

6. Л. А. Сухарева, А. Р. Наринская, В. А. Воронков, В. М. Рогов, Каучук и резина, 1969, № 2, 17.
 7. W. Simpson, T. Holt, J. Polymer Sci., 18, 335, 1955.
 8. A. Matsumoto, S. Yokoyama, M. Khono, M. Oiwa, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 15, 127, 1977.
 9. M. Oiwa, A. Matsumoto, Progr. of Polymer Sci., Japan, 7, 107, 1974.
 10. W. Simpson, T. Holt, P. Zetie, J. Polymer Sci., 10, 489, 1953.
 11. T. Holt, W. Simpson, Proc. Roy. Soc., 238, 154, 1956.
 12. A. Matsumoto, J. Inone, M. Oiwa, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 14, 2383, 1976.
 13. H. Lorkowski, K. Pfeiffer, Plaste und Kautschuk, 12, 945, 1975.
 14. K. Ito, Y. Murase, Y. Yamashita, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 87, 1975.
-

УДК 541.64:536.4

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

*Леплянин Г. В., Салимгареева В. Н., Малярчук Е. С.,
Рафиков С. Р.*

Воздействие излучений высоких энергий на полимеры вызывает изменение их свойств, в частности полимеры становятся более склонными к термоокислительной деструкции благодаря накоплению «дефектов» в полимерной цепи (третичные атомы углерода, ненасыщенность) в ходе облучения. На процесс термоокислительного старения облученных полимеров оказывают стабилизирующее влияние некоторые антиоксиданты, такие, как ароматические амины или фенолы [1–3], оловоорганические соединения [4, 5], хлориды металлов [6] и др.

Настоящее сообщение посвящено исследованию ингибирующего действия некоторых серосодержащих соединений на процесс термической деструкции облученного ПММА. В качестве объектов исследования были использованы элементарная (ромбическая S₈) сера, 3,6-диметил-1,4,5-тритиоциклогептан (ТТГ), 1,3,5,7-тетраметил-2,4,6,8-тетратриоадамантан (TTA), 1,3,5-гексаметилциклотрисилатиан (TCT).

Синтез и очистку этих соединений осуществляли аналогично работе [7], TCT получали по методу М. М. Миллард [8]. Исследовали блочные образцы ПММА, полученные полимеризацией MMA в массе до полного превращения мономера в полимер в присутствии 0,05 вес.% дициклогексилпероксодикарбоната и различных количеств тиоцикланов (количество остаточного мономера не превышало 0,3 вес.%). Образцы подвергали γ -облучению на установке «Исследователь» с источником излучения Co⁶⁰; дозу облучения варьировали от 1 до 70 Мрад. Термическую стабильность полимеров оценивали на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия) на воздухе. Навеска стружки полимера составляла 100 мг, скорость подъема температуры 5 град/мин. За температуру интенсивного разложения принимали температуру, полученную интерполяцией касательной в точке кривой, соответствующей максимальной скорости потерь массы до нулевой конверсии.

Как видно из рис. 1, доза облучения существенно влияет на термическую деструкцию ПММА: с увеличением дозы уменьшается температура разложения полимера; интенсивное падение $T_{разл}$ полимера наблюдается в начальный период облучения до дозы 10 Мрад. Одновременно в начальный период облучения наблюдается резкое уменьшение значений степени полимеризации и температуры текучести полимера [9].

Все исследованные тиоцикланы оказывают стабилизирующее действие на термическую деструкцию ПММА. С увеличением концентрации стаби-

лизирующий эффект тиоциклона усиливается (рис. 2). Для ТТГ, ТТА и S_8 зависимость $T_{разл}$ полимера от концентрации тиоциклона в нем выражается кривой с насыщением при любых дозах облучения (рис. 2, а—в). В то же время для полимера с добавкой ТСТ эта зависимость выражается кривой с максимумом (рис. 2, г). Это свидетельствует о различном характере стабилизации указанными соединениями в условиях термической деструкции;

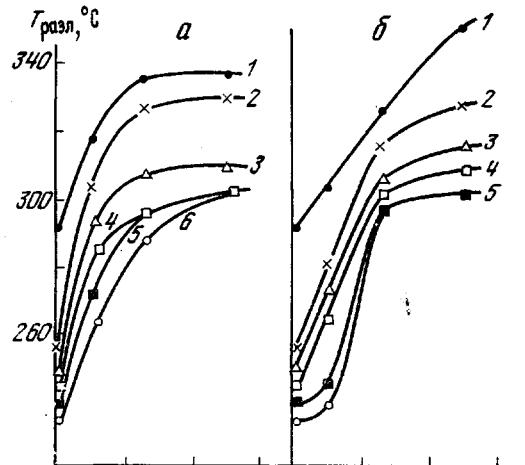


Рис. 1. Зависимость температур разложения ПММА, полученного в присутствии 0,5 вес.% тиоциклона, от дозы облучения; добавка: 1 — ТТА, 2 — ТТГ, 3 — S_8 , 4 — ТСТ, 5 — ПММА без добавок

Рис. 2. Зависимость температур разложения ПММА от концентрации введенного тиоциклона: а — ТТГ, б — ТТА, в — S_8 , г — ТСТ. Доза облучения, Mrad: 0 (1), 3 (2), 10 (3), 20 (4), 40 (5), 60 (6)

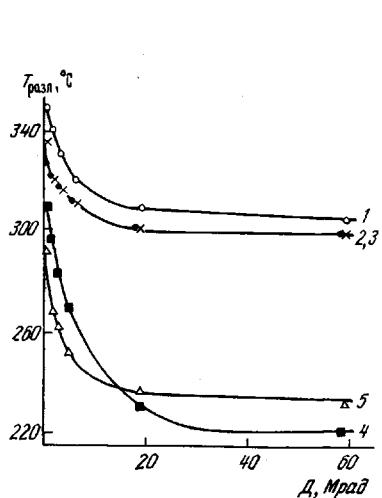


Рис. 1

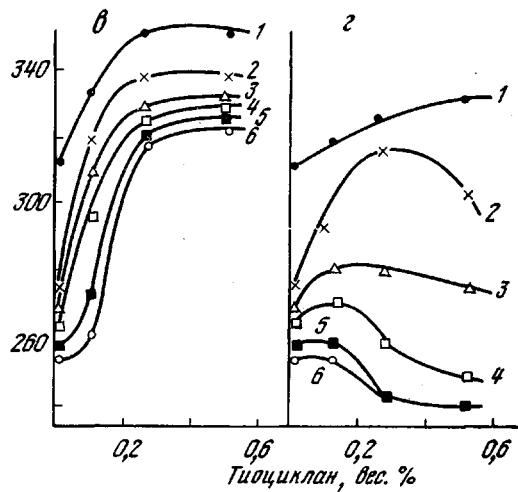


Рис. 2

S_8 , ТТГ и ТТА и продукты их радиолиза в пределах исследованных доз облучения и концентраций стабилизатора только обрывают цепи.

С увеличением количества ТСТ в ПММА сокращается диапазон доз облучения, в котором это соединение является стабилизатором. Вероятно, продукты радиолиза ТСТ оказывают инициирующее действие на термолиз, что и прослеживается на уменьшении $T_{разл}$ полимера.

На процессы радиационной деструкции ПММА и термической деструкции облученного ПММА влияют условия образования полимера. При полимеризации метилметакрилата в присутствии ТТГ и S_8 образуется сополимер, содержащий в основной цепи атомы S [10, 11]; ТСТ также входит в состав макромолекулы: он обрывает реакционные цепи при полимеризации в присутствии инициатора и увеличивает скорость радиационной полимеризации метилметакрилата без инициатора. Эти добавки, вошедшие

в состав макромолекулы, проявляют сильное защитное действие при радиационной деструкции ПММА [9]. ТТА не входит в полимерную цепь, не проявляет он и свойства антирадов. На термическую деструкцию облученного полиметилметакрилата ТТА оказывает максимальное стабилизирующее действие. Это, очевидно, объясняется тем, что ТТА не претерпевает превращений при γ -облучении полимера. Радиационное повреждение в системе остается таким же, каким оно было до введения этой добавки. ТСТ, проявляющий наибольший защитный эффект при радиационной деструкции ПММА (число разрывов в молекуле после γ -облучения дозой 3,0 Мрад полимера, полученного в его присутствии, минимальное — 1,5, в то время как для ТТГ и S₈ оно составляет 3,0 и 2,1 соответственно, а для нестабилизированного образца — 10,7), оказывает наименьшее стабилизирующее действие при термической деструкции, поскольку он претерпел наибольшее радиолитическое расщепление при γ -облучении полимера.

S₈ и ТТГ, образовавшие сополимеры с ММА, проявляют ингибирующие свойства как при радиационной, так и при термической деструкции облученного ПММА.

Таким образом, термостабильность ПММА, полученного в присутствии различных серосодержащих соединений и подвергнутого γ -облучению, определяется степенью участия добавки в образовании макромолекул, радиационными превращениями добавки и полимера, дозой облучения и непосредственно термостабилизирующими свойствами соединения.

Институт химии Башкирского филиала Академии наук СССР

Поступила в редакцию
24 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Гладкова, Е. С. Егорова, В. Л. Карпов, С. С. Лещенко, Л. В. Митрофанова, Н. А. Словохотова, Э. Э. Финкель, С. М. Чернцов, Пласт. массы, 1965, № 9, 8.
2. В. Л. Карпов, С. С. Лещенко, Л. В. Митрофанова, Э. Э. Финкель, Труды II Все-союзного совещания по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 547.
3. Р. Болт, Дж. Кэррол, Действие радиации на органические материалы, Атомиздат, 1965, стр. 327.
4. А. Ю. Александров, С. М. Берлянт, В. Л. Карпов, С. С. Лещенко, О. Ю. Охлобыстин, Э. Э. Финкель, В. С. Шпинель, Высокомолек. соед., 6, 2105, 1964.
5. А. Ю. Александров, Р. П. Брагинский, Э. Э. Финкель, С. С. Лещенко, В. И. Гольданский, Л. А. Корытко, Химия высоких энергий, 2, 331, 1968.
6. С. М. Берлянт, В. Л. Карпов, Э. Э. Финкель, Высокомолек. соед., A10, 1899, 1968.
7. Г. В. Леплянин, В. Н. Салимгареева, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., A18, 2199, 1976.
8. M. Millard, L. J. Pasdernik, W. F. Haddon, R. E. Lundin, J. Organomet. Chem., 52, 283, 1973.
9. В. Н. Салимгареева, Г. В. Леплянин, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., A19, 2524, 1977.
10. A. V. Tobolsky, B. Baysal, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1757, 1953.
11. Г. В. Леплянин, Г. П. Гладышев, Изв. АН КазССР, серия химич., 1968, № 4, 82.

УДК 541(64+24):547.1'128

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ И ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНОВ

Чистов С.Ф., Шуралева З.В., Скороходов И.И.

В последнее время внимание исследователей стало привлекать процесс кристаллизации полидиметилсилоxанов (ПДМС). В работе [1] рентгенографически и методом дифференциальной калориметрии подробно изучена кинетика кристаллизации высокомолекулярных ПДМС, а в работе [2] методами дифференциальной калориметрии и оптической микроскопии