

## ИНГИБИРОВАННОЕ ФОТООКИСЛЕНИЕ ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЯ

Р. А. ПЕТРОСЯН, Э. Х. МУРАДЯН, В. П. КУКОЛЕВ,  
Ю. М. РОЖКОВ и Д. Е. МАРКОСЯН

Ереванское отделение ОНПО «Пластполимер», Ереван

Поступило 13 VIII 1980

Методами ИК спектроскопии, дифференциально-термического анализа и термогравиметрии исследован молекулярный механизм фото- и термоокислительной деструкции поливинилформаля, стабилизированного *N,N'*-бис(2,5-дитрет.бутил-4-оксibenзил)пиперазином различной концентрации. Определена оптимальная концентрация антиоксиданта (1 вес. %), при которой поливинилформаль обладает максимальной стабильностью.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 5.

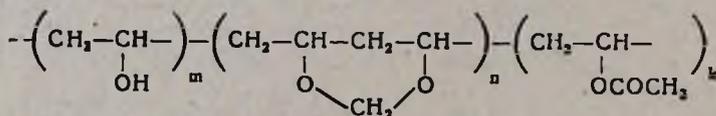
Наличие в структуре поливинилацеталей активных центров, обладающих способностью к окислительной деструкции, приводит к значительному понижению их стабильности. Для ингибирования процессов окисления применяют фенольные, аминные и фосфорсодержащие антиоксиданты, позволяющие повысить эксплуатационную выносливость изделий.

Большинство работ по старению и стабилизации поливинилацеталей [1, 2] посвящены изучению процессов термодеструкции [2], в них не рассмотрены вопросы, связанные со светостабильностью. Если учесть, что в реальных условиях эксплуатации поливинилацеталей подвергаются чаще всего комбинированному воздействию света и тепла, то актуальность подобных исследований очевидна.

В настоящей работе методами ИК спектроскопии, дифференциально-термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ) изучен механизм фото- и термоокислительной деструкции поливинилформаля (ПВФ), стабилизированного *N,N'*-бис(2,5-дитрет.бутил-4-оксibenзил)пиперазином (фенол 85) и его смесью с дифениламином (ДФА) и дифенилизооктилфосфитом (ДФИФ). О глубине процессов окисления судили по вискозиметрическим измерениям и определению некоторых физико-механических характеристик в ходе старения.

### Экспериментальная часть

Объектом исследования служили образцы ПВФ состава



$m=5,2\%$ ;  $n=78,4\%$ ;  $k=16,4\%$ , синтезированные по методу [3].

Антиоксидант (или смесь антиоксидантов) вводили в 1% раствор ПВФ непосредственно перед заливкой пленок на целлофановую подложку. Концентрация *N,N'*-бис(2,5-дитрет.бутил-4-оксibenзил)пипера-

зина составляла при индивидуальном применении 0,5; 1,0; 2,0 вес. %. В другом варианте стабилизации указанный антиоксидант в количестве 0,5 вес. % комбинировали с ДФА (0,25 вес. %) и ДФИФ (0,25 вес. %) таким образом, чтобы суммарная концентрация была равна 1% от весовой доли поливинилформальа.

После испарения растворителя получали пленки толщиной 20—25 мк, которые подвергали УФ облучению полным светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-4 (220 Вт, расстояние от источника до образца 8 см).

ИК спектры снимали на двухлучевом спектрофотометре «Hulger H-800» в области призмы из NaCl 4000—700  $\text{см}^{-1}$ .

Термическую стабильность образцов в динамических условиях оценивали на дериватографе системы «Паулик-Эрдей» при программировании повышении температуры со скоростью 5 град/мин от 20 до 500°. Навеска образцов составляла 100 мг.

Измерение характеристической вязкости растворов ПВФ в хлороформе проводили при 20° в вискозиметре типа Уббелоде с висязим уровнем. Прочность на разрыв ( $\tau_p$ ) и относительное удлинение ( $\epsilon_p$ ) измеряли на динамометре типа РМУ-005—1.

### Результаты и их обсуждение

Воздействие УФ облучения на ПВФ сопровождается значительными изменениями в ИК спектрах поглощения, приведенных на рис. 1. Наиболее характерно появление полос поглощения валентных колебаний гидроксильных (3300  $\text{см}^{-1}$ ) и карбонильных (1710, 1687  $\text{см}^{-1}$ ) групп, свидетельствующее о развитии процессов окислительной деструкции. Параллельно с увеличением интенсивности указанных полос наблюдается симбатное падение интенсивности полосы 2870  $\text{см}^{-1}$ , отнесенной к валентным колебаниям СН связей молекулы ПВФ [4]. Уменьшение оптической плотности этой полосы, по-видимому, связано с отщеплением лабильного водорода по месту третичного атома углерода, с которого и начинается процесс фотоокислительной деструкции.

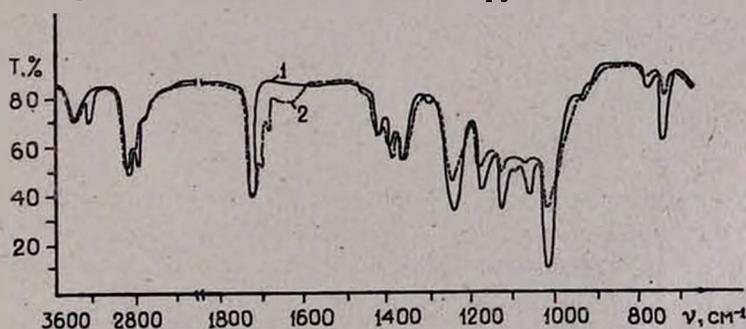


Рис. 1. ИК спектры поглощения ПВФ до (1) и после 12-часового УФ облучения (2).

Интенсивность полос 3500 и 1730  $\text{см}^{-1}$ , относящихся к валентным колебаниям остаточных гидроксильных и карбонильных групп, остается при УФ облучении практически неизменной. Следовательно, эти группы, являющиеся стабильными элементами молекулярной структуры ПВФ,



Полоса поглощения  $752 \text{ см}^{-1}$  ( $\delta_{\text{м}} \text{СН}_2$ ) [5] оказалась весьма чувствительной к наличию кристаллической фазы. Эта полоса условно принята для определения кристалличности, т. к. в спектре растворов и расплавленного кристаллического состояния (при  $100^\circ$ ) она отсутствует. Изменение кристаллической фазы со временем УФ облучения представлено на рис. 2а.

Введение антиоксиданта *N,N'*-бис (2,5-дитрет. бутил-4-оксибензил)-пиперазина приводит к изменению кинетики старения. Это находит свое отражение, прежде всего, в падении скорости фотоокислительной деструкции в начальный период УФ облучения (рис. 2б). Для полной характеристики процесса мы ввели кинетический параметр деструкции  $\tau$  — период индукции, равный времени достижения оптической плотности полосы ( $1710 \text{ см}^{-1}$ ) значения 0,1. В таблице приведены величины индукционных периодов окисления в зависимости от концентрации добавки. Оценка относительной эффективности стабилизации по результатам таблицы показывает, что оптимальным является содержание антиоксиданта—1% от массовой доли ПВФ. Дальнейшее увеличение концентрации добавки не приводит к увеличению светостабильности образца.

Таблица

Фотоокисление поливинилформая в присутствии *N,N'*-бис-(2,5-дитрет. бутил-4-оксибензил)пиперазина

| Концентрация антиоксиданта, вес. % | 0    | 0,5  | 1,0  | 2,0  |
|------------------------------------|------|------|------|------|
| Индукционный период окисления, ч   | 0,50 | 0,75 | 1,50 | 1,50 |

Поведение другой карбонильной полосы— $1687 \text{ см}^{-1}$ , при УФ облучении аналогично поведению полосы  $1710 \text{ см}^{-1}$  и поэтому не приводится.

На кривых дифференциально-термического анализа исследуемых образцов отмечается наличие эндотермического эффекта в интервале  $30\text{—}110^\circ$  с экстремумами при  $65^\circ$  для нестабилизированного ПВФ и  $75^\circ$  для ПВФ, содержащего 1% антиоксиданта—*N,N'*-бис (2,5-дитрет. бутил-4-оксибензил)пиперазина. Появление указанных пиков обусловлено плавлением и размягчением этих образцов при термообработке, т. е. имеет место фазовый переход, о котором говорилось при анализе ИК спектров. Поглощение тепла в этой области температур ( $30\text{—}110^\circ$ ) не приводит к потере массы образцов, определяемой по термогравиметрическим кривым ( $T_{1,25\%}$ —температура, соответствующая потере 1,25% первоначального веса, и  $T_{\text{пер}}$ —температура, соответствующая максимальной скорости потери веса—точка перегиба). Основные потери массы происходят выше  $150^\circ$  и сопровождаются проявлением на кривых ДТА экзотермических пиков окисления  $260$  и  $350^\circ$ . Для ПВФ, содержащего 1% антиоксиданта, наблюдается смещение этих пиков в сторону высоких температур— $278$  и  $395^\circ$ . Причем появление вторых экзотермических пиков окисления  $350$  и  $395^\circ$  связано с деструкцией полимерных остатков, образовавшихся на первой стадии термостарения (экзотермические пики  $260$  и  $278^\circ$ ).

Данные вискозиметрических измерений удачно коррелируют с результатами дериватографических и спектроскопических. Падение характеристической вязкости на начальном этапе УФ облучения (6—8 ч) свидетельствует о фотодеструкции ПВФ с образованием большого количества С=О групп (рис. 3а). При дальнейшем облучении, когда основная часть активных центров макромолекулярной структуры прореагировала, наблюдается увеличение характеристической вязкости, связанное со структурированием образцов. При этом кривая изменения характеристической вязкости, как и кривая роста карбонильных групп (рис. 3а), приходит к насыщению, свидетельствующему о равновесии двух молекулярных процессов — деструкции и структурирования. В данном случае оптимальной светостабильностью обладает образец, содержащий 1 вес. % антиоксиданта, для которого характерны также и оптимальные физико-механические показатели и их изменение в ходе светостарения (рис. 3б, в).

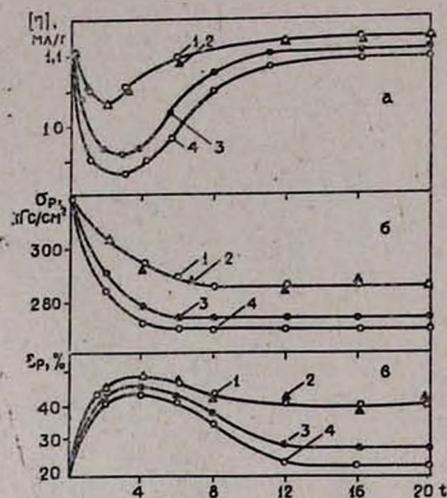


Рис. 3. Изменение характеристической вязкости (а), прочности на разрыв (б) и относительного удлинения (в) ПВФ от времени УФ облучения. Количество фенола 5 (%): 1—2, 2—1, 3—0,5, 4— без антиоксиданта.

Тем не менее, индивидуальное применение указанного антиоксиданта не столь эффективно, как в смеси стабилизаторов различного механизма защитного действия. Действительно, как показали предварительные исследования (рис. 2б, кр. 5), трехкомпонентная смесь N,N'-бис-(2,5-дитрет.бутил-4-оксибензил)пиперазина с ДФА и ДФИФ значительно повышает светостабильность поливинилформала ( $\tau=14$  ч). По-видимому, мы имеем дело с синергической композицией стабилизаторов, обладающей высокой антиокислительной активностью.

### ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՖՈՐՄԱԼԻ ՖՈՏՈՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԱՐԳԵԼԱԿՈՒՄ

Ռ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Է. Կ. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ, Վ. Պ. ԿՈՒԿՈՒԵՎ,  
ՅՈՒ. Մ. ՌՈԺԿՈՎ և Գ. Ե. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պոլիվինիլֆորմալի ֆոտոթերմոքսիդացման մոլեկուլային մեխանիզմը N, N' -բիս-(2,5-դիտերտբուտիլ-4-օքսիբենզիլ)պիպերազինի (ֆենոլ 85) տարրեր կոնցենտրացիաների առկայությամբ:

Ցույց է տրվել պոլիպիփերմալի կառուցվածքային առանձնահատկութիւնները և դեստրուկցիոն պրոցեսները նկատմամբ նրա կայունութիւնը միջև եղած կապը: Որոշված է հակաօքսիդիչ օպտիմալ կոնցենտրացիան (1 կշ. %):

## INHIBITED PHOTOOXIDATION OF POLYVINYL FORMAL

R. A. PETROSSIAN, E. Kh. MOURADIAN, V. P. KOUKOLEV, Yu. P. ROZHKOVA  
and D. E. MARKOSSIAN

The molecular mechanism of photothermooxidative destruction of polyvinyl formal has been studied in the presence of *N,N'*-bis-(2,5-ditert-butyl-4-oxibenzil) piperazine (Phenol 85) of various concentrations.

A dependence between the structural characteristics of polyvinyl formal and its stability towards destructive processes has been observed. The optimal antioxidant concentration (wt. %) has been determined when polyvinyl formal acquires a maximal stability towards external effects.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Фойгт, Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла, Изд. «Химия», Л., 1972, стр. 187, 192.
2. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 407.
3. Практикум по физике и химии полимеров, Изд. «Химия», М., 1977, стр. 93.
4. В. Вест, Применение спектроскопии в химии, ИЛ, М., 1959 стр. 357, 456.
5. И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке, Инфракрасная спектроскопия полимеров, Изд. «Химия», М., 1976, стр. 168.

УДК 541.127+66.081.3

## НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ ТИОСУЛЬФАТНОГО КОМПЛЕКСА СЕРЕБРА АНИОНИТОМ АМ-2Б

А. Е. АГАДЖАНЯН, К. А. ТЕР-АРАКЕЛЯН и Г. Г. БАБАЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван  
Ереванский государственный университет

Поступило 19 II 1980

В статических условиях исследован процесс сорбции тиосульфатного комплекса серебра на анионите АМ-2Б в зависимости от концентрации серебра и содержания в растворе анионов (сульфата, сульфита, тиосульфата, хлорида) и катионов (цинка, никеля, железа). Изучены основные показатели анионообмена (емкость, селективность, изотерма ионного обмена) и предложены эффективные элюенты для элюирования сорбированного комплекса.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылки 3.

Настоящая работа посвящена исследованию некоторых физико-химических закономерностей сорбции тиосульфатного комплекса серебра на анионите АМ-2Б с целью использования его в качестве сорбента для извлечения серебра из промышленных растворов и промывных вод.