

УДК 541.64 : 547.458.82

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТАБИЛИЗАТОРЫ
ДЛЯ ТРИАЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

*М. А. Аскаров, Р. Халмирзаева, Е. И. Беренштейн,
Б. И. Айходжаев, А. С. Банк*

Показано, что при добавке к триацетилцеллюлозе сополимеров метилакрилата и антралиновой, салициловой и парааминосалициловой кислот достигается устойчивая к водным обработкам светостабилизация полимера.

Триацетат целлюлозы (ТАЦ) является одним из широко распространенных производных целлюлозы, обладающих рядом ценных эксплуатационных свойств. Однако возможности применения его ограничены факторами, наиболее существенным из которых является его низкая светостойкость.

Процессы фотолиза ТАЦ изучены в ряде работ [1–4], где показано, что изменение физико-механических свойств полимера под действием УФ-облучения обусловлено уменьшением степени полимеризации и возрастанием доли более низкомолекулярных полимераналогов. Кроме того, снижение основных качеств ТАЦ, в частности эластичности, связано с процессами омыления [5].

В настоящее время для стабилизации ТАЦ против действия света разработаны и используются соединения различных типов, такие как эфиры салициловой кислоты (СК), производные бензотриазола, оксibenзофенонов и другие [6, 7]. По применению таких соединений в качестве УФ-абсорберов для ТАЦ имеется значительное количество работ.

Одним из важнейших аспектов стабилизации ТАЦ является пролонгирование действия активных добавок. Специфичность технологии материалов на основе ТАЦ (пленки, волокна) предъявляет ряд требований к стабилизаторам — низкую летучесть, нерастворимость в различных жидкостях и т. п.

Применяемые стабилизаторы имеют существенный недостаток — они вымываются при формовании и эксплуатации из пленок и волокон. Тем самым снижается эффективность действия светостабилизаторов и сроки службы полимерного материала. Получение ТАЦ, стабилизированного полимерным стабилизатором, нерастворимым в воде и других реагентах и имеющим общий растворитель с защищаемым полимером (это условие необходимо для успешного формования волокон и пленок) представляет интерес.

Ранее получен ряд мономерных соединений на основе оксibenзофенонов и СК, способных к полимеризации и сополимеризации с другими винильными мономерами [8–11]. В качестве полимерного стабилизатора был использован также продукт поликонденсации 2,4-диоксибензофенона с формальдегидом [12]. Для таких УФ-абсорберов характерна устойчивость их к миграции и экстракции.

Цель данной работы — получение ТАЦ, модифицированных добавлением полимерных светостабилизаторов, устойчивых к действию воды и орга-

нических растворителей. На основе известных светостабилизаторов — антраниловой (АК), салициловой (СК) и *n*-аминосалициловой кислот (ПАСК) были получены эфиры метакриловой кислоты, которые затем сополимеризовывали с метилакрилатом (МА). Растворимый в метилхлориде сополимер вводили в ТАЦ при формировании пленок.

Экспериментальная часть

Смесь калиевой соли АК, СК или ПАСК и β -хлорэтилметакрилата в этиловом спирте в соотношении 1:1:5 (для диэфира ПАСК — использовали 2 моля β -хлорэтилметакрилата) нагревали при кипении (80–90°) в течение 3 час. После охлаждения и отделения хлорида калия реакционную массу пропускали через колонку с силикагелем или окисью алюминия (четвертой степени активности для метакрилата АК). Элюентом служила смесь 25%-ного водного аммиака, этилацетата, этанола, взятых в соотношении 20:15:65 об.ч. Выход мономерных стабилизаторов составлял до 50% от теоретич.

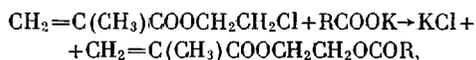
МА очищали от ингибитора 5%-ным раствором соды, промывали водой, сушили над хлористым кальцием и перегоняли; т. кип. 79°/722 тор, n_D^{20} 1,3970.

Таблица 1

Физико-химические константы мономеров

Мономер	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл., °C	R_f
	C	H	N	C	H	N		
Этилметакрилат АК (ЭМАК)	61,6	6,27	6,35	62,2	6,02	5,62	242–244	0,69
Этилметакрилат СК (ЭМСК)	63,5	5,70	—	62,4	5,60	—	340 (разл.)	0,80
Моноэтилметакрилат ПАСК (ЭМПАСК)	57,8	6,44	4,63	58,8	5,66	5,28	320 (разл.)	0,76
Диэтилметакрилат ПАСК (ДЭМПАСК)	59,1	6,16	4,05	59,1	5,67	3,45	108–110	0,68

Синтезированные мономерные соединения идентифицировали путем изучения элементного состава, ИК- и УФ-спектров. В табл. 1 представлены физико-химические константы мономеров, являющихся смешанными эфирами этиленгликоля — метакриловой кислоты и АК, СК, ПАСК



где R = —C₆H₄OH, —C₆H₄NH₂, —C₆H₃(OH)NH₂.

Для ПАСК получены производные по карбоксильной группе, а также и по фенольной (диэфир ПАСК).

Как видно из ИК-спектров поглощения (рис. 1), полосы, характерные для СК и ПАСК в области 2800–3000 см⁻¹ (СО...НО), исчезают, что можно объяснить образованием эфирных связей. В спектре ЭМСК наблюдаются полосы при 3300 см⁻¹, соответствующие фенольному гидроксилу. Образование сложного эфира подтверждается сохранением пика в области 1190 см⁻¹ (гидроксильная группа) и исчезновением полос при 1660–1690 см⁻¹, характерных для димеров свободной СК. В этом же интервале наблюдается наложение полос колебаний двойных связей ароматической системы и неопределенной кислоты. Появление пика при 1050 см⁻¹ и увеличение интенсивности в области 1300 см⁻¹ свидетельствует о наличии валентных колебаний сложноэфирной группы.

Из сопоставления спектров АК и ЭМАК видно, что полоса в области 2500–3000 см⁻¹, специфичная для групп СООН и состоящая из набора пиков, в последнем случае исчезает. Усиление полосы при 3400 см⁻¹, характерное для ароматической аминогруппы, связано с суперпозицией полос 2870–2960 (концевая группа CH₂=) и 2850–2925 см⁻¹ (CH₃-группа метакриловой кислоты). В спектре эфира имеет место наложение полос поглощения карбонильных групп ароматической и метакриловой, а также перекрытие полос неопределенных связей бензольного кольца и эфира в интервале 1720–1760 и 1500–1600 см⁻¹. В спектре ЭМАК исчезает полоса 920 см⁻¹, характерная для неплоскостных деформационных колебаний О—Н димера свободной кислоты.

При рассмотрении спектров эфиров ПАСК видно отсутствие полосы при 2300–2800 см⁻¹, широкая полоса в области 3300 см⁻¹ является следствием наложения полос аминогруппы, концевой метиленовой и α -метиленовой групп. В спектре ДЭМПАСК

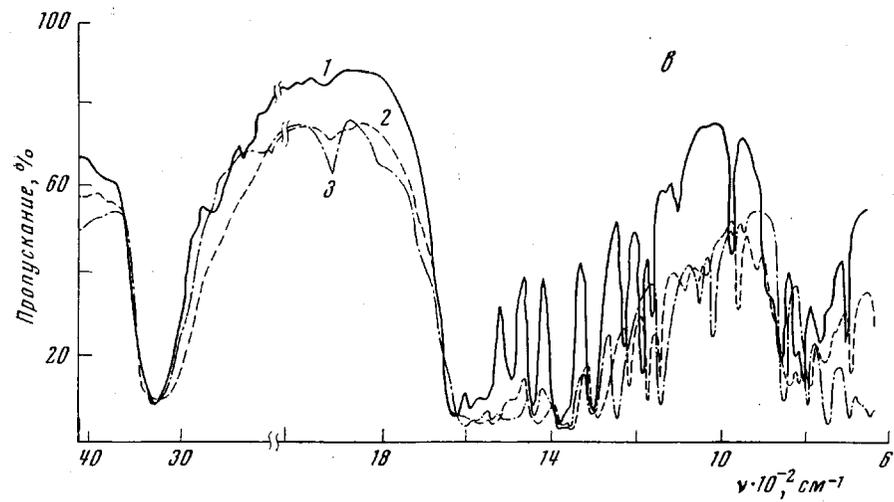
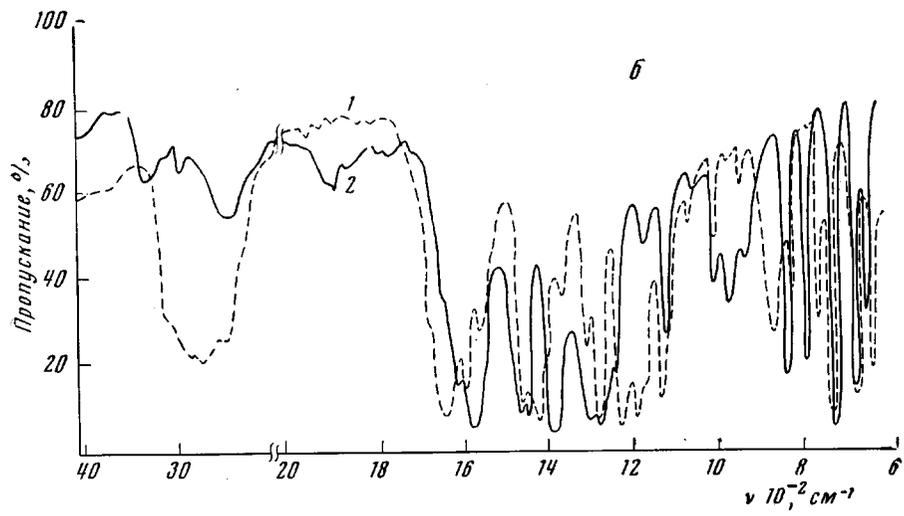
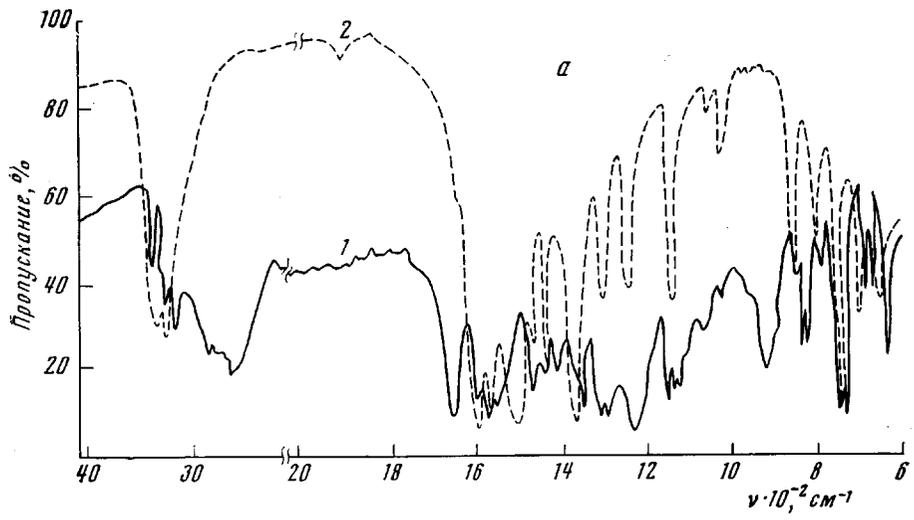


Рис. 1. ИК-спектры ЭМАК (а), ЭМСК (б) и ЭМПАСК (в): 1 — исходная кислота, 2 — мономер, 3 — ДЭМПАСК

Свойства сополимеров МА со стабилизирующими мономерами

Соотношение мономеров в исходной смеси, мол. %		Выход сополимера, %	С, %	Н, %	N, %	Состав сополимера, %		$\eta_{уд}$
МА	стабилизирующий мономер					МА	стабилизирующий компонент	
85	ЭМАК, 15	21,4	—	—	3,74	59,3	40,7	0,18
80	ЭМСК, 20	37,1	58,1	6,7	—	71,9	28,1	0,27
85	ЭМПАСК, 15	34,0	—	—	3,15	67,3	32,7	0,23

исчезает полоса при 1180 см^{-1} , соответствующая ароматической гидроксильной группе, которая наблюдается у моноэфира. Отмечается появление полос в области 1020, 1150, 1250 см^{-1} , характерных для валентных колебаний сложноэфирной группы. В области $1600-1720 \text{ см}^{-1}$ наблюдается наложение полос связей С-С бензольного ядра и непредельной группы, кроме того, отмечается суперпозиция полос в интервале $1520-1640$ для ЭМПАСК и $1720-1760 \text{ см}^{-1}$. Появление полос 1040 и 1920 см^{-1} связано со сложноэфирной группой и метиленовыми группами спиртового радикала.

Из УФ-спектров (рис. 2) видно, что мономеры имеют в своем составе хромофорные группы, способные к поглощению УФ-лучей и стабилизации. Так, ЭМАК имеет максимум поглощения в области 245 и 325 $\mu\text{м}$, для исходной кислоты установлены соответствующие максимумы 250 и 335 $\mu\text{м}$, таким образом, батохромный сдвиг свидетельствует о наличии сложноэфирной системы. Аналогичную картину представляют спектры ЭМСК (230, 290 $\mu\text{м}$) и СК (240, 300 $\mu\text{м}$). Общая картина спектров УФ-поглощения мономеров показала, что часть спектра, характерного для

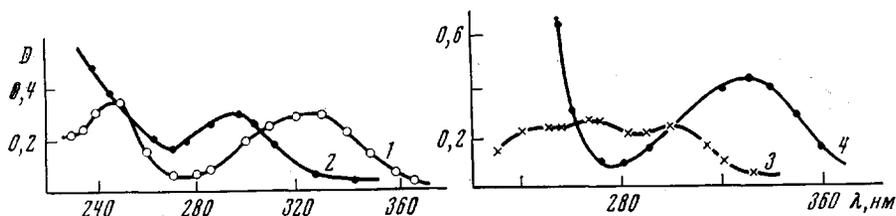


Рис. 2. УФ-спектры мономеров ЭМАК (1), ЭМСК (2), ЭМПАСК (3) и ДЭМПАСК (4)

фрагментов бензойной кислоты, в интервале 240–280 $\mu\text{м}$ претерпевает батохромный сдвиг в связи с образованием сложноэфирной группы, в то время как часть в области 280–370 $\mu\text{м}$ сохраняется без изменений. Таким образом ИК-, УФ-спектры поглощения и данные элементного анализа свидетельствуют об образовании новых сложноэфирных структур.

Сополимеризацию мономеров-стабилизаторов с МА проводили при соотношении указанных компонентов 1:2–1:3 в 30%-ном растворе в бензоле в присутствии 1% динитрила азоизомасляной кислоты (от суммы мономеров) при 60° . Время реакции варьировали от 0,5 до 8 час. в зависимости от достигаемой степени конверсии (10–40%), процесс заканчивали осаждением сополимеров в диэтиловом эфире, после двукратного переосаждения и высушивания на воздухе продукты анализировали на содержание активного компонента. Удельную вязкость 0,5%-ных растворов сополимеров определяли в смеси метилхлорид – метанол (9:1).

Из табл. 2 видно, что реакционная способность метакриловых эфиров существенно не отличается от аналогичных свойств мономеров акрилового ряда.

Полимерные стабилизаторы добавляли в раствор ТАЦ в хлористом метиле в количестве 1:4–1:8 по отношению к основному полимеру, чтобы содержание активного вещества составляло 5%. Из 5%-ных растворов ТАЦ отливали пленки толщиной 0,10–0,12 $\mu\text{м}$ и подвергали их облучению ртутно-кварцевой лампы ПРК-2 при 60° до и после экстракции метанолом и 100 час. водной обработки. Механические характеристики пленок ТАЦ снимали на динамометре типа Поляни и «ДП 5/3».

Результаты и их обсуждение

Как видно из табл. 3, введение в состав ТАЦ полимерного стабилизатора, содержащего такое же количество светостабилизирующего компонента, как и в случае добавления их в несвязанном виде, приводит к зна-

Таблица 3

Зависимость степени сохранения физико-механических свойств пленок ТАЦ от времени облучения до и после водных обработок
(% от исходной)

Стабилизатор, МА	Содержание, %	Свойства исходных пленок			Длительность облучения, часы									
		Р, кГ/см ²	ε*, %	n**	20			40			70			
					Р	ε	n	Р	ε	n	Р	ε	n	
Без стабилизатора	—	670	5,6	72	$\frac{60}{0}$	$\frac{60}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$
Сополимер ЭМАК — МА	15	740	8,2	33	$\frac{100}{98}$	$\frac{100}{98}$	$\frac{100}{100}$	$\frac{90}{90}$	$\frac{86}{84}$	$\frac{80}{78}$	$\frac{85}{85}$	$\frac{82}{80}$	$\frac{60}{60}$	
Сополимер ЭМСК — МА	18	800	6,0	60	$\frac{96}{96}$	$\frac{96}{94}$	$\frac{60}{60}$	$\frac{90}{90}$	$\frac{93}{90}$	$\frac{46}{40}$	$\frac{84}{82}$	$\frac{86}{82}$	$\frac{33}{30}$	
Сополимер ЭМПАК — МА	14	710	8,9	60	$\frac{98}{98}$	$\frac{96}{96}$	$\frac{60}{60}$	$\frac{90}{85}$	$\frac{80}{80}$	$\frac{55}{50}$	$\frac{80}{80}$	$\frac{66}{60}$	$\frac{40}{35}$	
АК***	5	680	7,4	80	$\frac{100}{0}$	$\frac{100}{0}$	$\frac{100}{0}$	$\frac{100}{0}$	$\frac{97}{0}$	$\frac{87}{0}$	$\frac{91}{0}$	$\frac{83}{0}$	$\frac{71}{0}$	
СК***	5	650	7,2	54	$\frac{92}{0}$	$\frac{83}{0}$	$\frac{24}{0}$	$\frac{61}{0}$	$\frac{66}{0}$	$\frac{18}{0}$	$\frac{50}{0}$	$\frac{56}{0}$	$\frac{10}{0}$	
ПАСК***	5	670	6,0	72	$\frac{98}{0}$	$\frac{86}{0}$	$\frac{16}{0}$	$\frac{77}{0}$	$\frac{66}{0}$	$\frac{10}{0}$	$\frac{50}{0}$	$\frac{38}{0}$	$\frac{0}{0}$	

* ε — удлинение. ** n — число двойных изгибов. *** АК, СК, ПАСК — контрольные стабилизаторы.
Примечание. В знаменателе — процент от исходных характеристик, после водных обработок.

чительной стабилизации полимерного материала. Наиболее эффективным полимерным стабилизатором является сополимер, содержащий в своем составе звенья со свободными ароматическими аминогруппами.

Основные физико-механические свойства пленок ТАЦ, содержащих полимерные стабилизаторы и подвергнутых обработке растворителями, меняются незначительно по сравнению с таковыми же необработанными. Преимущество полимерных стабилизаторов отражается при обработке полимера растворителями и водой, когда низкомолекулярные добавки СК, АК и ПАСК выводятся и ТАЦ практически не отличается от нестабилизированного.

Таким образом, модификация ТАЦ путем введения полимерных стабилизаторов приводит к устойчивой светостабилизации, причем введенные добавки не вымываются при формовании пленок и волокон.

Институт химии
АН УзбССР

Поступила в редакцию
19 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Ю. Патацкене, Диссертация, 1970.
2. Р. И. Вильчева, Диссертация, 1958.
3. Е. Д. Каверзнева, С. А. Кисть, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 604.
4. А. П. Паулаускас, Н. Ю. Патацкене, Text. Industr., 2, 748, 1968.
5. А. П. Паулаускас, Р. Д. Лепарскиге, Ж. прикл. химии, 41, 2329, 1968.
6. В. М. Кочина, Н. А. Глазунова, И. П. Маслова, Сб. Синтез и исследование эффективности химикатов – добавок для полимерных материалов, вып. 2, Тамбов, 1969, стр. 198.
7. Р. Халмирзаева, Б. И. Айходжаев, Е. И. Беренштейн, Узб. химич. ж., 1969, № 5, 65.
8. J. Fertig, A. I. Goldberg, M. Scoutchi, J. Appl. Polymer Sci., 9, 903, 1965; 10, 663, 1966.
9. I. Lukáč, P. Hrdlovič, Z. Maňásek, D. Bellus, Conference on Chemical Transformation of Polymers, Bratislava, 1968, p. 63.
10. J. Luston, J. Gunis, Z. Maňásek, International Conference on Chemical Transformation of Polymers, Bratislava, 1971, p. 76.
11. Франц. пат. 1183245, 1957.
12. Пат. ФРГ 1164076, 1962.