

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК АКЦЕПТОРНОЙ ПРИРОДЫ
НА ОБРАЗОВАНИЕ МАКРОРАДИКАЛОВ ПРИ РАДИОЛИЗЕ
ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ**

Клинишпонт Э. Р., Панкратова Л. Н.

Известно, что одним из способов повышения радиационной стойкости органических соединений является введение добавок молекул или присоединение фрагментов молекул с низколежащим триплетным уровнем [1]. В случае кремнийорганических соединений защитным действием обладают гетероциклические силокси-звенья. Например, введение таких звеньев в количестве 2–5 мол.% существенно понижает радиационно-химический выход сшивания и отрыва метильных групп [2, 3]. В этой связи интересно выяснить влияние гетероциклических силокси-звеньев на образование макрорадикалов, которые в значительной степени определяют химические превращения молекул, в том числе реакцию сшивания. Важно также сопоставить эффективность противорадиационного действия гетероциклических и ароматических звеньев.

В настоящей работе исследовали зависимость выхода свободных радикалов и типов радикалов в полиорганосилоксанах от наличия как гетероциклических силокси-звеньев (силаоксофенантренильных, дисиладигидроантраценильных), так и углеводородных аналогов (фенантрена и дигидроантрацена, а также антрацена).

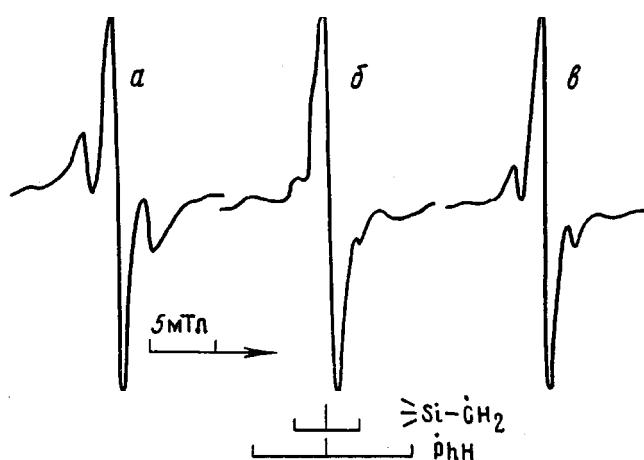
Исследуемые полимеры – полиметил- и полиметилфенилсилоксан, а также полиметилфенилсилоксан, содержащий 2 мол.% дисиладигидроантраценильных звеньев и 5 мол.% силаоксофенантренильных звеньев с $M \sim 6 \cdot 10^3$. Исследование проводили в конденсированной фазе после панесения полимера на кварцевые пластинки из растворов в толуоле или гексане и последующей сушки при 100 и 200° в течение соответственно 3 или 2 ч.

Радикационно-химический выход и структура радикалов в γ -облученных полиорганосилоксанах, содержащих акцепторные добавки

Полимер	$G, 1/100 \text{ эВ}$	Структура радикалов
Полиметилсилоксан	5,77+/-0,02	$\begin{array}{c} \diagup \\ -\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}- \\ \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_3$
Полиметилфенилсилоксан	1,1+/-0,1	$\begin{array}{c} \diagup \\ -\text{Si}-\text{CH}_2-\text{PhH}-\text{PhH}-\text{Si}- \\ \\ \diagdown \end{array}$
Полиметилфенилсилаоксофенантренильный силоксан	0,36+/-0,04	$\begin{array}{c} \diagup \\ -\text{Si}-\text{CH}_2-\text{PhH}-\text{Ar}-\text{Si}- \\ \\ \diagdown \end{array}$
Полиметилфенилсилоксан+5 мол. % фенантрена	0,7+/-0,03	$\begin{array}{c} \diagup \\ -\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{Si}- \\ \\ \diagdown \end{array}$
Полиметилфенилдисиладигидроантраценильный силоксан	0,9+/-0,1	$\begin{array}{c} \diagup \\ -\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{H}-\text{PhH}-\text{Si}- \\ \\ \diagdown \end{array}$
Полиметилфенилсилоксан+2 мол. % дигидроантрацена	1,7+/-0,1	$\begin{array}{c} \diagup \\ -\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{H}-\text{ArH}-\text{Si}- \\ \\ \diagdown \end{array}$
Полиметилфенилсилоксан+5 мол. % антрацена	2,1+/-0,2	$\begin{array}{c} \diagup \\ -\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{H}-\text{ArH}-\text{Si}- \\ \\ \diagdown \end{array}$

Образцы полиорганосилоксанов облучены γ -излучением ^{60}Co при 77 К. Мощность дозы 5 Гр/с, дозы облучения до 20 кГр. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ 1306 с выводом информации на микро-ЭВМ Д-3-28.

В таблице приведены основные результаты работы — значения радиационно-химических выходов свободных радикалов и структура радикалов, стабилизирующихся в исследованных полиорганосилоксанах, облученных при 77 К. Наибольший радиационно-химический выход характерен для полиметилсилоксана (ПМС). В ПМС стабилизируются преимущественно радикалы $\text{—Si—}\dot{\text{C}}\text{H}_2$, образующиеся при отрыве атома водорода от метильной группы. Спектр ЭПР этих радикалов состоит из трех линий СТС с расщеплением 2,4 мТл (рисунок, а) [4]. При малых дозах облучения и регистрации спектров сразу после облучения наблюдаются метильные радикалы, которые при 77 К исчезают в течение нескольких часов. В спектре



Спектры ЭПР γ -облученных при 77 К (доза 10 кГр) полиметилсилоксана (а), полиметилфенилсилоксана (б) и полиметилфенилсилоксана с 2 мол.% дигидроантрацена (в)

ЭПР наблюдается также синглет, который можно отнести к радикалам $—\text{Si—O—}$, образующимся при отрыве метильной группы.

В полиметилфенилсилоксane (ПМФС) выход радикалов в ~5 раз меньше, чем в ПМС. Анализ спектров ЭПР показывает, что в ПМФС стабилизируется по крайней мере три типа свободных радикалов. Радикалы образуются при отрыве атома водорода от метильной и фенильных групп. Кроме того, в спектре отчетливо видны компоненты циклогексадиенильного радикала (рисунок, б), который возникает в результате присоединения атома водорода к фенильному кольцу.

В полиорганосилоксанах, содержащих в качестве добавок боковые фенильные группы, а также силаоксофенантренильные и дисиладигидроантраценильные звенья, существенно уменьшается эффективность реакции отрыва атома водорода от метильной группы по сравнению с ПМС. Об этом свидетельствует уменьшение доли $\text{—Si—}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ радикалов в спектре ЭПР (рисунок, в). То же характерно и при введении ароматических углеводородов — антрацена, дигидроантрацена, фенантрена.

В полиорганосилоксанах, содержащих силаоксафенантренильные и дисиладигидроантраценильные звенья, практически не наблюдаются радикалы $\text{Si—}\dot{\text{C}}\text{H}_2$. Спектр ЭПР представляет собой синглет шириной 0,9–1,2 мТл и, по-видимому, относится к радикалам, образующимся при отрыв-

ве атома водорода от ароматических групп Ar. На крыльях спектра можно заметить слабые линии, которые, возможно, относятся к радикалам, образующимся в результате присоединения атома водорода к двойным связям ароматических компонентов полимерной молекулы.

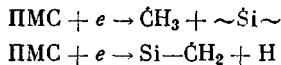
Данные таблицы показывают, что при введении в цепь полимера дисиладигидроантраценильных и силаоксофенантренильных звеньев суммарный выход свободных радикалов уменьшается по сравнению с введением их углеводородных аналогов в 2–3 раза. Наименьший выход наблюдается в полиметилфенилсилаоксофенантренилсилоксане. Структура образующихся радикалов указывает, что вероятной причиной понижения выхода радикалов является акцептирование энергии возбуждения введенными добавками.

Интерпретация данных, полученных для образцов с добавками антрацена и дигидроантрацена, вызвала некоторые затруднения. Наиболее вероятная причина увеличения выхода радикалов по сравнению с чистым ПМФС может быть обусловлена двухквантовыми процессами из-за больших времен жизни триплетных состояний антрацена. В этом случае должна наблюдаться зависимость выхода радикалов от мощности дозы. В фотохимии двоякая роль (стабилизаторы и сенсибилизаторы) полициклических ароматических соединений известна.

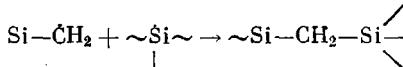
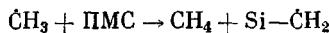
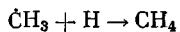
Полиорганосилоксаны относятся к типу сшивавшихся полимеров. Необходимо отметить, что приведенные данные по изменению выхода макрорадикалов в зависимости от добавок согласуются с результатами, полученными для тех же полимеров по уменьшению выхода гель-фракции; понижение концентрации групп $\sim\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ под облучением зависит от типа добавки, введенной в полимер [5].

Под действием излучений в ПМС преимущественно образуются сшивки типа $\sim\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}\sim$. В пользу такого предположения свидетельствует уменьшение интенсивности полос поглощения в области 1268, 2960 и 2880 cm^{-1} , появление полос поглощения в области 2930 и 2860 cm^{-1} , отнесенных к ν_{CH} , а также появление слабой полосы поглощения в области 1370 cm^{-1} , эмпирически отнесеной к деформационным колебаниям фрагмента $\sim\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}\sim$ [6].

Преимущественное образование сшивок такого типа также подтверждается наличием в полиметилсилоксане радикалов CH_3 и $\sim\text{Si}(\text{CH}_2)_2\sim$ в результате реакций



При последующих реакциях образуются



Показано, что при введении в полиметилфенилсилоксан силаоксофенантренильных звеньев, а также фенантрена выход свободных радикалов снижается, при введении дисиладигидроантраценильных звеньев уменьшение выхода практически не наблюдается, а добавки антрацена и дигидроантрацена приводят к увеличению выхода радикалов.

ЛИТЕРАТУРА

- Федосеева Т. С., Кузьминский А. С. // Химия высоких энергий. 1967. Т. 1. № 3. С. 248.
 - Панкратова Л. Н., Железникова М. В. // Химия высоких энергий. 1978. Т. 12. № 5. С. 465.
 - Панкратова Л. Н., Титов В. И., Северный В. В., Горячев А. Н., Варламов Н. В., Сунеканц Т. И. // Получение и поведение материалов в космосе. М., 1978. С. 70.
 - Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К., Рогинский В. А., Тупиков В. И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М., 1972. С. 480.
 - Панкратова Л. Н. // Материалы и процессы космической технологии. М., 1980. С. 180.
 - Bueche A. M. // J. Polymer Sci. 1956. V. 19. № 2. P. 297; Miller A. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 1. P. 31.

Научно-исследовательский
институт ядерной физики при
Московском государственном
университете им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
27.II.1987

УДК 541(64+183.12)

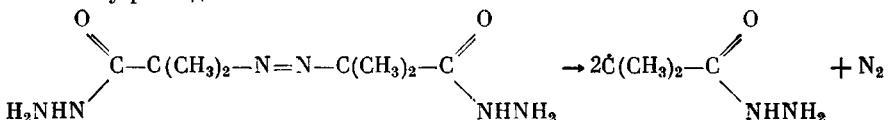
ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 2,2'-АЗО-БИС-ИЗОБУТИРОГИДРАЗИДА С ПОВЕРХНОСТЬЮ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ЕГО РАСПАД В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Дрягилева Р. И., Иванова Т. С., Кочетов Д. П.

Ранее сообщали о модификации поверхности пирофиллита путем полимеризационной прививки полибутилметакрилата в эмульсии при инициировании реакции адсорбированным 2,2'-азо-бис-изобутирогидразидом (АИГ) [1]. Полученные данные позволили предположить, что поверхность наполнителя влияет на распад АИГ.

Настоящее исследование предпринято для количественного определения влияния природных алюмосиликатов (пирофиллита и каолинита) на стадию инициирования, которую определяет константа распада инициатора.

Кинетику распада АИГ



исследовали газометрическим методом [2]. Соотношения наполнитель : вода : инициатор соблюдали такие же, как при полимеризации [1]. Газометрический метод исследования кинетики распада азосоединений по своей сути основан на измерении во времени количества образовавшегося стабильного продукта превращения (N_2). В соответствии с теоретическими положениями [3] расчетная формула имеет вид

$$\ln \frac{I_0}{I} = \ln \frac{v_\infty}{v_\infty - v} = kt \quad (4)$$

АИГ способен адсорбироваться на поверхности алюмосиликатов как в виде нейтрального соединения, так и в виде соли. При использовании солевой формы количество привитого полимера возрастает [1], что указывает на образование более прочных связей солевой формы АИГ с поверхностью из-за обменного взаимодействия соли с поверхностными группами наполнителя. Для проверки влияния указанных факторов (влияния поверхности и кислотности среды) была исследована