

меризации сложных виниловых эфиров. Уменьшение сополимеризационной активности сложных виниловых эфиров в ряду ВА > ВП > ВБ > ВБТ в присутствии ТАМ в отличие от ряда в присутствии ПБ [9] связано, по-видимому, со стерическим влиянием заместителя при ацильной группе эфира на его комплексообразование с хелатом.

Константы сополимеризации стирола (r_1) со сложными виниловыми эфирами (r_2)

M ₂	ПБ					ТАМ				
	r_1	r_2	Q_2	e_2	$1/r_1$	r_1	r_2	Q_2	e_2	$1/r_2$
ВП	—	—	0,052	-0,07	—	15,7	0,03	0,032	0,06	0,06
ВБ	40	0,02	-0,042	-0,26	0,025	25	0,02	0,024	0,03	0,04
ВБТ	40	0,02	0,061	-0,55	0,025	29	0,02	0,019	-0,06	0,033

При сополимеризации стирола с виниловыми эфирами были получены сополимеры, содержащие до 30 мол. % виниловых эфиров. Методом светорассеяния определены средневесовые молекулярные веса сополимеров, полученных при мольном соотношении компонентов в исходной смеси 1:1. Молекулярные веса лежат в пределах 37 000—50 000, а с увеличением доли винилового эфира в исходной смеси поникаются до 25 000.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
1 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Н. И. Дувакина, Е. Д. Андреева, Высокомолек. соед., *B11*, 844, 1969.
2. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Н. И. Дувакина, В. Г. Шибалович, Тезисы докладов, V Международный конгресс по металлоорганической химии, 1971.
3. А. Ф. Николаев, Л. Д. Ловягина, Н. В. Мейя, Высокомолек. соед., *B15*, 134, 1973.
4. Справочник химика, 1954.
5. L. Adelman. J. Organ. Chem., *14*, 1057, 1949.
6. Nozakura Shun-ichi, Sumi Masao, Hol Michitake, Okamoto Takihiko, Murahashi Shunsuke, J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., *11*, 279, 1973.
7. Справочник по химии полимеров, Киев, 1971.
8. R. Hayashi, Takayuki Otsu. Makromolek. Chem., *127*, 54, 1969.
9. G. G. Cameron, C. P. Kerr, D. A. Russel, Europ. Polymer J., *7*, 1029, 1971.

УДК 541.64:547.458.82:593.3

ВЛИЯНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ФОТОРАЗРУШЕНИЕ НАПРЯЖЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Л. Н. Гусева, Л. Е. Михеева, Ю. А. Михеев,
Д. Я. Топтыгин, В. Ф. Шубников

Действие УФ-света на механически нагруженные полимерные образцы существенно ускоряет их разрушение. Падение долговечности τ в этом случае описывается изотермой разрушения, отличающейся от «темновой» изотермы разрушения [1]. Аналогичные закономерности падения прочности обнаружены при зарождении в нагруженных полимерных образцах активных свободных радикалов [2—4].

В данной работе установлено, что ароматические углеводороды и их производные также способны сенсибилизировать разрушение нагруженных образцов полиметилметакрилата (ПММА) и триацетата целлюлозы (ТАЦ).

Образцы готовили из ПММА марки ЛСО-Н, $M_n=52\,000$ (содержание мономера не более 1%) и из ТАЦ гетерогенного ацетилирования (ацетильное число 62,5%), вводя в качестве добавок дифенил, нафталин, 9,10-дигромантрацен марки х.ч.; фенил- β -нафтиламин (неозон Д), очищенный кипячением с активированным углем и двукратной перекристаллизацией из спирто-водной смеси (1 : 4); 2,2-метилен-бис-(4-метил-

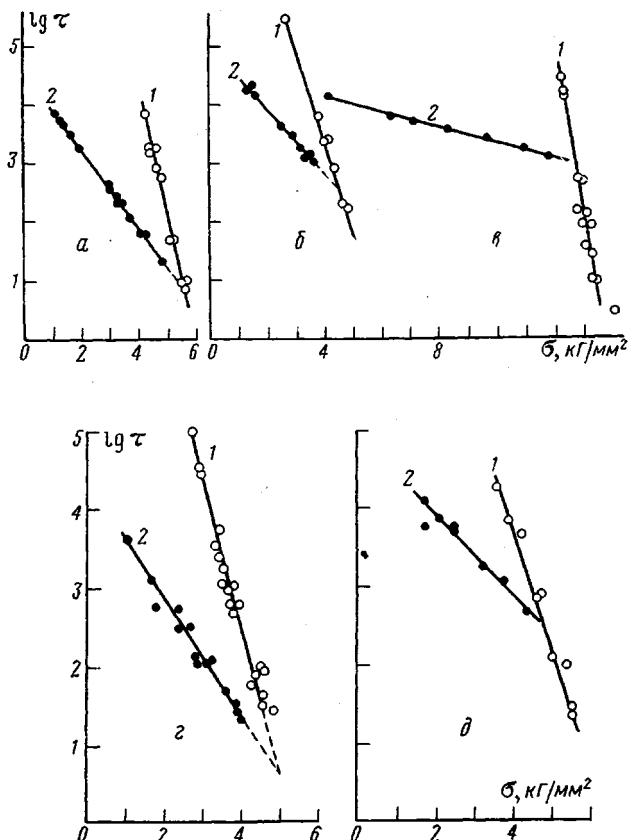


Рис. 1. Изотермы долговечности, полученные в темновых условиях (1) и при облучении образцов в области поглощения добавки (2) для ПММА, содержащего 1,1 вес.% 9,10-дигромантрацена (а), 10 вес.% нафталина (б), 6 вес.% неозона Д (ε), 3,3 вес.% 2246 (δ), и для ТАЦ, содержащей 0,5 вес.% нафталина (ε) (τ измерено в секундах)

6-трет.бутилфенол) (2246), очищенный двукратной перекристаллизацией из спирто-водной смеси; 2-(2'-окси-5'-метилфенил)бензатриазол(тинуvin П) швейцарской фирмы «Гайги» и 2,2'-диокси-4-метоксибензофенон производства американской компании «Цианамид».

Методика приготовления и испытания образцов та же, что и в работах [2–4]. Все опыты проводили при комнатной температуре. Для наглядности сенсибилизирующее действие ароматических добавок в работе осуществляли при освещении образцов фильтрованным светом с $\lambda > 260 \text{ нм}$ лампы ДРШ-500 (фильтры БС-3, БС-4 и УФС-2), который не поглощался ПММА и ТАЦ без добавок.

На рис. 1 (а–ε) приведены изотермы темнового (прямые 1) и фотосенсибилизированного (прямые 2) добавками нафталина и 9,10-дигромантрацена разрушения ПММА и ТАЦ. Аналогичные зависимости мы

наблюдали для ПММА с дифенилом. Эти известные фотосенсибилизаторы свободно-радикальных реакций в полимерах [5–7] и низкомолекулярных растворителях [8] существенно снижают долговечность полимеров, причем характер изотерм разрушения тот же, что и при действии УФ-света, непосредственно поглощаемого полимерами. Сенсибилизация разрушения нагруженных образцов проявляется уже при небольших концентрациях добавки (0,5 вес. % нафталина).

Некоторые из широко используемых на практике ароматических антиоксидантов фенольного и аминного типа являются фотосенсибилизаторами деструкции полимеров [7]. Полученные нами изотермы разруше-

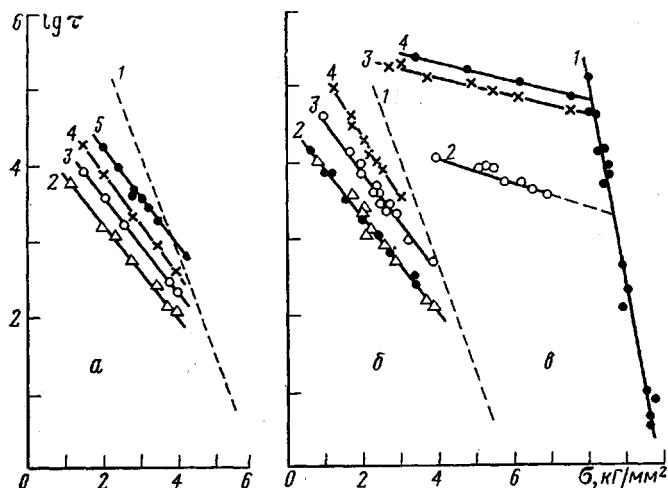


Рис. 2. Изотермы долговечности, полученные в темновых условиях (1) и при облучении образцов светом 253,7 нм лампы ПРК-2 (2–5)

a — ПММА, содержащий 0 (2), 1 (3), 3 (4) и 5 вес.% 2,2'-диокси-4-метоксибензофенона (5); б — ПММА, содержащий 0 и 1 (2), 3 (3) и 10 вес.% тинутина II (4); в — ТАЦ, содержащая 0 (2), 3 (3) и 10 вес.% тинутина II (4); пунктир — изотерма ПММА без добавок

ния нагруженного ПММА с добавками такого типа 2246 и неозона Д (рис. 1, г, д) свидетельствуют о том, что свет, поглощенный этими антиоксидантами, приводит к падению долговечности на несколько порядков в результате сенсибилизации разрывов макромолекул. Экспоненциальное уменьшение долговечности с ростом напряжения в условиях стимулированного разрушения может быть связано с возрастанием квантового выхода разрыва напряженных макромолекул [9].

В отличие от сенсибилизирующего действия рассмотренных соединений такие широко известные полимерные фотостабилизаторы, как тинутин II и 2,2'-диокси-метоксибензофенон способны значительно увеличивать долговечность ПММА и ТАЦ, снижая скорость прямой фотодеструкции нагруженных образцов. На рис. 2 приведены изотермы разрушения ПММА и ТАЦ при одновременном облучении светом лампы ПРК-2 с различными (0–10 вес. %) концентрациями светостабилизаторов.

Регель и сотр. [1] предложили использовать метод измерения долговечности для оценки стабильности полимеров в условиях прямого фотолиза. Результаты настоящей работы и других [2–4, 10] показывают, что этот метод можно успешно использовать и для оценки полезного или вредного действия добавок на долговечность полимеров в условиях эксплуатации, когда химически активным становится свет, не поглощаемый самим полимером. Самостоятельный интерес представляет изучение

механизма действия этих сенсибилизирующих добавок на разрушение полимеров в напряженном состоянии.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
7 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. М. П. Вершинина, В. Р. Регель, Н. Н. Черный, Высокомолек. соед., 6, 1450, 1964.
2. Ю. А. Михеев, Г. Б. Парицкий, В. Ф. Шубняков, Д. Я. Топтыгин, Химия высоких энергий, 5, 77, 1971.
3. Л. Н. Гусева, Д. Я. Топтыгин, О. А. Леднева, Ю. А. Михеев, Высокомолек. соед., Б16, 11, 1974.
4. Л. Н. Гусева, Ю. А. Михеев, Л. С. Рогова, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., А16, 1093, 1974.
5. И. Г. Батеха, Ю. Б. Шекк, С. А. Крысанов, М. В. Алфимов, Докл. АН СССР, 197, 614, 1971.
6. А. П. Пивоваров, Ю. В. Гак, А. Ф. Луковников, Высокомолек. соед., А15, 1989, 1973.
7. Е. В. Быстрицкая, В. И. Гольденберг, Г. Б. Парицкий, Л. В. Самсонова, В. Я. Шляпингох, Высокомолек. соед., А14, 1727, 1972.
8. В. Е. Холмогоров, В. В. Рыльков, А. П. Бобровский, Сб. Молекулярная фотоника, «Наука», 1970, стр. 106.
9. Г. Г. Самойлов, Э. Е. Томашевский, Физика твердого тела, 10, 3039, 1968.
10. Т. Б. Бобоев, Г. Д. Короденко, Ш. Яхъяев, А. В. Захарчук, Н. А. Николаева, Докл. АН ТаджССР, 16, 21, 1973.

УДК 541.64:547.458.82

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНОГО ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ОБЛАДАЮЩЕГО КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ СВОЙСТВАМИ

Т. Д. Портная, Б. П. Морин, З. А. Роговин

Из литературных данных известно, что 8-оксихинолин (оксин) является хорошим комплексообразующим соединением, получившим широкое применение для разделения различных металлов [1]. Смолы, содержащие хинолиновые циклы, способны связывать переходные металлы (особенно Co^{2+} , Ni^{2+}), а также некоторые тяжелые металлы (U , Bi , Pb , Zn) и др. [2–5]. Однако такие смолы имеют ряд недостатков: высокую плотность, низкую скорость сорбции, невысокую механическую прочность.

Представляло интерес получение комплексообразующих материалов на основе целлюлозы в виде волокон или массы. Производное целлюлозы, обладающее комплексообразующими свойствами, получено нами О-алкилированием щелочной целлюлозы хлорпроизводным оксина по схеме:

