

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64+536.4+542.943

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ АМИНОСПИРТОВ И ГЛИЦЕРИНА НА
 ТЕРМООКИСЛЕНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

М. Г. ГЕВОРКЯН, Н. М. БЕИЛЕРЯН и Л. В. ЧАХОЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 XII 1973

Изучено влияние добавок аминспиртов (моно-, ди- и триэтаноламинов), алкил-аминспиртов (диэтилэтаноламин и этилдиэтаноламин), а также глицерина на термоокисление пленок ПВС.

Показано, что в присутствии добавок указанных аминспиртов и алкиламинспиртов скорость накопления перекисей в термоокисленных образцах ПВС уменьшается, а их растворимость увеличивается.

В присутствии добавок глицерина скорость накопления перекисей в термоокисленных образцах ПВС увеличивается, при этом увеличивается также растворимость образцов. Сделано предположение, что в присутствии добавок аминспирта накопление перекисей в ПВС сопровождается сшивкой его макромолекул.

Рис. 4, библи. ссылок 9.

Из литературных данных по поглощению кислорода различными полимерами [1] следует, что поливиниловый спирт (ПВС) относится к легко окисляющимся полимерам. В отсутствие света и кислорода может иметь место чисто термическая деструкция ПВС, которая начинается с его дегидратации. Способность ПВС к дегидратации зависит от катализатора, примененного при его получении [2—4]. Возникающие при этом двойные связи в молекуле ПВС являются наиболее поддающимися действию O_2 , причем к каждой двойной связи присоединяются два атома кислорода с образованием перекисей, распадающихся далее с образованием активных центров. В результате окисления ухудшаются механические и оптические свойства ПВС, уменьшается его растворимость в воде.

Цель данной работы—изучение кинетики окисления ПВС и влияние на этот процесс добавок ряда аминспиртов (оснований) и глицерина, применяемых в технике в качестве пластификаторов к ПВС [5].

Экспериментальная часть

Окисление ПВС проводилось в пленках (толщиной не более 0,03 мм) в постоянном токе кислорода при $137 \pm 2^\circ$. Пленки готовились

на гладком стекле из водных растворов ПВС, содержащих в случае необходимости определенные добавки.

Для изучения кинетики окисления ПВС применен метод иодометрического определения перекисных (или гидроперекисных) групп в образцах и степень их растворимости.

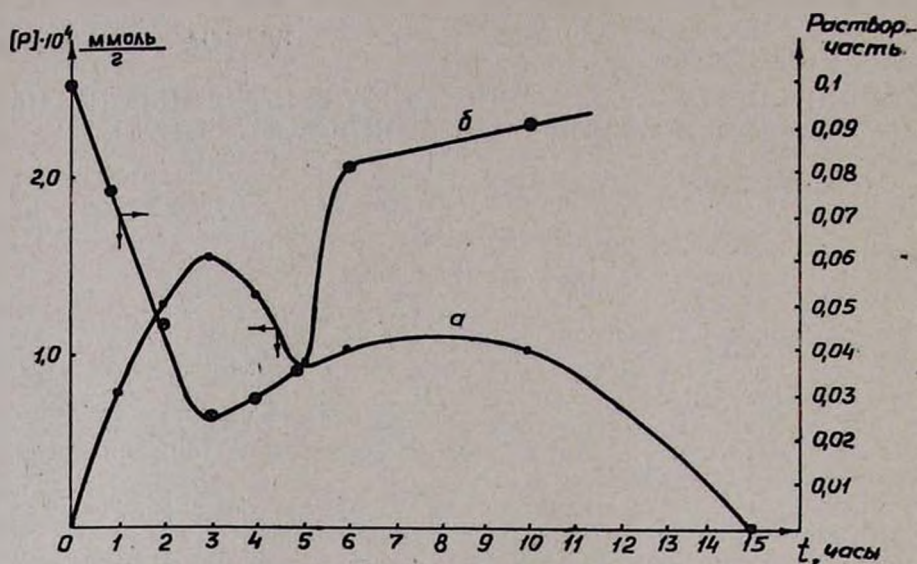


Рис. 1. Зависимость накопления перекисей (кр. а) и растворимой части (кр. б) от времени термоокисления ПВС.

На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления перекисей в ПВС при окислении его кислородом (кр. а), а также зависимость растворимой части ПВС от времени его термоокисления (кр. б). При окислении ПВС кислородом образуется титруемая перекись, концентрация которой во времени проходит через максимум (соответствующий 0,16 ммоль перекиси на 1 г полимера), что указывает на ее неустойчивость в этих условиях. Образованные перекиси разрушаются также в водных растворах при комнатной температуре, а еще быстрее в термостате при 60—70°.

В дальнейшем изучение термоокисления ПВС ограничивалось 6 час., т. к. при большей продолжительности процесса превалирует распад перекисей.

Растворимость образцов ПВС (кр. б, рис. 1) в начале окисления уменьшается при одновременном увеличении концентрации перекисных групп. При продолжительности окисления в течение 3 час. и более концентрация перекисей уменьшается, а доля растворимой части увеличивается. Можно предположить, что образование перекисей в ПВС приводит к сшивке его макромолекул, а их распад сопровождается разрушением межмолекулярных связей в термоокисленном ПВС.

На рис. 2 приведены кинетические кривые накопления перекисей в ПВС в присутствии моно-, ди- и триэтанолamina. Концентрация добавок соответствующих аминов $[A] = \text{const} = 3,2 \cdot 10^{-4}$ моль на 1 г полимера выбрана так, чтобы можно было проследить за образованием перекисей в окисляемых образцах. Из кривых видно, что скорость накопления перекисей в ПВС уменьшается, причем по эффективности стабилизирующего действия аминоспирты можно расположить в ряд: моноэтаноламин > диэтаноламин > триэтаноламин. При термоокислении ПВС стабилизирующее действие оказывают также алкиламиноспирты — диэтилэтаноламин и этилдиэтаноламин.

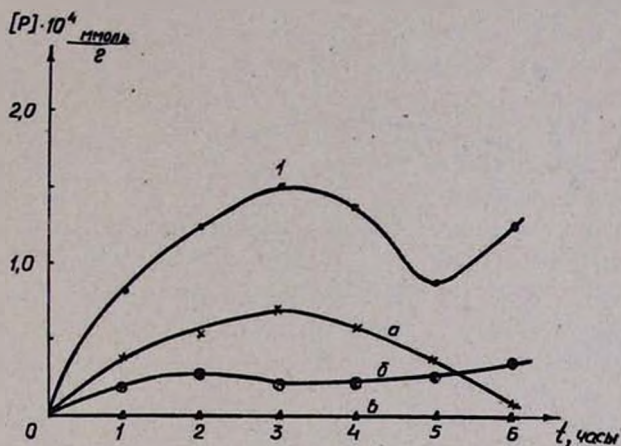


Рис. 2. Зависимость накопления перекисей от времени термоокисления ПВС в присутствии добавок аминоспиртов: а — триэтанолamina; б — диэтанолamina; в — моноэтанолamina; 1 — чистый ПВС.

Характерно, что растворимая часть образцов ПВС, термоокисленных в присутствии аминоспиртов и алкиламиноспиртов, больше, чем растворимость образцов без этих добавок.

Изучено также влияние добавок глицерина на термоокисление ПВС (рис. 3).

Как видно из кривых, скорость накопления перекисей в ПВС увеличивается. При этом увеличивается также доля растворимой части термоокисленных образцов (рис. 4). Это указывает на то, что в присутствии глицерина меняется механизм образования титруемых перекисей — они образуются без сшивки макромолекул ПВС, т. к. растворимость образцов ПВС увеличивается с самого начала термоокисления или же термоокисление образцов сопровождается деструкцией макромолекул.

Обсуждение результатов

Уменьшение скорости накопления перекисей в термоокисляемых образцах ПВС в присутствии аминоспиртов и алкиламиноспиртов объяс-

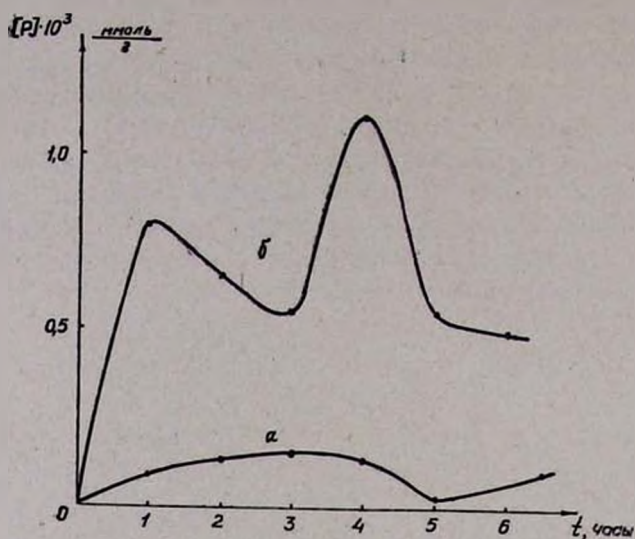


Рис. 3. Зависимость накопления перекисей в присутствии добавок глицерина от времени термоокисления ПВС; $[Гл] = 3,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г полимера, б — чистый ПВС; б — с добавкой глицерина.

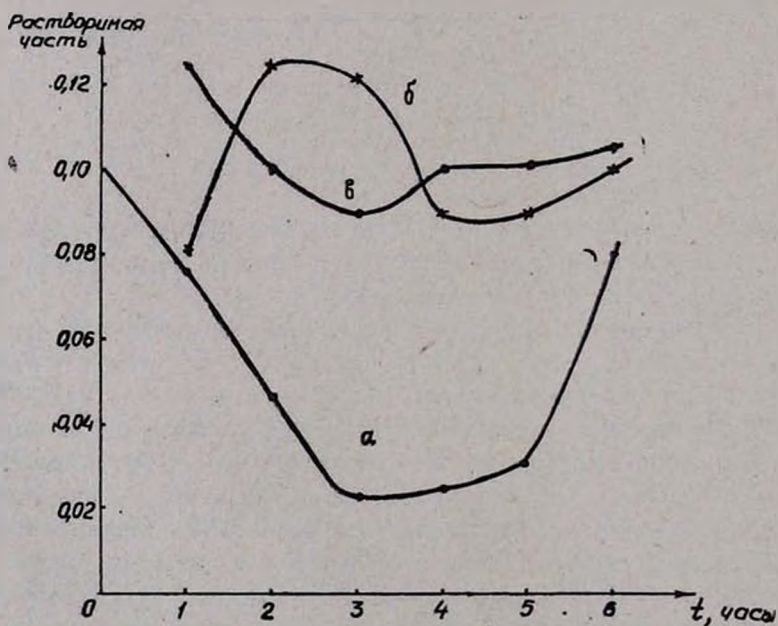


Рис. 4. Зависимость растворимой части от времени термоокисления ПВС; а — чистый ПВС; б — добавка глицерина; в — добавка моноэтаноламина.

няется взаимодействием указанных азотсодержащих соединений с образующимися при окислении ПВС перекисями. Внесенные добавки не предотвращают образование перекисей, но в их присутствии полимерные перекиси разрушаются без образования новых активных центров. Следовательно, указанные аминспирты при концентрации больше $3,2 \cdot 10^{-1}$ моль/г полимера могут явиться эффективными стабилизаторами при термоокислении ПВС.

Полученный ряд стабилизирующего действия аминспиртов совпадает с рядом их скоростей взаимодействия с гидроперекисями [6,7] в воде.

В изучаемом нами термоокислении ПВС образуются титруемые перекиси, которые затем распадаются с образованием свободных радикалов, которые и индуцируют окисление глицерина. Следовательно, наличие глицерина в реакционной смеси может служить кинетическим индикатором наличия в системе свободных радикалов.

Глицерин не окисляется такими окислителями как персульфат калия, однако окисляется ион-радикалами SO_4^- , образующимися при термическом распаде персульфата [9].

Таким образом, полученные в работе данные показывают, что аминспирты оказывают стабилизирующее действие на термоокисление ПВС, а добавки глицерина, применяемого в производстве в качестве пластификатора к ПВС, существенно ухудшают его стабильность к термоокислению.

ՄԻ ՇԱՐՔ ԱՄԻՆՈՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԵՎ ԳԼԻՑԵՐԻՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՍՊԻՐՏԻ ԶԵՐՄԱՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Մ. Դ. ԳԵՎՈՐԴՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Լ. Վ. ԶԱԽՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պոլիվինիլսպիրտի թթվածնով 137° ջերմաօքսիդացման կինետիկան և ամինոսպիրտների ու գլիցերինի ազդեցությունը այդ պրոցեսի վրա:

Յույց է տրված, որ ամինոսպիրտների և ալկիլամինոսպիրտների ներկայությամբ պերօքսիդների առաջացման արագությունը ՊՎՍ-ում փոքրանում է և որ ամինոսպիրտները ըստ ՊՎՍ ջերմաօքսիդացման ինհիբիցիոն ազդեցության դասավորվում են՝ մոնոէթանոլամին > դիէթանոլամին > տրիէթանոլամին: ՊՎՍ լուծվող մասի կախումը նրա ջերմաօքսիդացման ժամանակից անցնում է մինիմումով, որը ըստ ժամանակի համընկնում է 1-ին կորի մաքսիմումի հետ: Ամինոսպիրտների և ալկիլամինոսպիրտների ներկայությամբ ջերմաօքսիդացման ՊՎՍ լուծելիությունը գերազանցում է մաքուր ՊՎՍ լուծելիությանը: Գլիցերինի ներկայությամբ ջերմաօքսիդացված ՊՎՍ-ում պերօքսիդների քանակը և նմուշների լուծելիությունը մեծանում է համեմատած մաքուր ՊՎՍ հետ: Ենթադրվում է, որ գլիցերինը ենթարկվում է ինդուցված օքսիդացման:

THE INFLUENCE OF AMINES AND GLYCEROL
ON THE THERMOOXIDATION RATE OF POLYVINYLALCOHOL

M. G. GEVORKIAN, N. M. BEYLERIAN and L. V. CHAKHOYAN

The polyvinylalcohol thermooxidation kinetics has been studied in the presence of amines and glycerol and in their absence. It is established that amines, as well as aminoalcohols, decrease the thermooxidation rate, while in the presence of glycerol the oxidation rate becomes greater than it was in its absence.

The difference between aminoalcohol and glycerol influence is examined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, т. I, М—Л, 1960.
2. В. Коршак, В. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 106 (1946).
3. С. Ушаков, И. Арбузова, Е. Ростовский, ЖПХ, 19, 1128 (1946)
4. С. Ушаков, Р. Гавурина, Х. Цубина, Исследования в области высокомолекулярных соединений, М—Л, 1949
5. С. Воюцкий, Растворы высокомолекулярных соединений, М., 1960.
6. С. Григорян, Автореферат канд. дисс., Ереван.
7. Б. Одабашян Автореферат канд. дисс., Ереван (1972).
8. Н. Бейлерян, Автореферат канд. дисс., Ереван (1962).
9. А. Самвелян, Автореферат канд. дисс., Ереван (1969).