

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

№ 12

1975

УДК 541(64+14):547.458.82

ФОТОПРЕВРАЩЕНИЕ ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ВЛИЯНИЕ
СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК

*В. И. Гольденберг, Е. В. Быстрицкая, В. И. Юстл,
О. А. Ин, В. Я. Шляпинтох, И. Я. Калонтаров*

Исследовано фотопревращение пленок триацетата и диацетата целлюлозы в атмосфере воздуха и в вакууме под действием света лампы ДРШ-1000 или монохроматического света 254 нм (лампа БУВ-30 П). Определены значения квантовых выходов разрушения ацетильных групп ($1.5 \cdot 10^{-2}$), простых эфирных групп ($1 \cdot 10^{-2}$) и накопления уксусной кислоты ($7 \cdot 10^{-3}$ — $8 \cdot 10^{-3}$). Оценены квантовые выходы накопления карбонильных ($2 \cdot 10^{-3}$ — $6 \cdot 10^{-3}$) и гидроксильных групп ($5 \cdot 10^{-3}$). Показано, что светостойкость полимеров повышают антиоксиданты при концентрациях порядка 0,01% и УФ-абсорбера при концентрациях порядка 1%, очевидно, действующие по разным механизмам. Защитный эффект УФ-абсорбера существенно превышает их экранирующее действие.

Под действием света происходит старение триацетата целлюлозы (ТАЦ) — изменение физико-механических и эксплуатационных характеристик [1—5]. По светостойкости триацетатное волокно уступает лавсановому, вискозному и ацетатному, но превосходит капроновое [5].

Данная работа посвящена исследованию стабилизации. В работе исследовано изменение люминесценции, характеристической вязкости, УФ- и ИК-спектров поглощения пленок ТАЦ, а также накопление уксусной кислоты при облучении УФ-светом и влияние стабилизирующих добавок.

В опытах использовали ТАЦ (текстильную нить), изготовленную гетерогенным методом на Каунасском заводе искусственного волокна, со степенью ацетилирования 98,6%. Для отдельных опытов использовали диацетат целлюлозы (ДАЦ), полученный во Владимирском научно-исследовательском институте синтетических смол со степенью ацетилирования 85,6%. Большая часть опытов проведена с образцами, из которых удалены люминесцирующие примеси путем трехкратной экстракции этанолом в течение 2 час. при комнатной температуре. Пленки толщиной 3—30 мкм готовили методом нанесения на стекло раствора полимера в метиленхлориде и испарения растворителя. Более тонкие пленки (1—2 мкм) получали на подложке (NaCl) путем вытягивания пластинок NaCl из раствора полимера в метиленхлориде. Применяемые добавки в нужной концентрации вводили в раствор полимера перед приготовлением пленки. УФ-спектры поглощения снимали с помощью спектрофотометра «Спекорд», ИК-спектры — с помощью спектрофотометра ИКС-22. Для измерений люминесценции использовали спектрофлуориметр ЛКИП, вязкость растворов полимеров в хлороформе измеряли с помощью вискозиметра Оствальда — Уббелода.

Облучение полимерных пленок проводили лампой БУВ-30 П, 80% излучения которой приходится на линию 253,7 нм, остающиеся 20% — в основном на линию 438 нм, находящуюся вне области поглощения полимеров. Поэтому можно считать, что облучение проводили монохроматическим светом 253,7 нм. Установка для облучения описана в работе [6]. В ряде опытов облучение проводили лампой ДРШ-1000 через хлорный светофильтр, срезающий свет 280—400 нм, не поглощаемый полимерами. Количество поглощаемого света при облучении лампой ДРШ-1000 находили по разности, сравнивая интенсивности света, падающего на ферриоксалатный антионометр [7] непосредственно и после прохождения через пленку. Для определения числа ацетильных групп проводили гидролиз ТАЦ в смеси ацетона и водного раствора гидрооксида натрия, а затем титрованием определяли количество щелочи, израсходованной на гидролиз [8]. Число ацетильных групп, не разрушенных при облуче-

ния полимера, определяли аналогично, только перед гидролизом определяли накапливавшуюся при облучении свободную уксусную кислоту. С этой целью, а также для измерения кинетики накопления кислоты пленки полимеров сразу же после облучения помещали в воду и через 12–14 час. титровали экстрагированную кислоту щелочью (0,01–0,005 н. NaOH) по фенолфталеину.

Разрушение эфирных групп. Молекула ТАЦ содержит сложноэфирные (ацетильные) группы и простые эфирные. Ацетильные группы поглощают в УФ-области (максимум поглощения 210 нм). В этой же области поглощают низкомолекулярные сложные эфиры [7] и полимеры, содержащие сложноэфирные группы. Эфирные группы ТАЦ имеют характерные полосы поглощения в ИК-области. Простые эфирные группы целлюлозы и ее производных имеют полосу поглощения между 1100 и 1000 см^{-1} (максимум полосы ТАЦ – 1040 см^{-1}); ацетильные группы ТАЦ при 1370 и 1230 см^{-1} [8]. На рис. 1, *a* приведен ИК-спектр поглощения пленки ТАЦ. Из рис. 1, *b* видно, что при облучении УФ-светом оптические плотности в полосах поглощения 1230 и 1040 см^{-1} значительно уменьшаются. Оптические плотности измеряли методом базисной линии. Способ ее построения показан на рис. 1, *a*. Из рис. 1, *c* видно, что кинетические кривые изменения оптических плотностей поглощения в полосах 1230 и 1040 см^{-1} спрямляются в полулогарифмических координатах, т. е. процесс идет по закону первого порядка. Значение квантового выхода разрушения ацетильных групп $\Phi_a = 1,5 \cdot 10^{-2}$. Для определения Φ_a пленки ТАЦ в инертной атмосфере облучали фильтрованным светом лампы ДРШ-1000. При этом количество разрушенных ацетильных групп определяли путем химического анализа. Интенсивность света, поглощаемого пленкой с толщиной 30 $\mu\text{м}$, составляла $8,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$. Опыты по фоторазрушению сложноэфирных групп в присутствии и в отсутствие кислорода показали, что различие в скоростях невелико, хотя кислород несколько ускоряет превращение. Качественно аналогичные данные были получены прежде в работе [1].

По данным рис. 1, *c* относительные скорости процессов разрушения сложноэфирных групп и простых эфирных групп одинаковы. Однако концентрация простых эфирных групп в 1,5 раза ниже. Следовательно, квантовый выход разрушения простых эфирных групп $\Phi_s = 1 \cdot 10^{-2}$.

Разрушение простых эфирных групп, очевидно, должно быть связано с разрывом либо пиранозных циклов, либо макромолекул по месту гликозидных связей. Поэтому можно считать, что квантовый выход разрывов основной цепи $\Phi_p \leq \Phi_s$. По данным работы [9], $\Phi_p = 2,5 \cdot 10^{-3}$, т. е. действительно меньше, чем Φ_s . Значение Φ_p , по-видимому, несколько выше, чем $2,5 \cdot 10^{-3}$, так как в работе [9], определяя квантовый выход для порошка, не вводили поправку на изменение ММР в результате изменения интенсивности по толщине частиц порошка.

Накопление карбонильных соединений. Используя полученное значение Φ_a , можно по литературным данным о соотношении скоростей разрушения ацетильных групп и накопления карбонильных соединений оценить квантовый выход накопления карбонильных Φ_k . Так, по данным работы [1], после 5 час. облучения пленки ТАЦ толщиной 50 $\mu\text{м}$ лампой ПРК-2 количество разрушенных ацетильных групп в 2,5 раза больше, чем образовавшихся карбонильных, откуда $\Phi_k = 6 \cdot 10^{-3}$. При облучении волокон ТАЦ солнечным светом накопление карбонильных групп идет в 4 раза медленнее, чем разрушение ацетильных [5], что соответствует $\Phi_k = 4 \cdot 10^{-3}$. При облучении волокон ацетата целлюлозы со степенью ацетилирования 72% светом ртутной лампы среднего давления количество разрушенных ацетильных групп в 8 раз больше, чем образовавшихся альдегидных [4]. Отсюда значение квантового выхода накопления альдегидных групп $\Phi_k = 2 \cdot 10^{-3}$.

Накопление гидроксильных групп. Наряду с разрушением ацетильных групп при облучении ТАЦ наблюдается накопление гидроксильных групп, о чем свидетельствует увеличение оптической плотности в области 3450 см^{-1} .

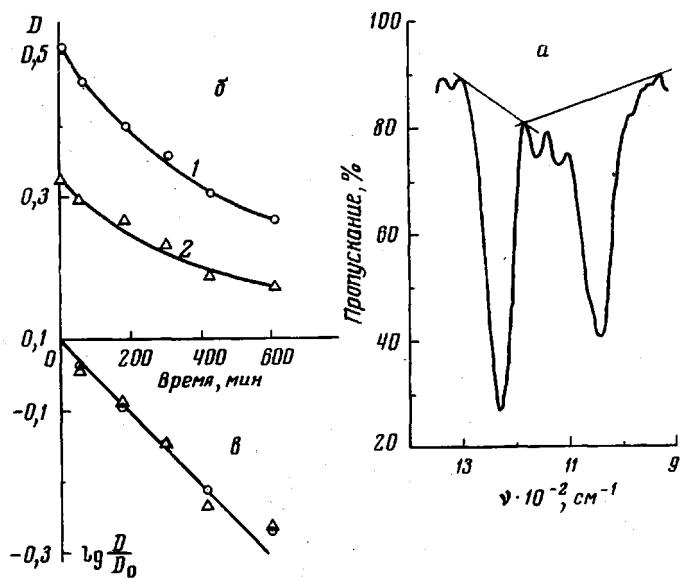


Рис. 1. а — ИК-спектр пленки ТАЦ толщиной 1,2 мкм; б — кинетика изменения оптических плотностей в полосах поглощения эфирных групп ТАЦ при облучении светом лампы ДРШ-1000 через хлорный фильтр; в — полулогарифмические анаморфозы кривых 1 и 2

1 — ацетильные (1230 см^{-1}), 2 — простые эфирные группы (1040 см^{-1})

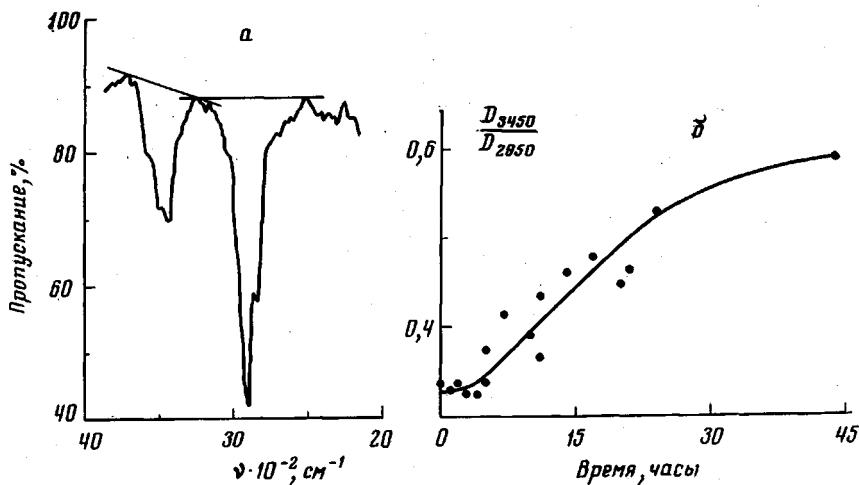


Рис. 2. а — ИК-спектр исходной пленки ТАЦ; б — кинетика изменения оптической плотности в полосе 3450 см^{-1} при облучении пленки ТАЦ светом $253,7 \text{ нм}$ (толщина пленки 15 мкм)

в ИК-спектрах поглощения облученной пленки (рис. 2, а). На рис. 2, б приведена кинетика этого процесса. Из рисунка видно, что за 40 час. облучения лампой БУВ оптическая плотность увеличилась в 1,8 раза *. При степени ацетилирования 98,6 % число непрореагировавших гидроксильных групп в исходном образце — $1,05 \cdot 10^{17}$ (в образце площадью 1 см^2 и толщиной 10 мкм). Считая, что изменение оптической плотности полосы 3450 см^{-1} пропорционально изменению концентрации гидроксильных

* Измерения проводили относительно полосы 2950 см^{-1} , не изменяющейся под действием света.

групп, находим, что прирост гидроксильных групп за 20 час. на линейном участке кинетической кривой составляет $0,65 \cdot 10^{17}$. По этим данным квантовый выход накопления гидроксильных групп равен $5 \cdot 10^{-3}$.

Накопление уксусной кислоты. Известно, что под действием света в пленках и в волокнах ТАЦ и ДАЦ происходит образование свободной уксусной кислоты. Для ТАЦ под действием света лампы ДРШ-1000 накопление уксусной кислоты происходит приблизительно вдвое медленнее,

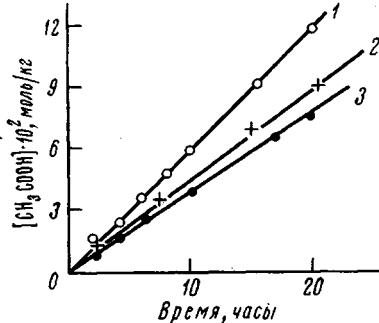


Рис. 3

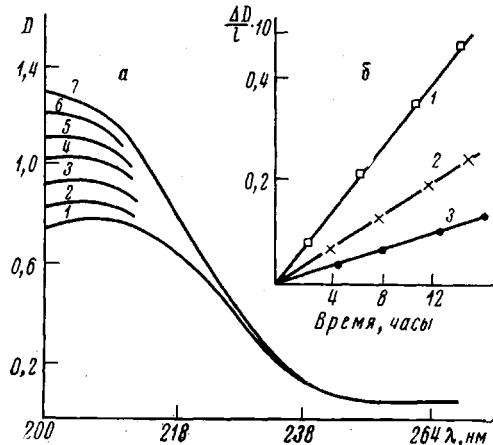


Рис. 5

Рис. 3. Кинетические кривые накопления уксусной кислоты при облучении пленок ТАЦ (1, 2) и ДАЦ (3) светом 253,7 нм на воздухе (1, 3) и в вакууме (2)

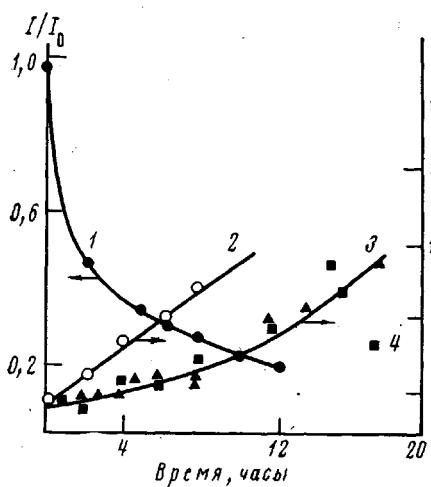


Рис. 4

Рис. 4. Кинетика изменения интенсивности люминесценции ($\lambda=330$ нм) (1) и характеристической вязкости очищенного (2) и исходного полимера (3) при облучении пленок ТАЦ светом 253,7 нм. Длина волны возбуждения 280 нм. Очищенный полимер с добавкой 0,05% ($2,3 \cdot 10^{-3}$ моль/кг) ионола (4)

Рис. 5. а — Изменение спектров поглощения пленки ТАЦ при облучении светом 253,7 нм в течение 0 (1), 3 (2), 6 (3), 9 (4), 12 (5), 18 (6) и 21 час. (7); б — кинетика изменения оптической плотности на длине волны 200 нм при облучении пленки толщиной 9 мкм светом 253,7 нм интенсивностью 100 (1), 50 (2) и 25% (3)

чем разрушение ацетильных групп, откуда для квантового выхода накопления уксусной кислоты получается значение $(7-8) \cdot 10^{-3}$. Как показывает рис. 3, на воздухе уксусная кислота образуется быстрее, чем в вакууме, но различие в скоростях невелико. Из того же рисунка видно, что скорость образования уксусной кислоты в ДАЦ в 1,7 раза ниже, чем в ТАЦ, хотя различие в содержании хромофорных ацетильных групп значительно меньше этой величины.

Флуоресценция ТАЦ. Заводские образцы ТАЦ обладают флуоресценцией с максимумом 330 нм. Спектр флуоресценции по форме и положению максимума близок к спектрам флуоресценции фенолов. При облучении пленок светом 253,7 нм интенсивность флуоресценции постепенно падает и уменьшается в несколько раз за 10—12 час. (рис. 4, кривая 1).

Изменение характеристической вязкости. Известно, что облучение ТАЦ вызывает падение характеристической вязкости [1, 3, 4, 10]. Из рис. 4 видно, что вязкость очищенного полимера изменяется значительно быстрее. Сопоставление кривых 1 и 3 позволяет предположить, что торможение процесса фотодеструкции ТАЦ связано с люминесцирующей примесью. Поскольку по спектру флуоресценции можно было предположить, что стабилизирующая примесь представляет собой фенол, было исследовано влияние

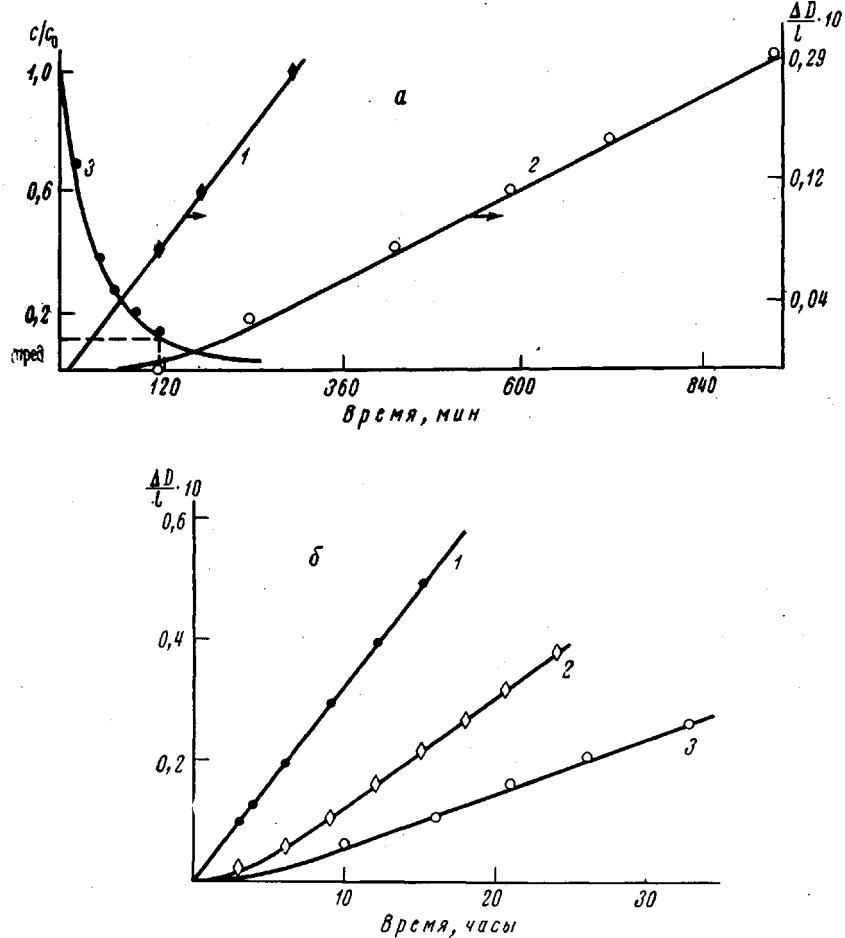


Рис. 6. Кинетика изменения D_{200} при облучении светом 253,7 нм
а: 1 — полимер без добавки, 2 — с добавкой 0,03% ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/кг) ДТБФФ; 3 — кинетика изменения концентрации ДТБФФ; б: 1 — полимер без добавки, 2 — с добавкой 0,05% ($2,3 \cdot 10^{-3}$ моль/кг) ионола, 3 — с добавкой 0,1% ионола

различных фенолов на скорость фотодеструкции пленок ТАЦ. Это исследование показало, что фенолы действительно замедляют фотодеструкцию. Рис. 4 демонстрирует влияние добавки одного из фенолов (ионол) к очищенному полимеру на кинетику изменения характеристической вязкости. Как видно из рис. 4, действие люминесцирующей примеси удается смоделировать добавкой $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ моль/кг ионола.

Известно, что еще один антиоксидант (фенил- α -нафтиламин) тормозит фотодеструкцию ТАЦ [9].

Изменения спектров поглощения ТАЦ. В ходе облучения ТАЦ значительно увеличивается поглощение полимера в УФ-области (рис. 5, а). Хотя сам факт изменения спектра поглощения достаточно хорошо известен, продукты, ответственные за наблюдаемые изменения, пока не идентифициро-

ваны. По данным рис. 5 скорость изменения оптической плотности на длине волны 200 нм пропорциональна интенсивности света.

Из кинетических кривых изменения D_{200} , представленных на рис. 6, видно, что в присутствии фенолов появляется период индукции, после которого скорость изменения оптической плотности растет, но остается меньше, чем для пленки без добавок. Величина периода индукции зависит от концентрации фенола.

Действие фенолов на изменение УФ-спектров поглощения облученных пленок ТАЦ (рис. 6) качественно аналогично их действию на изменение характеристической вязкости (рис. 4). На основе этой корреляции можно по данным об измениении спектров поглощения судить о процессе фотодеструкции ТАЦ.

Фенол в пленке ТАЦ при облучении расходуется [11]. Если принять, что изменение интенсивности флуоресценции связано с его расходованием, то из люминесцентных измерений можно построить кинетическую кривую расходования фенола. Подобная кривая, приведенная на рис. 6, а, показывает, что в условиях опыта концентрация 2,6-ди-трет.бутил-*n*-фенилфенола (ДТБФФ) за 2 часа убывает в ~10 раз. Этому же времени соответствует и период индукции (рис. 6, а, кривая 2). Отсюда видно, что предельная концентрация, при которой фенол еще влияет на скорость изменения D_{200} , составляет ~1·10⁻⁴ моль/кг.

Эффект стабилизации фенолами, скорее всего, связан с их ингибиторющим действием. Подтверждение мы видим в том, что ТАЦ и ДАЦ защищают от действия света и другие антиоксиданты, например фенил- α -нафтиламин [9] и производные шиффовых оснований [12].

Влияние антиоксидантов на накопление уксусной кислоты. При определении скорости, основанной на изменении D_{200} полимера, должно выполняться условие $\Delta D_{200} \gg \Delta D_{200, \text{д}}$, где $\Delta D_{200, \text{д}}$ — изменение D , связанное с фотопревращением добавки. Это условие ограничивает возможность повышения концентраций добавок. С целью определения влияния фенолов в более широком диапазоне концентрации мы стали измерять скорость по накоплению уксусной кислоты, приняв за характеристику фотопревращения отношение скоростей накопления уксусной кислоты в отсутствие w_0 и в присутствии w добавок. Поглощение света добавкой характеризовали значением коэффициента экра-

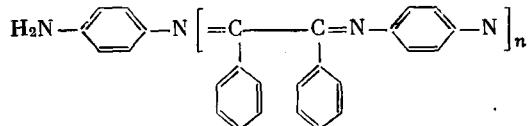
Рис. 7. Зависимость скорости накопления уксусной кислоты от концентрации добавок: ионол (1), Р-32 (2)

нтраций мы стали измерять, приняв за характеристику фотопревращения отношение скоростей накопления уксусной кислоты в отсутствие w_0 и в присутствии w добавок. Поглощение света добавкой характеризовали значением коэффициента экра-

$$i_\phi = \frac{D_\pi + D_{\text{ст}}}{D_\pi} \frac{1 - 10^{-D_\pi}}{1 - 10^{-(D_\pi + D_{\text{ст}})}},$$

где D_π и $D_{\text{ст}}$ — оптические плотности полимера и светостабилизатора на длине волны действующего света (253,7 нм). Коэффициент i_ϕ показывает, во сколько раз полимер поглощает меньше света в присутствии добавки.

Из рис. 7 видно, что ионол в области малых концентраций замедляет, а в области больших ускоряет фотопревращение. Аналогично действуют ДТБФФ и шиффово основание Р-32



Действие некоторых УФ-абсорбиров. Исследовали влияние УФ-абсорбиров — тинутина П и 2-окси-4-метоксибензофенона, не являющихся ингибиторами радикальных процессов [13], на скорость накопления уксусной кислоты. В измеряемые значения скорости вводили поправки на экранирование. Поскольку скорость накопления уксусной кислоты пропорциональна интенсивности падающего света ($w_0/w \cdot i_\phi$) = 1, если добавка действует только по механизму экранирования, ($w_0/w \cdot i_\phi$) < 1 при фотосенсибилизации, ($w_0/w \cdot i_\phi$) > 1, если есть какой-либо дополнительный механизм защиты (кроме экранирования). Результаты опытов представлены в таблице.

**Влияние добавок УФ-абсорбиров на скорость накопления
уксусной кислоты при облучении пленок ТАЦ
на воздухе светом 253,7 нм**

Добавка	$c \cdot 10^2$ мол./кг	i_ϕ	$\frac{w_0}{w}$	$w_0/w \cdot i_\phi$
Тинутина П	4,3	1,66	2,1	1,3
»	6,7	1,71	3,5	2,0
2-Окси-4-метокси- бензофенон	2,2	1,50	1,4	0,9
	4,4	1,61	2,1	1,3

Из таблицы следует, что при достаточно больших концентрациях светостабилизаторы снижают скорость фотопревращения ТАЦ сверх экранирования. В то же время ясно, что механизмы действия исследовавшихся антиоксидантов и УФ-абсорбиров различны. Это видно из того, что действующие концентрации УФ-абсорбиров существенно выше, чем действующая концентрация антиоксидантов. Возможно, что дополнительный защитный эффект от добавок УФ-абсорбиров обусловлен тушением возбужденных состояний сложноэфирных групп. В ПММА квантовый выход разрушения эфирных групп близок к единице, т. е. вся поглощенная энергия используется на реакцию. Отсутствие процессов рассеяния энергии, отсутствие эффектов тушения возбужденных состояний [6] означает, что время жизни возбужденных состояний очень мало. В ТАЦ квантовый выход разрушения сложноэфирных групп на два порядка ниже, чем в ПММА. В ТАЦ за время жизни возбужденного состояния успевают пройти процессы дезактивации. Поэтому можно предполагать, что время жизни возбужденного состояния ТАЦ выше, чем ПММА, и достаточно для того, чтобы процессы переноса энергии электронного возбуждения могли конкурировать с другими процессами дезактивации.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
6 I 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Дубяга, О. П. Козьмина, В. К. Беляков, Н. А. Зайчукова, Высокомолек. соед., **B10**, 465, 1968.
2. А. Д. Вирник, К. Махкамов, З. А. Роговин, Химич. волокна, 1963, № 1, 47.
3. С. К. Кудрина, Диссертация, 1966.
4. Е. Neiser, C. N. Chamberlin, J. Amer. Chem. Soc., **68**, 79, 1946.
5. А. П. Паулаускас, Диссертация, 1970.
6. В. И. Гольденберг, Э. Ф. Байнштейн, В. Я. Шляпинтох, Высокомолек. соед., **B14**, 1718, 1972.
7. Д. Калверт, Д. Питтс, Фотохимия, «Мир», 1968.
8. Дж. Хаслам, Г. А. Виллис, Идентификация и анализ полимеров, «Мир», 1971.
9. J. Jortner, J. Polymet Sci., **37**, 199, 1959.
10. P. Ausloos, R. E. Resbert, J. Phys. Chem., **67**, 163, 1963.
11. И. Н. Морозова, Л. В. Самсонова, В. И. Гольденберг, В. Я. Шляпинтох, Высокомолек. соед., **A16**, 1820, 1974.
12. К. М. Махкамов, О. А. Ин, И. Я. Колонтаров, Ю. Н. Поляков, Докл. АН ТаджССР, **16**, 37, 1973.
13. В. И. Гольденберг, В. Я. Шляпинтох, Л. М. Постников, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1483.