целью качественной характеристики ММР, как видно из рис. 2, где γ — объемная доля осадителя, т. е. отношение объема добавленного осадителя v_{us} к сумме объемов, состоящих из начального объема титруемого раствора полимера v_0 и объема добавленного осадителя; D_2 — оптическая плотность среды, обусловленная выделенным полимером, с учетом поправки на разбавление раствора осадителем во время титрования: $D_2 = \frac{D - D_0}{1 - \gamma}$; D — оптическая плотность

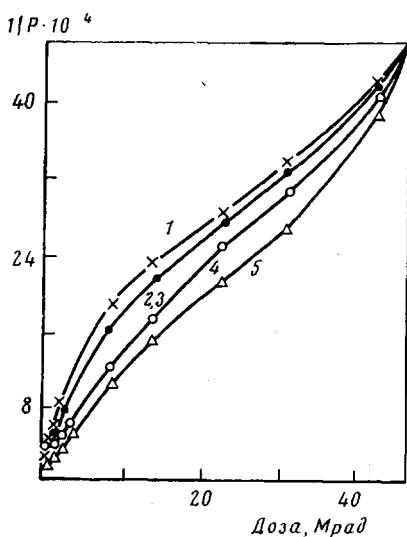


Рис. 1. Зависимость средней степени полимеризации образцов ПММА, полученных без ингибитора (1) и в присутствии 0,1% ТТА (2), ГТА (3), S_8 (4), ТЦГ (5), от дозы облучения

среды в данный момент титрования; D_0 — среднее значение оптической плотности до порога осаждения. Кривые титрования образцов с ТЦГ смешены в высокомолекулярную область. При увеличении дозы облучения до 43,0 Мрад для полимеров с ТЦГ кривые растягиваются только до $\gamma=0,45$, в то время как для полимера без стабилизатора до 0,47. Кривые турбидиметрического титрования образцов ПММА, полученных в присутствии элементарной серы, ТТА и ГТА, отличаются от соответствующих кривых ПММА без добавки сдвигом в область высоких молекулярных масс, сдвигом, не столь значительным, как у ПММА, полученного в присутствии ТЦГ.

Под действием γ -лучей полимер распадается на радикалы, деструктирует. Деструкция нестабилизированного образца ПММА идет с большой скоростью, так как ничто не препятствует этому процессу. Тиацикланы, распадаясь под действием γ -лучей на тиильные радикалы, обрывают деполимеризационные цепи, поэтому деструкция ПММА в их присутствии идет

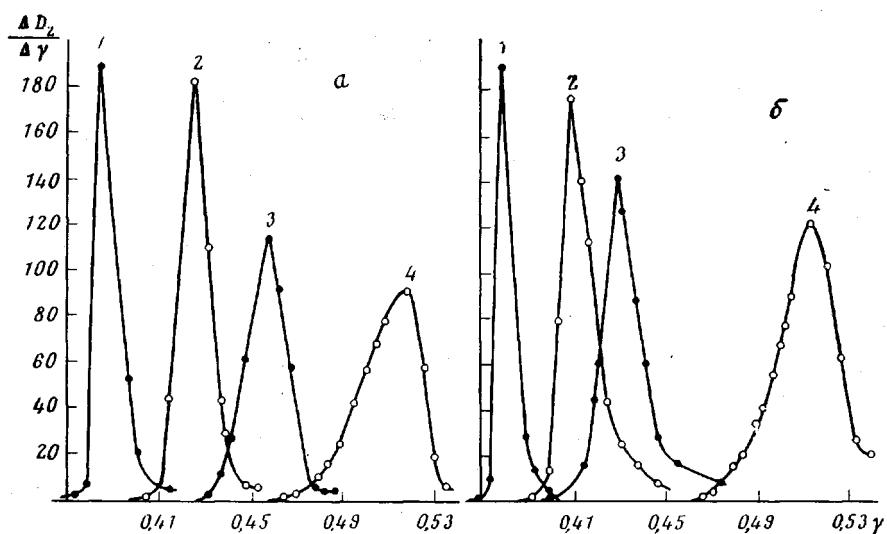


Рис. 2. Кривые турбидиметрического титрования образцов ПММА без добавок тиациклических (а) и в присутствии ТЦГ (б) при дозе облучения 1 (1); 13 (2), 43 (3) и 70 Мрад (4)

медленней. Различие в ингибирующей силе исследованных адамантанов и ТЦГ с элементарной серой объясняется, вероятно, различным характером радиозащиты: адамантаны осуществляют внешнюю защиту, поскольку известно [10], что в процессе полимеризации адамантаны не входят в полимеризующуюся цепь, а присутствуют в полимере в виде примеси. ТЦГ и элементарная сера входят в полимер в виде фрагментов сополимера с MMA и осуществляют внутреннюю защиту полимера при γ -облучении. Разрыв молекулярной цепи сополимера, очевидно, осуществляется по месту самой слабой связи S-S [11] с образованием малоактивных тиильных радикалов. Дальнейшие превращения этих радикалов затруднены, и деструкция молекул идет с меньшей скоростью, чем в присутствии ТТА и ГТА.

Наличие тиациклических в ПММА не оказывается на величине T_g полимера после γ -облучения, температура стеклования с увеличением дозы облучения практически не меняется и одинакова для всех добавок ($100-110^\circ\text{C}$). T_g полимеров с увеличением дозы облучения уменьшается, в интервале 0–10 Mrad температуры стеклования и текучести полимеров сближаются.

Из рассмотрения кривых зависимостей T_g от дозы облучения, представленных на рис. 3, видно, что при γ -облучении дозой до 40 Mrad добавки тиациклических повышают T_g полимеров. Самые высокие значения T_g у образцов с ТЦГ: кривая ПММА с добавкой ТЦГ лежит выше всех остальных. Кривые зависимостей T_g полимера с разными добавками от дозы облучения расположены в той же последовательности, что и кривые зависимости

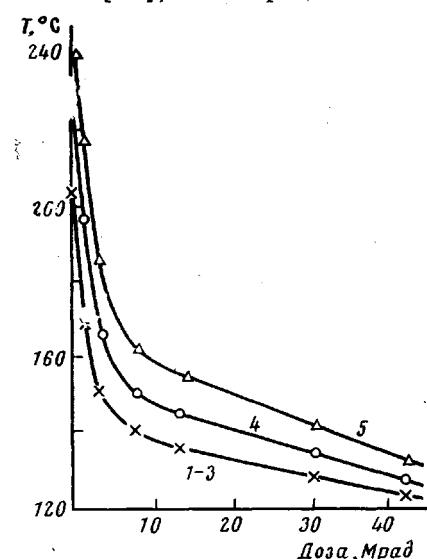


Рис. 3. Зависимость T_g образцов ПММА, полученных без ингибитора (1) в присутствии 0,1% ТТА (2), ГТА (3), S_8 (4), ТЦГ (5), от дозы облучения

на рис. 3, видно, что при γ -облучении дозой до 40 Mrad добавки тиациклических повышают T_g полимеров. Самые высокие значения T_g у образцов с ТЦГ: кривая ПММА с добавкой ТЦГ лежит выше всех остальных. Кривые зависимостей T_g полимера с разными добавками от дозы облучения расположены в той же последовательности, что и кривые зависимости

Значения температур разложения облученных образцов ПММА с добавками тиацикланов

Добавленное соединение	Доза облучения, Мрад						
	0	1	2	3	13	30	70
	Температура, °С						
Без добавок	260–315	245–280	225–265	210–255	200–247	200–242	123–235
Сера ромбическая	277–313	270–305	250–303	250–300	248–290	242–260	192–237
ТЦГ	280–318	270–310	265–317	260–305	260–298	240–268	215–260
ТТА	260–302	265–282	254–280	245–283	245–280	208–247	178–230
ГТА	280–300	247–283	247–276	238–268	235–270	230–248	185–238

степени полимеризации от дозы облучения, поскольку T_t зависит от молекулярной массы.

При γ -облучении образцов дозой выше 40 Мрад температуры текучести образцов ПММА, содержащих и не содержащих тиацикланы, уравниваются.

Введенные в полимеризующийся MMA тиацикланы ингибируют также и разложение ПММА после γ -облучения: T_p образцов ПММА с добавками тиацикланов много выше соответствующих температур образцов без добавок (таблица). Самую высокую ингибирующую способность проявляют ТЦГ и элементарная сера.

Таким образом, исследованные выше тиацикланы проявляют ингибирующие свойства при γ -облучении ПММА. По силе своего воздействия на T_t и T_p ПММА тиацикланы располагаются следующим образом: ТЦГ > S_8 > ТТА = ГТА. В такой же последовательности располагаются тиацикланы по силе воздействия на скорость реакции полимеризации MMA при γ -облучении [8]. В реакции полимеризации MMA при γ -облучении элементарная сера наиболее сильно по сравнению с остальными тиацикланами уменьшает степень полимеризации. Аналогично ингибирует элементарная сера радиационную деструкцию ПММА: число разрывов в полимерной молекуле в ее присутствии наименьшее после определенной дозы γ -облучения. Поэтому представляется возможным прогнозировать защитное действие тиацикланов при радиационном старении полимера по их поведению в реакции полимеризации при γ -облучении.

Авторы считают своим долгом выразить искреннюю благодарность Г. А. Толстикову, Б. М. Лерман, В. П. Кривоногову за любезное предоставление тиацикланов для проведения экспериментов.

Институт химии Башкирского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
25 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Радиационная химия полимеров, под ред. В. А. Каргина, «Наука», 1973, стр. 210.
2. D. T. Turner, J. Polymer Sci., A2, 1721, 1964.
3. R. Kopp, A. Charlesby, Internat. J. Appl. Isot., 17, 352, 1966.
4. P. G. Garrat, M. G. Ormerod, Internat. J. Rad. Biol., 6, 281, 1963.
5. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, М. Я. Каплунов, В. Т. Козлов, М. А. Клаузен, В. С. Матвеев, Труды II Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 554.
6. A. A. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 83, 31, 1961.
7. А. Чарльзи, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 473.
8. Г. В. Леплянин, В. Н. Салимгареева, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., A18, 2199, 1976.
9. Э. Г. Варисова, Г. В. Леплянин, С. Р. Рафиков, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Институт химии Башкирского филиала АН СССР, 1975, стр. 94.
10. Г. В. Леплянин, С. Р. Рафиков, Э. Г. Варисова, О. И. Корчев, Ф. З. Галин, Высокомолек. соед., A18, 597, 1976.
11. V. Ramakrishnan, S. Thompson, S. Geynn, Photochem. Photobiol., 4, 907, 1965.