

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1981

УДК 541.64:547.84

О МЕХАНИЗМЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ТИАЦИКЛАНОВ

*Рафиков С. Р., Ибрагимов Ш. Ш., Леплянин Г. В.,
Салимгареева В. Н., Пивоваров С. П., Поляков А. И.,
Филиппов Н. Л.*

Исследован механизм радиационного старения ПММА, полученного радикальной полимеризацией в присутствии тиацикланов — элементарной серы S_8 , 1,3,5-гексаметилциклогексилатиана, 1,3,5,7-тетраметил-2,4,6,8-тетраизадамантана. Показано, что в нестабилизированном ПММА при γ -облучении одновременно с концевыми радикалами появляются радикалы аллильного типа, по мере накопления которых наблюдается инициирование деструкционных превращений. В полимере, содержащем тиацикланы, аллильные радикалы появляются позже, их концентрация меньше, чем в нестабилизированном образце. Повышение радиационной стабильности полимеров в присутствии тиацикланов объясняется дезактивацией концевых радикалов как путем стабилизации атомами серы, так и их рекомбинаций с тиильными радикалами, что предотвращает или замедляет превращение концевых радикалов в аллильные.

Защитное действие антирадовых примесей в полимерах осуществляется благодаря рассеиванию поглощенной энергии излучения от полимерной молекулы до того, как в ней произойдут химические изменения, и дезактивации промежуточных реакционноспособных образований (свободных радикалов), возникших при облучении.

Соединения двухвалентной серы защищают полимеры как по первому, так и по второму механизму. Наличие незаполненной d -орбитали у атома серы способствует диссипации поглощенной энергии, а низкое значение энергии возбуждения связи $S-S(C-S)$ — «отсасыванию» энергии молекул (поглощенной атомами других элементов) с последующей ее диссипацией. Благодаря относительной легкости гомолитического разрыва связи $S-S(C-S)$ эти соединения образуют соответствующие тиильные радикалы, которые вследствие расширения валентной электронной оболочки при участии d -орбиталей стабилизируются. Тиильные радикалы дезактивируют активные полимерные радикалы, ведущие процесс деструкции (спивания).

Поскольку возбуждение успевает переместиться вдоль цепи на расстояние примерно в 4–6 атомов углерода, передача энергии возбуждения или заряда (хотя и дает эффект защиты) ограничена и приводит только к частичному повышению радиационной стойкости полимеров в отношении образования свободных радикалов [1, 2].

Более эффективный механизм повышения радиационной стойкости полимеров заключается в подавлении атомами серы процессов образования радикалов в результате взаимодействия с продуктами радиолиза [3–6].

Настоящее сообщение посвящено исследованию механизма защиты от радиационного старения ПММА циклическими серосодержащими соединениями (тиацикланами) на примере элементарной серы S_8 , 1,3,5-гекса-

метилциклотрисилатиана (TCT), 1,3,5,7-тетраметил-2,4,6,8-тетратиаадамантиана (TTA).

С этой целью полимер синтезировали полимеризацией метилметакрилата в присутствии тиацикланов и инициатора дициклогексилпероксодикарбоната. Концентрация тиациклана составляла $3,5 \cdot 10^{-3}$, а инициатора — $1,65 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Образцы ПММА в виде цилиндра диаметром 3 мм и высотой 5 мм подвергали γ -облучению ^{60}Co при 30° , и на радиоспектрометре РЭ-1301 снимали ЭПР-спектр при температуре жидкого азота. Радиационную стабильность полимеров оценивали по значениям радиационных выходов радикалов (определенных из наклона линейных участков кривых накопления радикалов) и по количеству радиационных повреждений в облученной макромолекуле (определенных по уменьшению молекулярной массы полимера).

Концентрация тиациклана в полимере такова, что одна его молекула приходится на 2500 мономерных звеньев ММА, поэтому неудивительно, что влияние атомов серы на радиационный выход радикалов в облученном при 30K ПММА незначительно: максимальное уменьшение G_R в случае S_8 составляет 1,5 раза.

Добавка	без добавки	S_8	TCT	TTA
G_R	2,9	1,9	2,1	2,5

Очевидно, в повышении радиационной стойкости ПММА, стабилизированного тиацикланами, перераспределение поглощенной энергии играет несущественную роль. Стабилизация осуществляется скорее всего вследствие дезактивации радикалов, образовавшихся при радиолизе полимера. Этот механизм защиты ПММА от радиационного старения становится очевидным при сопоставлении числа парамагнитных центров и количества радиационных повреждений в облученной молекуле ПММА с добавками и без добавок тиацикланов (таблица).

Количество парамагнитных центров [ПМЦ] и значения радиационных повреждений n в облученной макромолекуле ПММА с добавками тиацикланов ($3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) при разных дозах облучения

Добавленное соединение	[ПМЦ]/ n при дозе облучения, Мрад						
	1	2	3	8	10	20	30
Без добавок	4,1 1,7	5,9 4,3	4,7 5,4	4,4 11,0	4,8 13,6	6,4 17,0	7,1 19,0
Сера ромбическая	4,6 0,3	6,0 1,3	9,7 2,1	11,7 3,5	11,4 8,1	7,2 16,0	5,9 24
TTA	2,6 1,7	8,5 4,3	12,1 5,4	12,8 11,0	12,4 13,6	11,3 16,8	10,8 19
TCT	2,5 0,1	5,0 0,9	6,5 1,5	7,3 4,4	6,5 5,3	4,6 7,4	4,2 10,4

В нестабилизированной макромолекуле ПММА радикалы, появившиеся в результате облучения, инициируют деструкцию. В присутствии же тиацикланов (S_8 , TCT), проявляющих антирадиковую активность [7], при малых дозах облучения радиационных повреждений в системе меньше, чем актов разрыва, ответственных за появление радикалов. Очевидно, в присутствии тиацикланов радикалы успевают дезактивироваться до того, как в макромолекуле произойдут необратимые изменения. Такое ингибирование наблюдается до дозы облучения 8 Мрад, инициирование деструкционных процессов происходит при дозах, превышающих 8 Мрад.

Ниже приведены данные о количестве парамагнитных центров, а также значения чисел радиационных повреждений n в облученной макромолекуле ПММА с добавкой S_8 ($c=8,75 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Доза облучения, Мрад	1,2	8,0	12,5	21
[ПМЦ]/n	5,1	18,0	13,1	43
	0,1	6,1	12,0	20

Из сравнения этих данных и данных таблицы видно, что с увеличением количества вводимых добавок стабилизирующий эффект при малых дозах облучения усиливается (отношение [ПМЦ]/n при концентрации тиациклона $8,75 \cdot 10^{-3}$ больше, чем при концентрации $3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, т. е. большее количество свободных радикалов успевает дезактивироваться до превращения разрывов в молекуле в повреждения.

Примечательно, что и ТТА, не входящий в состав макромолекулы, а находящийся в полимере в виде примеси [7], проявляет стабилизирующую активность: в его присутствии в полимере при малых дозах облучения (8 Мрад) количество деструкционных повреждений в молекуле хотя и не меньше количества разрывов, ответственных за появление радикалов, но не превышает его. Инициирование деструкции наблюдается при дозе облучения 8 Мрад и выше.

В спектре ЭПР облученного ПММА идентифицированы сигналы кон-

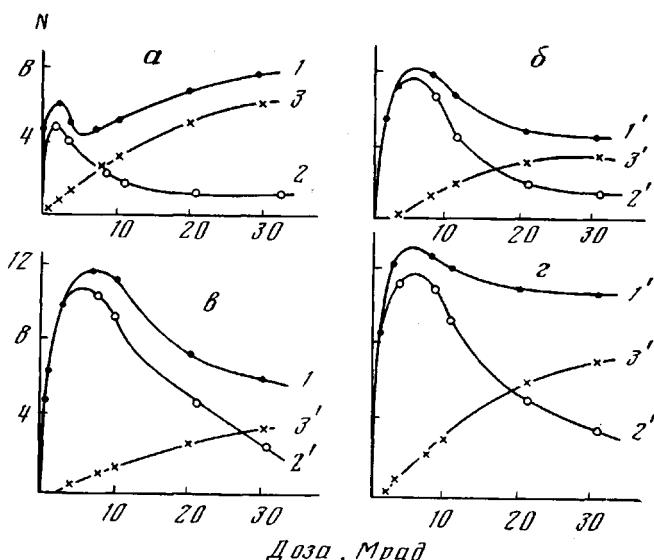


радикалов [8]. Кривые накопления общего количества радикалов, образующихся при облучении стабилизированных образцов, отличаются от соответствующих кривых нестабилизированных образцов (рисунок). Отличие заключается в том, что переход восходящей части кривой к спадающей в стабилизированных образцах более продолжительный, спад кривой монотонный, без последующего возрастания. Наиболее ярко отличие проявляется в кривых накопления аллильных радикалов. Эти кривые характеризуются наличием индукционного периода в случае ПММА, содержащего тиациклоны, и его отсутствием в кривых ПММА без добавок. В этот период наблюдается максимальный защитный эффект тиациклона, что отражается либо на количестве радиационных повреждений (по сравнению с числом разрывов в момент облучения), либо на свойствах облученного полимера, либо и на тех и на других показателях.

И в стабилизированных и в нестабилизированных образцах инициирование деструкционных превращений усиливается по мере накопления аллильных радикалов. В ПММА, содержащем тиациклоны, при малых дозах облучения фиксируются только концевые радикалы, аллильные отсутствуют и не все разрывы в молекуле сохраняются: часть радикалов рекомбинирует. Очевидно, тиациклоны дезактивируют именно концевые радикалы, предотвращая или замедляя их трансформацию в аллильные. Подтверждением этого предположения является то, что концентрация аллильных радикалов в ПММА, стабилизированном S_8 , ТСТ, т. е. тиациклонами, проявившими антирадиовые свойства [7], меньше, чем в нестабилизированном образце (кривые 3' расположены ниже кривой 3). В то же время концентрация концевых радикалов значительно превышает их концентрацию в нестабилизированном образце (кривые 2' расположены значительно выше кривой 2), т. е. у стабилизированных образцов большее количество концевых радикалов дезактивируется, не успевая превратиться в аллильные.

Основной путь возникновения концевых радикалов — разрыв цепи макромолекулы под действием γ -квантов. Стабилизация полимера осуществляется благодаря рекомбинации этих радикалов с тиильными, образовавшимися в результате радиолиза полимера. Кроме того, концевые радикалы могут возникать при деполимеризационных процессах, происходящих в полимере под действием излучений высоких энергий. В макромолекуле, содержащей в основной цепи тиациклановые фрагменты, процесс деполимеризации ограничивается на них в результате стабилизации радикала атомом серы. Вероятно, идет обратимая деполимеризация — полимеризация, так как мономер в продуктах радиолиза в заметном количестве не обнаруживается.

Повышенное содержание радикалов в присутствии сероорганических соединений, по-видимому, можно объяснить стабилизацией концевых радикалов. Кроме того, добавки тиацикланов в ПММА, вероятно, могут уве-



Кривые накопления макрорадикалов в облученном γ -лучами ^{60}Co при 305 К в нестабилизированном ПММА (a), стабилизированном ТСТ (b), S_8 (γ) и ТТА (δ): 1, 1' — общие; 2, 2' — концевые; 3, 3' — аллильные радикалы

личивать концентрацию дефектов упаковки полимера (например, благодаря стеричности) и тем самым приводить к наблюдаемому на опыте росту концентрации радикалов пропорционально количеству добавки (табл. 1, 2). Стабилизация концевого радикала атомом серы при деполимеризационных процессах имеет место в пределах молекулы, поэтому этот путь защиты возможен только при введении тиацикланов в основную цепь макромолекулы, что осуществляется при использовании тиацикланов, выступающих в роли передатчиков цепи при полимеризации [7]. Второй путь защиты также наиболее легко осуществим при «внутренней» защите. Более вероятно столкновение, «схлопывание» указанных выше радикалов в пределах одной молекулы, чем встреча макрорадикалов полимера и тиильных радикалов добавки. Последнее затрудняется ограниченностью диффузии в твердых образцах полимера и неравномерностью распределения добавки внутри полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. G. Garratt, M. G. Ormerod, Internat. J. Radiation Biol., 6, 281, 1963.
 2. В. Т. Козлов, В. И. Пашинин, Н. Г. Кащеевская, С. Н. Ланин, Химия высоких энергий, 7, 85, 1973.
 3. D. T. Turner, J. Polymer Sci., A2, 1721, 1964.
 4. A. Charlesby, P. G. Garratt, Proc. Roy. Soc., A273, 117, 1963.
 5. G. Ayrey, D. T. Turner, J. Polymer Sci., B1, 185, 1963.
 6. Z. T. Ossefort, Rubber World, 140, 69, 1959.
 7. В. Н. Салимгареева, Г. В. Леплягин, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., A19, 2524, 1977.
 8. С. П. Пивоваров, А. И. Поляков, Ю. А. Рабинин, Н. Л. Филиппов, Симпозиум по радиационной химии, Тезисы докладов, «Мецниереба», 1978, стр. 287.
-

ON THE MECHANISM OF STABILIZING ACTION OF THIACYCLANES

Rafikov S. R., Ibragimov Sh. Sh., Leplyanin G. V., Salimgareeva V. N.,
Pivovarov S. P., Polyakov A. I., Filippov N. L.

Summary

The mechanism of radiation ageing of PMMA synthesized by radical polymerization in the presence of thiacyclanes: free sulfur S₈, 1,3,5-hexamethylcyclotrisilathiane and 1,3,5,7-tetramethyl-2,4,6,8-tetrathiaadamantane has been studied. It is shown that as a result of γ -irradiation of non-stabilized PMMA the allyl radicals appear, and with their accumulation the initiation of degradation processes is observed. In the polymer containing thiacyclanes the allyl radicals appear later, and their concentration is lower than in the non-stabilized sample. Enhancing of radiation stability of polymers in the presence of thiacyclanes is explained by desactivation of end radicals by stabilization by sulfur atoms as well as by their recombination with thiyl radicals preventing or retarding the transformation of end radicals into allyl ones.
