

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. Montegudet, Peintures, pigments, vernis, 34, 204, 271, 311, 1958.
2. Японск. пат. 1799, 1966.
3. D. M. Soignet, R. B. Venerito, J. B. McKelvey, J. Appl. Polymer Sci., 11, 1155, 1967.
4. J. B. McKelvey, B. G. Webre, E. Klein, Text. Res. J., 29, 918, 1959.
5. Х. У. Усманов, В. П. Шаткина, Узб. химич. ж., 1964, № 6, 51.
6. Е. Ф. Шаркова, А. Д. Вирник, З. А. Роговин, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технология, 1965, 465.
7. H. Gilman, C. S. Sherman, Ch. C. Price et al. J. Amer. Chem. Soc., 68, 1291, 1946.
8. J. O. Warwicker, J. Polymer Sci., 4, A-2, 571, 1966.
9. L. Kuniak, B. Alince, Papier, 21, 248, 1967.

УДК 678.01:53:678.744

## МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ ДОБАВКАМИ ПРИ РАДИОЛИЗЕ

*O. И. Красилова, А. В. Павлов, Л. В. Кондратьева,  
В. И. Серенков*

Ранее было установлено, что полиметилметакрилат (ПММА) под действием ионизирующих излучений деструктируется, причем разрыв связей в макромолекуле происходит по закону случая [1, 2]. Деструкция полимера приводит к изменениям среднего молекулярного веса (среднечисленного, средневесового и среднего по вязкости), а также к видоизменению кривой молекулярновесового распределения (МВР). Анализ данных по зависимости снижения молекулярного веса полимера от дозы излучения показал, что при облучении ПММА  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  величина поглощенной энергии в расчете на один акт разрыва цепи составляет 61 эв [3]. Добавление в полимер таких соединений, как аллилтиомочевина, анилин, бензохинон и др., приводит к уменьшению степени радиационной деструкции ПММА [3, 4]. Защитное действие этих соединений, по-видимому, в основном обусловлено эффектом передачи энергии, поглощенной всей системой, на молекулы добавки.

Ранее, при исследовании защитного действия некоторых фосфорорганических соединений различного строения при радиолизе ПММА было показано, что наибольшей защитной эффективностью обладает трифенилfosфит [5]. Представлялось целесообразным подтвердить этот вывод более детальным изучением изменения характеристической вязкости и МВР. Последнее оценивали методом скоростной седиментации в ультрацентрифуге. Ниже излагаются результаты выполненных исследований.

### Экспериментальная часть

Исследования проводили с ПММА, полученным радиационной полимеризацией. ПММА переосаждали метанолом из ацетона. Из 3%-ного раствора ПММА в хлороформе, куда предварительно вводили рассчитанное количество добавки (0,2 моля на 1000 г полимера), готовили пленки толщиной 200  $\mu\text{m}$ , которые затем в вакууме доводили до постоянного веса. В качестве защитных добавок были взяты трифенилfosфат (добавка 1), трифенилfosфит (добавка 2) и трифенилfosфин (добавка 3).

Как показали рентгенограммы и спектры ЯМР, полимер обладает аморфным строением, что объясняется, вероятно, нерегулярным расположением боковых групп относительно главной цепи.

Облучение образцов ПММА производили с помощью источника  $\gamma$ -излучений  $\text{Co}^{60}$  мощностью 33 000  $\text{э-зкв Ra}$ ; используемые дозы облучения 1, 5 и 15  $M\text{рад}$  при интенсивности излучения 70  $\text{рад/сек}$ .

**Вискозиметрические измерения.** Характеристическую вязкость  $[\eta]$  растворов ПММА определяли в вискозиметре Уббелоде в смеси метилэтилкетон + изопропиловый спирт (1 : 1 по объему) [6] при 25°.

Молекулярный вес рассчитывали из соотношения:

$$[\eta]_0 = 5,92 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}^{0.5}$$

Приведенная вязкость  $\eta_{\text{уд}} / c$  является линейной функцией от концентрации раствора

$$\eta_{\text{уд}} / c = [\eta] + k_{\text{в}} [\eta]^2 c$$

Величина константы Хаггинса  $k_{\text{в}}$  приводится в табл. 1.

Определение молекулярного веса по вязкости дало возможность оценить величину  $z$  (число разрывов на молекулу) по формуле

$$z = N_A \left( \frac{1}{M} - \frac{1}{M_0} \right),$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $M_0$  — молекулярный вес исходного образца,  $M$  — молекулярный вес облученного образца.

Результаты эксперимента и вычислений сведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты вискозиметрических исследований образцов ПММА

Образец	Доза облучения, Мрад															
	[η]				k <sub>в</sub>				M · 10 <sup>-3</sup>				z · 10 <sup>-17</sup>			
	необлучен- ный	1	5	15	необлучен- ный	1	5	15	необлучен- ный	1	5	15	необлучен- ный	1	5	15
Исходный ПММА	0,98	0,71	0,30	0,18	0,59	0,30	2,20	1,80	800	410	73	30	—	7,3	76	200
ПММА + + добавка 1	0,84	0,60	0,38	0,19	0,54	1,16	0,73	1,80	570	290	110	30	—	10	43	200
ПММА + + добавка 2	0,83	0,68	0,46	0,27	0,97	0,72	0,16	0,23	560	380	180	60	—	5,1	22	93
ПММА + + добавка 3	0,88	0,76	0,44	0,25	0,72	0,46	0,84	2,25	610	470	160	51	—	3,1	30	110

Из табл. 1 видно, что с увеличением дозы облучения молекулярный вес образца ПММА с добавкой 2 снижается менее интенсивно по сравнению с исходным ПММА и образцами с другими добавками, т. е. число разрывов на молекулу у образца ПММА с трифенилфосфитом наименьшее при всех дозах облучения.

Таким образом, вискозиметрическими данными был подтвержден ранее сделанный [5] вывод, что наиболее эффективной защитной добавкой из взятых является добавка 2.

**Седиментационные измерения.** Для выяснения вопроса, каким образом защитная добавка изменяет молекулярновесовое распределение ПММА, были проведены исследования по скоростной седиментации в ультрацентрифуге на образцах: 1) ПММА исходный, необлученный; 2) ПММА, облученный дозой 15 Мрад, 3) ПММА с трифенилфосфитом, облученный дозой 15 Мрад.

Для седиментации были взяты растворы образцов ПММА в этилацетате. Опыты проводили при 25° и скорости вращения ротора  $n = 33\,333$  об/мин.

Таблица 2  
Средневесовой и среднечисленный молекулярный вес исследуемых образцов по данным седиментации

M	ПММА исходный	ПММА, 15 Мрад	ПММА + добавка 2, 15 Мрад
$M_w$	$7 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^5$
$M_v$	$4,6 \cdot 10^5$	$1,06 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^5$

Для определения концентрационной зависимости были получены седиментационные диаграммы при концентрациях растворов 0,3; 0,5; 0,7%.

В результате расчета седиментационных диаграмм были получены дифференциальные кривые распределения по седиментационным коэффициентам. Путем стандартных процедур исключения диффузионной составляющей и нормирования были построены дифференциальные кривые  $q_W(S)$ , ширина которых отражает полидисперсность образца. После инте-

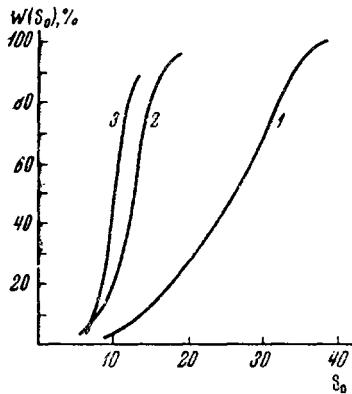


Рис. 1

Рис. 1. Интегральные кривые распределения по константам седиментации:  
1 — ПММА исходный; 2 — ПММА + добавка 2, облученный дозой 15 Мрад; 3 — ПММА, облученный дозой 15 Мрад

Рис. 2. Дифференциальные кривые МВР образцов ПММА (обозначения те же, что на рис. 1)

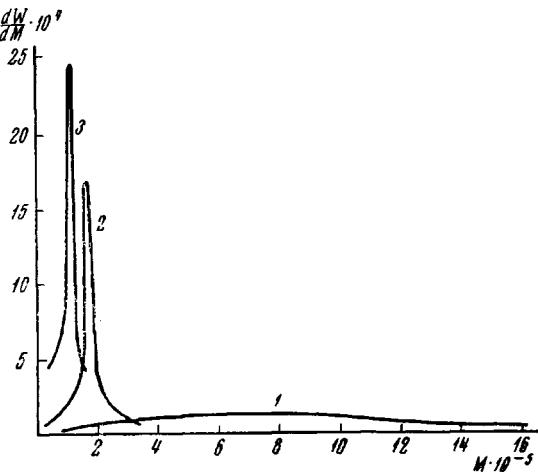


Рис. 2

грирования этих кривых произвели графическое фракционирование на 10 условных фракций с последующим нахождением соответствующей константы седиментации при данной концентрации для каждой фракции. Для того чтобы воспроизвести «истинное» интегральное распределение  $W(S_0)$  произвели исключение концентрационной зависимости путем экстраполяции к нулевой концентрации. На рис. 1 показаны интегральные кривые истинного распределения по константам седиментации  $W(S_0)$ . Пользуясь соотношением [7]

$$S_0 = K_s \cdot M^{1-b},$$

где  $b = 0,52$ ;  $K_s = 3,05 \cdot 10^{-2}$ , распределение  $W(S_0)$  было преобразовано в распределение  $W(M)$  с последующим дифференцированием кривой  $W(M) = f(M)$  и получением дифференциальной кривой распределения по молекулярным весам:

$$dW/dM = f(M).$$

Произведен статистический расчет [8] средневесового  $\bar{M}_W$  и среднечисленного  $\bar{M}_n$  молекулярного веса (табл. 2).

Полученные дифференциальные кривые МВР исследуемых образцов представлены на рис. 2.

### Выводы

1. Методом скоростной седиментации получены кривые молекулярно-весового распределения (МВР) полиметилметакрилата (ПММА) исходного, облученного, а также ПММА с трифенилfosфитом, облученного дозой 15 Мрад.

2. Показано, что для необлученного образца ПММА область молекулярных весов лежит в пределах от  $8 \cdot 10^4$  до  $1,6 \cdot 10^6$  и что при облучении образца до дозы 15 Мрад пределы МВР сильно смещаются в область молекулярных весов от  $6 \cdot 10^4$  до  $1,4 \cdot 10^5$ , в то время как кривая МВР, отвечающая образцу ПММА с защитной добавкой 2, облученному дозой 15 Мрад, занимает промежуточное положение. Ее область молекулярных весов лежит в пределах  $4,7 \cdot 10^4$  до  $3,4 \cdot 10^5$ .

Научно-исследовательский институт  
пластика масс

Поступила в редакцию  
16 VII 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Charlesby, M. Ross, Nature, **171**, 1153, 1953.
2. L. Wall, M. Magat, Mod. Plast., **30**, 111, 1953.
3. P. Alexander, A. Charlesby, M. Ross, Chem. Abstrs, **43**, 8079, 1954.
4. P. Alexander, A. Charlesby, Nature, **173**, 578, 1954.
5. Л. В. Кондратьева, Б. В. Котов, Е. Л. Гефтер, В. И. Серенков, Высокомолек. соед., **B9**, 751, 1967.
6. S. Chinai, R. Valles, J. Polymer Sci., **39**, 363, 1959.
7. F. Eriksson, Acta chem. Scand., **10**, 378, 1956.
8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, гл. VI, 1964.

УДК 678.01:54:661.728.85:678.01:53

#### ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТОЗИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ТРИАЛКИЛФОСФИТАМИ И НАТРИЙДИАЛКИЛФОСФИТАМИ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*У. М. Муратова, А. Юлдашев, А. Адылов,  
Ю. Т. Таипулатов, Х. У. Усманов*

Известно [1], что взаимодействие тозиловых эфиров низкомолекулярных спиртов с триалкилфосфитами и натрийдиалкилфосфитами сопровождается перегруппировкой соединений трехвалентного фосфора в производные пятивалентного фосфора. В связи с этим нами [2] были получены фосфорсодержащие производные целлюлозы по реакциям Арбузова (А) и Михаэлиса — Беккера (Б) взаимодействием тозиловых эфиров целлюлозы с вышеуказанными соединениями трехвалентного фосфора по следующей схеме:

