

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **60, №5, 2007** Химический журнал Армении

УДК 678.744.534.019.31:66.094.3

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИИ КОМПОЗИЦИЙ НА
ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ**

Ս. Ս. ՎՕՏԿԱՆՅԱՆ

Ереванский научно-исследовательский институт "Пластполимер"

Поступило 4 IX 2006

Изучена температурная зависимость растворимости фосфорсодержащих соединений в пластифицированном поливинилбутирале. На основании полученных результатов определено, что наиболее приемлемым фосфорсодержащим соединением является стафор-II, растворимость которого в поливинилбутирале выше, чем концентрация, необходимая для торможения окисления. Установлено, что тип пластификатора (дигексиладипинат, дибутилсебацнат) незначительно влияет на растворимость стабилизаторов в поливинилбутирале. Выявлено, что стеарат кальция уменьшает скорость поглощения кислорода на глубоких стадиях реакции окисления полимера.

Табл. 4, библиограф. ссылок 12.

Композиции на основе поливинилбутирала (ПВБ), используемые для склейки многослойных бесосколочных стекол "триплекс", включают в себя, как правило, пластификатор, термо- и светостабилизаторы. При этом, несмотря на многокомпонентность полимерной композиции, в процессе ее переработки при повышенных температурах в результате деструкции самого поливинилбутирала и появления окраски ухудшаются оптические свойства экструдированной поливинилбутиральной пленки [1,2]. В присутствии кислорода процессы термической деструкции усиливаются, что сказывается на увеличении выхода газообразных продуктов и образовании кислородсодержащих продуктов, среди которых обнаружены гидропероксиды. Поэтому важным является вопрос уменьшения изменения цвета пленок на основе ПВБ путем подбора оптимального состава антиоксидантов.

Известно, что поливинилбутираль в отсутствие стабилизирующих добавок окисляется довольно легко [3-5]. В температурном интервале 90-120°C ПВБ окисляется с периодом индукции (90°C – 50 мин, 110°C – 25 мин), что связано с

накоплением стационарной концентрации гидропероксида. Начальная скорость его окисления подчиняется уравнению Аррениуса (эффективная энергия активации процесса окисления 110 кДж/моль).

При более высоких температурах процесс окисления идет без периода индукции [3-5]: вначале наблюдается небольшой прямолинейный участок, затем скорость растет, проходя через максимум. Значение максимальной скорости поглощения кислорода в интервале 135-160°C спрямляется в координатах уравнения Аррениуса (эффективная энергия активации процесса окисления 108 кДж/моль).

Было установлено, что изменение концентрации гидропероксида в ПВБ в ходе разложения в интервале 80-120°C подчиняется уравнению первого порядка, при этом константа скорости реакции изменяется согласно уравнению:

$$K(c^{-1}) = 1,68 \cdot 10^{18} \exp(-160000/8,31 \cdot T) [6].$$

Расчет показывает, что время жизни гидропероксида (величина, обратная константе скорости его распада) при 180°C равна 1,5 с, т.е. практически весь гидропероксид должен разрушаться в ПВБ при его нагревании в процессе переработки.

Ранее было показано [7], что фенольные антиоксиданты класса "фенозан" тормозят окисление пластифицированного и непластифицированного ПВБ, причем наиболее эффективно при концентрациях, не превышающих 0,3-0,5%. Эти антиоксиданты слабо влияют на период индукции и снижают скорость окисления на более глубоких стадиях окисления.

Настоящая работа преследует цель изучения температурной зависимости растворимости фосфорсодержащих соединений в пластифицированном ПВБ и подбора оптимально совместимых добавок в ПВБ, а также оценки влияния стеаратов металлов на окисление ПВБ.

Методика эксперимента

ПВБ с различным содержанием гидропероксидов были синтезированы в лабораторных условиях ацеталированием поливинилового спирта масляным альдегидом в водной среде в присутствии катализатора – соляной кислоты [8]. Характеристики синтезированных ПВБ приведены в табл. 1.

Характеристики синтезированных ПВБ

ПВБ №	[АГ],%	[БГ],%	η, c	$[ROOH]_0 \cdot 10^3$ моль/кг
1	0,5	46,2	347	2,35
2	0,64	45,3	360	3,05
3	0,6	46,5	329	5,9
4	0,56	45,3	365	7,85

Примечание: η – условная вязкость; [АГ], [БГ], $[ROOH]_0$ – концентрация ацетатных, бутиральных и гидропероксидных групп в исходном поливинилбутирале.

Концентрацию гидропероксидных групп в ПВБ определяли спектрофотометрическим методом по количеству выделившегося йода в смеси бензола, уксусной кислоты и этилового спирта, содержащего йодистый калий [9]. Пленки ПВБ получали прессованием порошка полимера в течение 1 мин в вакууме и в атмосфере азота при 180°C. При этом в качестве стабилизирующих добавок и пластификаторов были использованы: **антиоксиданты** – эфир 3,5-ди-трет.бутил-4-гидроксифенилпропионовой кислоты и диэтиленгликоля (фенозан-28); диметил(3,5-ди-трет.бутил-4-гидроксибензил)фосфонат (ДДФ); дифенил(3,5-ди-трет.бутил-4-гидроксибензил)фосфонат (ДФФ); трис(2,4-ди-трет.бутилфенил) фосфит (ТДФ); фениловый эфир 2,2'-метилбис(4-метил-6-трет.бутилфенил) фосфористой кислоты (стафор II); **светостабилизатор** – 2(2'-окси-5'-метилфенил)-бензтриазол (беназол II); **пластификаторы** – дигексиладипинат (ДГА), дибутилсебацинат (ДБС).

Поглощение кислорода изучали с помощью статической вакуумной установки объемом 12 см³, летучие продукты деструкции удаляли из зоны реакции твердым КОН. За поглощением кислорода следили по изменению давления в реакционной системе [10].

Изменение цвета пленок ПВБ при окислении изучали с помощью УФ-спектроскопии. Пленки помещали на кварцевые стекла и нагревали при 180°C в разные промежутки времени. Для характеристики степени изменения цвета использовали разность оптических плотностей при 28000 и 16000 см⁻¹.

Растворимость добавок в ПВБ изучали, выдерживая пленки полимера в насыщенных парах исследуемых веществ в течение 3-4 месяцев. После насыщения образцы растворяли в 2 мл спирта и добавляли 10 мл гептана. Концентрацию антиоксидантов в гептане определяли спектрофотометрическим методом, используя коэффициенты экстинкции и длины волн, приведенные в работе [11].

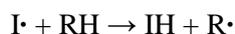
Результаты и их обсуждение

Одной из особенностей окисления ПВБ является близкое к единице значение выхода гидропероксида в расчете на поглощенный кислород – α . Обычно при окислении полиолефинов α изменяется в пределах 0,05-0,4 [11,12]. По-видимому, при окислении ПВБ вклад инициированного распада гидропероксида по реакции $ROOH + R$ незначителен.

Возможны два крайних случая окисления образцов ПВБ: окисление в кинетическом режиме (тонкие образцы) и в диффузионном режиме, когда скорость окисления ограничивается доступом кислорода в образец (толстые образцы). Увеличение температуры смещает границу между кинетической и диффузионной областью окисления в сторону меньших толщин образца. Так, при 165° эта граница лежит около 70 мкм, а при 200° – около 30 мкм. В образцах с толщиной 200-400 мкм наблюдается независимость изменения цвета от толщины пленок, что объясняется тем, что в этих условиях окисляется только поверхностный слой полимера толщиной 40 мкм, тогда как более глубокие слои не окисляются.

В настоящей работе в качестве антиоксидантов в ПВБ композициях были использованы малоокрашивающие фенолы, которые реагируют с пероксидными радикалами: $R O_2 \cdot + IH \rightarrow ROOH + I\cdot$

Здесь IH – молекула антиоксиданта, $I\cdot$ - малоактивный радикал, т.е. осколок молекулы антиоксиданта, который реагирует либо с таким же радикалом, либо со свободными алкильными и пероксидными радикалами $R\cdot$ и $RO_2 \cdot$ или самой молекулой RH .



Часто при превращениях радикала $I\cdot$ образуются олигомерные интенсивно окрашенные продукты. Появление этих продуктов надо учитывать при получении материала с высокими оптическими свойствами. Недостатком фенольных антиоксидантов является их легкая окисляемость, в результате чего большая часть антиоксиданта, находящегося в полимере, расходуется в реакциях прямого окисления и реакциях торможения этого процесса.

Фенольные антиоксиданты в ПВБ менее эффективны, чем в полиолефинах при тех же условиях. Причиной этого может быть высокая подвижность макромолекул ПВБ, способствующая повышению выхода свободных радикалов из клетки, т.е. увеличению вероятности вырожденного разветвления цепи.

Исследования по добавлению к полимеру, содержащему фенольный антиоксидант, веществ, разрушающих гидропероксиды, показали, что фосфорсодержащие стабилизаторы в концентрациях 0,05-0,2% приводят к снижению скорости окисления и замедлению деструкции полимера и, как следствие, защищают полимер от окисления. Для получения неокрашивающих композиций использование органических сульфидов, в частности

дилаурилтиодипропионата, нецелесообразно, т.к. в результате реакции образуются сульфокислоты, вызывающие окраску полимера. Поэтому антиоксидант должен содержать минимально возможную концентрацию ингибитора, а дальнейшее увеличение периода индукции должно достигаться за счет внесения в полимер второго компонента – восстановителя гидропероксида.

Фактором, влияющим на оптические характеристики ПВБ, является также их совместимость. Естественно, что при концентрациях стабилизатора, превышающих растворимость, избыток этого вещества может выделиться в виде отдельной фазы, вызывая помутнение полимера. Поэтому необходимым условием для создания высокооптического ПВБ является поиск эффективных антиоксидантов, хорошо растворимых в полимере при низких температурах.

При разработке оптически прозрачных композиций необходимо знать предельную концентрацию добавок, которая не вызывает помутнения полимера. Поэтому была изучена температурная зависимость растворимости (S) стабилизаторов в ПВБ, содержащем 26% пластификатора. Результаты экспериментов, а также расчетные значения растворимостей при температурах 20 и -20°C приведены в табл. 2 и 3.

Как видно из данных таблиц, растворимость фосфорсодержащих стабилизаторов слабо зависит от типа пластификатора (дигексиладипината или дибутилсебацината), но сильно зависит от антиоксиданта. Наиболее высокая растворимость при низких температурах наблюдается для стафора-II (6% при 20°). На основании полученных результатов, в первую очередь, можно рекомендовать использовать стафор-II, а также ДДФ, растворимость которых в ПВБ выше, чем концентрации, необходимые для торможения окисления. ДФФ и ТДФ не пригодны для использования из-за низкой растворимости в полимере.

Известно, что стеараты металлов добавляют в полимер для улучшения его эксплуатационных характеристик и уменьшения каталитического действия продуктов деструкции. С целью определения оптимальной концентрации стеаратов металлов в полимере в настоящей работе предпринята попытка, наряду с уже исследованными в ранних работах фосфитами, которые сильно снижают скорость деструкции, при этом почти не влияя на период индукции окисления, оценить влияние стеаратов металлов на окисление поливинилбутираля.

Стеараты металлов в концентрации 0,5%, добавленные в композиции, содержащие фенозан – 28, стафор II и беназол П, практически не влияют на начало реакции, однако по-разному влияют на скорость поглощения кислорода на глубоких стадиях: стеарат бария увеличивает скорость поглощения кислорода, стеарат кальция уменьшает, а стеарат цинка ее не меняет (табл. 4). Это свидетельствует о сложном влиянии стеаратов на окисление композиций на основе ПВБ, что следует учитывать при получении пленок из ПВБ.

Таблица 2

Растворимость антиоксидантов в ПВБ (дигексиладипинат, 26%)

Т,°С	Стафор -II		ДДФ		ДФФ		ТДФ	
	S, моль/кг	S,%	S, моль/кг	S,%	S, моль/кг	S,%	S, моль/кг	S,%
70	0,777	35,9	0,071	2,3	0,155	5,2	0,076	4,9
60	0,50	23,1	0,063	2,1	0,154	7,0	0,036	2,3
50	0,66	30,9	0,053	1,74	0,072	3,2	0,07	4,5
40	0,294	13,6	0,045	1,48	0,029	1,31	0,011	0,7
20	(0,14)	(6,5)	(0,027)	(0,9)	(5,8 10 ⁻³)	(0,26)	(0,002)	(0,13)
-20	(0,023)	(1,1)	(0,0085)	(0,28)	(8,2 10 ⁻⁵)	(3,7 10 ⁻³)	(3,4 10 ⁻⁵)	(0,002)

Таблица 3

Растворимость антиоксидантов в ПВБ (дибутилсебацинат, 26%)

T, °C	Стафор-II		ДДФ		ДФФ		ТДФ	
	S, моль/кг	S,%	S, моль/кг	S,%	S, моль/кг	S,%	S, моль/кг	S,%
70	0,864	39,9	0,082	2,7	0,10	4,52	0,13	8,4
60	0,449	22,5	0,064	2,1	0,11	5,0	0,082	5,3
50	0,311	14,4	0,061	2,0	0,66	3,0	0,039	2,5
40	0,370	17,1	0,041	1,35	0,038	1,72	0,0162	1,0
20	(0,13)	(6,0)	(0,027)	(0,9)	(8 10 ⁻³)	(0,36)	(0,0036)	(0,23)
-20	(0,02)	(0,92)	(0,0085)	(0,28)	(2,1 10 ⁻⁴)	(9,4 10 ⁻³)	(6 10 ⁻⁵)	(0,004)

**Влияние стеаратов металлов на окисление композиций на основе пластифицированного ПВБ. T=180°C. P_{O2}=150 мм рт ст
(фенозан-28 –0,005 моль/кг, стафор-II – 0,001 моль/кг, бензол II-0,01 моль/кг)**

Добавка	C, %	τ, мин	W·10 ⁵ , МОЛЬ/КГ·С	τ* _{0,1} , МИН
без добавок	-	25	2,9	80
стеарат бария	0,5	25	4	64
стеарат кальция	0,5	25	1,2	110
стеарат цинка	0,5	25	2,9	80

Примечание: τ*_{0,1} – время, соответствующее поглощению 0,1 моль/кг O₂.

Таким образом, подбор оптимального состава стабилизирующих добавок, сохраняющих оптические прозрачные свойства поливинилбутиральных композиций при низких температурах, а также ранее исследованный механизм стабилизации поливинилбутирала на глубоких стадиях деструкции [6,7] позволяют добиться эффективных способов стабилизации поливинилбутирала и композиций на его основе, при которых особенно сильно тормозятся вторичные реакции, приводящие к окрашиванию полимеров.

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԲՈՒՏԻՐԱԼԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԿՈՄՊՈԶԻՑԻԱՆԵՐԻ ՋԵՐՄԱԿԱՅՈՒՆԱՑՄԱՆ ՈՐՈՇ ԱՌԱՆՁԱՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Պ. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ

Աշխատանքի նպատակն է ուսումնասիրել ֆոսֆոր պարունակող միացությունների լուծելիության ջերմային կախվածությունը պլաստիկացված պոլիվինիլբուտիրալում, քանի որ օպտիկական թափանցիկ կոմպոզիցիաների մշակման ընթացքում անհրաժեշտ է իմանալ հակաօքսիդիչների սահմանային խտությունը, որոնք չեն առաջացնում պոլիմերի պղտորում: Ուսումնասիրված է ֆոսֆոր պարունակող միացությունների լուծելիության ջերմային կախվածությունը պլաստիկացված պոլիվինիլբուտիրալում: Հաստատված է, որ լուծելիությունը ֆոսֆոր պարունակող կայունարարներում թույլ է կախված պլաստիկարար նյութի տիպից (դիհեքսիլադիպինատ կամ դիբուտիլսեբացինատ), բայց ուժեղ է կախված հակաօքսիդիչից: Առավել բարձր լուծելիություն ցածր ջերմաստիճանների դեպքում դիտվում է ստաֆոր-II-ի մոտ (6% 20°C-ի դեպքում): Դիմեթիլ-(3,5-դի-տրետ. բուտիլ-4-հիդրօքսիբենզիլ)ֆոսֆոնատի (ԴԴՖ) լուծելիությունը նույն պայմաններում մոտ 1% է: Դիֆենիլ-(3,5-դի-տրետ. բուտիլ-4-հիդրօքսիբենզիլ)ֆոսֆոնատի (ԴՖՖ) և տրիս-(2,4-դի-տրետ. բուտիլֆենիլ) ֆոսֆատի (ՏԴՖ) լուծելիությունը նույն պայմաններում բավականին ցածր է (0,26-0,36 և 0,13-0,23% համապատասխանաբար): Սա նշանակում է,

որ վերջին երկու հակաօքսիդիչները կարելի է պոլիմերին ավելացնել միայն շատ ցածր խտության դեպքում:

Ստացված արդյունքների հիման վրա առաջին հերթին կարելի է առաջարկել օգտագործել ստաֆոր-II-ը, ինչպես նաև ԴԴՖ-ը, որոնց լուծելիությունը պոլիվինիլբուտիրալում բարձր է, քան օրսդացմանը արգելակող խտությունները: ԴՖՖ և ՏԴՖ օգտագործման պիտանի չեն՝ պոլիմերում ցածր լուծելիության պատճառով:

Գնահատված է մետաղների ստեարատների ազդեցությունը պոլիվինիլբուտիրալի օքսիդացման վրա:

SOME PECULIARITIES OF THERMAL STABILIZATION OF COMPOSITIONS BASED ON POLYVINYL BUTYRAL

P. S. VOSKANYAN

The purpose of the present work is studying of temperature dependence of solubility of phosphorus-containing connections in plasticized polyvinylbutyral, with selection of optimum compatible additives in polyvinylbutyral since while working-out of optically transparent compositions it should be known the limiting concentration of antioxidants which do not lead to turbidity of a polymer. The temperature dependence of phosphorus-containing connections solubility in plasticized polyvinylbutyral is studied. It is determined that the solubility of phosphorus-containing stabilizers poorly depends on a type of plasticizer (di-n-hexyl-adipate or dibutylsebacate), but strongly depends on an antioxidant. The highest solubility at low temperatures is observed for staphor - II (6% at 20°C). The solubility of dimethyl-(3,5-di-tret.butyl-4hydroxybenzyl) phosphonate (DDPH) in the same conditions is approximately 1 %. The solubility of diphenyl (3,5-di-tret.butyl-4hydroxybenzyl) phosphonate (DPHPH) and tris - (2,4-di-tret..butylphenyl) phosphate (TDPH) is much lower (0.26-0.36 % and 0.13-0.23 % accordingly). This means that the last two antioxidants may be added in a polymer only at very low concentration.

On the basis of the obtained results first of all it could be recommended to use staphor-II, as well as DDPH, the solubility of which in polyvinylbutyral higher than the concentrations necessary for braking of oxidation. DPHPH and TDPH are not suitable for use because of low level of solubility in a polymer.

The influence of metals stearates on polyvinylbutyral oxidation is evaluated. Metals stearates in 0,5 % concentration added in the compositions containing phenozan - 28, staphor II and benzol practically do not influence on the beginning of reaction, however, in different way influence on speed of oxygen absorption at deep stages: barium stearate increases speed of oxygen absorption, calcium stearate decreases it, and zinc stearate does not change it at all.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ефимцева Т.Е., Алехина Н.А., Колина К.Ш., Недоткина К.С.* // Обзор инф.сер. "Полимеризационные пластмассы". М., НИИТЭХИМ, 1981.
- [2] *Восканян П.С., Асланян А.А., Мхитарян М.А.* // Обзор инф.сер. "Полимеризационные пластмассы". М., НИИТЭХИМ, 1988.
- [3] *Кириллова Э.И., Матвеева Е.Н., Ваншейд А.А.* // Пластмассы, 1959, № 2, с.4.

- [4] *Кириллова Э.И., Матвеева Е.Н., Потапенко Т.Г., Рачинский Ф.Я., Словачевская Н.М.* // Пластмассы, 1961, № 5, с.15.
- [5] *Грачев В.И., Клименко И.Б., Смирнов Л.В., Гладких А.Ф.* // Высокомолекулярные соединения, А., 1974, т.16, №2, с.317.
- [6] *Колесников Н.Н., Кирюшкин С.Г., Восканян П.С., Асланян А.А., Марьин А.П.* // Высокомолекулярные соединения, Б., 1989, т.31, № 2, с.146.
- [7] *Мхитарян М.А., Монахова Т.В., Восканян П.С., Марьин А.П.* // Пластмассы, 1991, №6, с. 42.
- [8] *Розенберг М.Э.* Полимеры на основе винилацетата.Л.,Химия,1983,176с .
- [9] *Кирюшкин С.Г., Шляпников Ю.А.* // Высокомолекулярные соединения, Б., 1974, т.16, №5, с. 350.
- [10] *Фойгт И.* Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла / пер.с нем.под ред.Б.М.Коварской. Л., Химия, 1972, 255 с.
- [11] *Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П.* Антиокислительная стабилизация полимеров. М., Химия, 1986, 256 с.
- [12] *Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л.* Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., Наука, 1982, 359 с.