

УДК 541.64 : 547.458.82

**СТАБИЛИЗАЦИЯ ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ СОПОЛИМЕРАМИ
МЕТИЛАКРИЛАТА С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ
2-МЕРКАПТОБЕНЗИАЗОЛА И 1,2,3-БЕНЗТРИАЭОЛА**

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

Исследована светостабилизация триацетатцеллюлозных пленок с добавками 10% сополимеров метилакрилата (МА) с непредельными производными 2-меркаптобензтиазола и 1,2,3-бензтриазола. С помощью вискосимметрии, ИК- и УФ-спектроскопии установлено, что стабилизаторы наиболее эффективны в течение 3,5–6 час. облучения УФ-светом.

Химическая стабилизация триацетата целлюлозы (ТАЦ) путем образования ковалентных связей между полимером и добавкой или применением полимерных стабилизаторов позволяет уменьшить миграцию последних при формировании пленок, волокон и при различных обработках. Так, предложено применение в качестве светостабилизатора ТАЦ сополимеров ненасыщенных эфиров ароматических окси- и аминокислот с метилакрилатом (МА) [1]. Ранее было показано, что соединения 2-меркаптобензтиазола, введенные в целлюлозу и ее производные, оказывают свето- и термостабилизирующую действие [2].

Цель настоящей работы — синтез серо- и азотсодержащих полимерных стабилизаторов на основе метакриловых производных 2-меркаптобензтиазола и 1,2,3-бензтриазола и исследование светостабилизации ими триацетата целлюлозы.

β -(2-тиобензтиазол) этилметакрилат (ТБТЭМ) и β -(1,2,3-бензтиазол) этилметакрилат (БТЭМ) синтезировали и очищали по методике [3]. Метилакрилат (МА) использовали промытый от ингибиторов и свежеперегнанный с т. кип. 79°/722 тор, n_D^{20} 1,3970. В работе применяли ТАЦ, содержащий 61,3% связанной уксусной кислоты, $[\eta] = 1,29 \text{ дL/g}$ в смеси метиленхлорид:метанол (9 : 1, 25°).

Таблица 1

Свойства сополимеров МА с ТБТЭМ и БТЭМ

(Концентрация смеси мономеров в бензоле 30%, температура 75°, время 1 час, концентрация ДАК 1,5 вес.% от суммы мономеров)

Мольное соотношение МА:стабилизатор	Выход, %	Содержание *, %				Состав сополимера МА:стабили- затор, моли	$[\eta]$, дL/g (бензол, 25°)
		C	H	N	S		
85,50:14,50 (ТБТЭМ)	30,0	56,12 56,10	6,43 5,60	2,71 2,86	13,40 13,17	71,00:29,00	0,25
84,32:15,68 (БТЭМ)	27,8	55,25 55,60	7,30 6,75	5,07 4,92		88,10:11,90	0,32

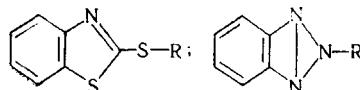
* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

Условия реакции сополимеризации и состав продуктов представлены в табл. 1. Сополимеры отделяли от нецрореагировавших мономеров двукратным переосаждением из бензольного раствора в петролейный эфир и высушивали в вакууме при 25°. Состав сополимеров определяли по данным элементного анализа и спектрофотометрически, где для ТБТЭМ $\varepsilon=12\,700 \text{ л./моль}\cdot\text{см}$ при $\lambda=280 \text{ нм}$, для БТЭМ $\varepsilon=4630 \text{ л./моль}\cdot\text{см}$ при $\lambda=275 \text{ нм}$.

Пленки ТАЦ с добавками 10 вес.% сополимеров готовили из 5%-ного раствора в метиленхлориде испарением его на стекле. Для физико-механических испытаний получали пленки толщиной 125–135 $\mu\text{м}$, для спектральных исследований 1–5 $\mu\text{м}$, измерение толщины пленок проводили на горизонтальном оптиметре ИКГ-1.

Пленки ТАЦ облучали УФ-светом ламп БУВ-30П ($\lambda=253,7 \text{ нм}$, интенсивность $0,57 \cdot 10^{15} \text{ квант}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}$ при 25°) и ПРК-2 (нефильтрованный свет при 60° на расстоянии 25 см). ИК-спектры сополимеров и ТАЦ в виде тонких пленок на пластинах из КВ снимали на приборе UR-20 в диапазоне 600–2000 см^{-1} ; УФ-спектры пленок или растворов полимеров в метиленхлориде регистрировали на спектрофотометре СФ-4А; физико-механические испытания пленок проводили на динамометре типа «Поляни» и ДП-5/3.

В ИК-спектрах сополимеров наблюдали следующие максимумы поглощения: 1722 см^{-1} (карбонильные группы сложных эфиров), 1485, 1460, 1430 см^{-1} (деформационные колебания C–H-связей в CH_3 - и CH_2 -группах); 1390, 1370, 1310 см^{-1} (то же в ацетатных группах ТАЦ); пики 1272, 1242, 1190–1150, 1080–1023 см^{-1} относятся к поглощению C–O-связей эфирных фрагментов; 997 и 762–732 см^{-1} – деформационные колебания углерод–водородных связей, соответствующих 1,2-дизамещенным ароматическим производным в фрагментах ТБТЭМ и БТЭМ; поглощение 710 см^{-1} относится к валентным колебаниям C–S-связи [4]. Из УФ-спектров мономеров и ТАЦ, стабилизованных сополимерами (рис. 1), видно, что максимумы поглощения, соответствующие электронным структурам ТБТЭМ и БТЭМ



где $R=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC(CH}_3\text{)=CH}_2$, при $\lambda=275, 280, 300 \text{ нм}$ и $\lambda=263, 275 \text{ нм}$ наблюдаются в пленках ТАЦ с добавками сополимеров.

При фотостарении ТАЦ реакции радикального типа протекают как за счет отрыва водородного атома от глюкозидного атома углерода, так и при эlimинировании ацетильных групп [5]. На воздухе механизм фотодеструкции осложняется образованием перекисных групп. Сополимеры метакриловых эфиров распадаются под действием света с разрушением сложноэфирных групп и путем фрагментации макромолекул [6]. Процессы фотолиза ТАЦ сопровождаются уменьшением ацетильного числа, наполнением карбоксильных и карбонильных групп [5]. Из табл. 2 видно,

Таблица 2

**Влияние времени облучения на изменение физико-механических свойств пленок ТАЦ
(УФ-облучение лампой ПРК-2)**

Весовое соотношение ТАЦ : стабилизатор в пленке	Свойства исходных пленок			Изменение физико-механических показателей (% от исходных) при длительности облучения, часы								
	$P^*, \text{ кГ/см}^2$	$\epsilon, \%$	число двойных изгибов n	20			40			70		
				P	ϵ	n	P	ϵ	n	P	ϵ	n
100 : 0	670	5,6	72	60	60	0	0	0	0	0	0	0
9 : 1 (сополимер МА + 5,71% ТБТЭМ)	790	18,1	43	100	90	50	95	78	32	87	26**	30
9 : 1 (сополимер МА + 2,67% БТЭМ)	710	9,5	48	96	90	40	96	88	30	90	70	30
										86**	47**	22**

* Прочность на разрыв.

** В знаменателе физико-механические характеристики после 100 час. водной обработки.

что с увеличением времени облучения физико-механические свойства пленок ТАЦ, стабилизированных сополимерами МА — ТБТЭМ и МА — БТЭМ, понижаются значительно медленнее, чем у немодифицированного образца ТАЦ. Полимерные стабилизаторы не мигрируют из ТАЦ при водной обработке и позволяют сохранить до 90—70% основных физико-механических свойств после 70 час. облучения пленок УФ-светом. Ранее нами было пока-

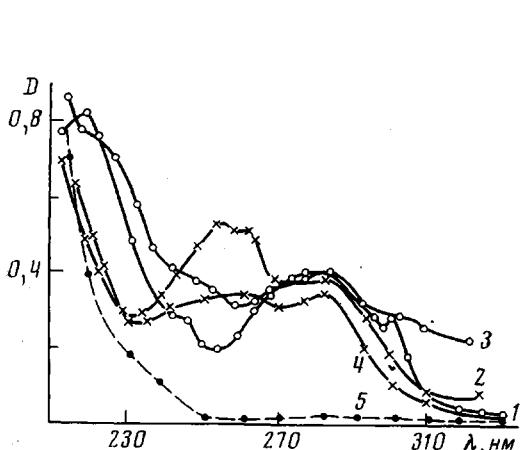


Рис. 1

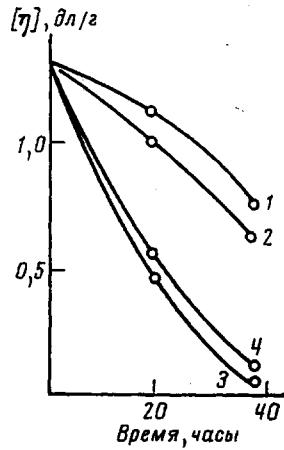


Рис. 2

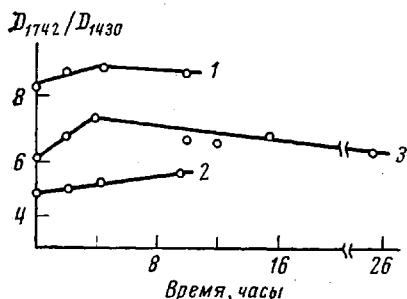


Рис. 3

Рис. 1. УФ-спектры:
1 — ТБТЭМ в спирте (0,009 г/л), 2 —
БТЭМ в спирте (0,016 г/л), 3 — ТАЦ +
+ 10% МА — ТБТЭМ, 4 — ТАЦ + 10%
МА — БТЭМ, 5 — пленки ТАЦ толщи-
ной 1—3 мкм

Рис. 2. Зависимость $[\eta]$ пленок ТАЦ
от времени облучения:
1 — ТАЦ + 10% МА — ТБТЭМ, 2 — ТАЦ +
+ 10% МА — БТЭМ, 3 — ТАЦ + 10%
ПМА, 4 — ТАЦ

Рис. 3. Зависимость D_{1742}/D_{1430} пле-
нок ТАЦ от времени облучения:
1 — ТАЦ + 10% МА — ТБТЭМ,
2 — ТАЦ + 10% МА — БТЭМ, 3 — ТАЦ

зано, что в аналогичных условиях низкомолекулярные добавки полностью выводятся из ТАЦ [1]. Эти данные находятся в соответствии с зависимостью характеристической вязкости образцов ТАЦ от длительности облучения (рис. 2). Следует отметить, что смесь ТАЦ и 10% ПМА, облученная в качестве контрольной, обладает меньшей светостойкостью, чем ТАЦ.

Скорость фотостарения ТАЦ оценивали по относительному изменению оптической плотности полос поглощения 1742 и 1430 см^{-1} в ИК-спектрах при облучении тонких пленок УФ-светом с $\lambda=253,7 \text{ нм}$ на воздухе при комнатной температуре. Расчет проводили по методу базисных линий [6]. Из полученных данных (табл. 3) видно, что относительная скорость увеличения концентрации карбонильных и карбоксильных групп у исходного ТАЦ выше, чем у стабилизированных.

Расчет коэффициентов экранирования проводили по упрощенной формуле, без учета оптической плотности ТАЦ при $\lambda=253,7 \text{ нм}$ [6]

$$i_\Phi = \frac{2,3D_{\text{ст}}}{1 - 10^{-D_{\text{ст}}}}$$

Для ТАЦ + 10% сополимера МА — ТБТЭМ $i_\Phi=1,44$ при $D_{\text{ст}}=0,340$ и толщине пленки 1 мкм; для ТАЦ + 10% сополимера МА — БТЭМ $i_\Phi=1,27$ при $D_{\text{ст}}=0,204$. Поскольку концентрация чистого стабилизатора достаточно ве-

лика (ТБТЭМ — 5,71, БТЭМ — 2,67 вес. %), можно предположить, что фотозащита ТАЦ осуществляется за счет экранирования. Отклонение $w_0/w_{i\phi}$ от единицы, на наш взгляд, обусловлено накоплением продуктов фотолиза в пленке ТАЦ. Кроме того, замедление фотоокислительной деструкции ТАЦ связано с ингибирующим действием сульфидных фрагментов стабилизатора на образование гидроперекисных групп.

Т а б л и ц а 3

Зависимость скорости накопления карбоксильных и карбонильных групп от состава пленок ТАЦ*

Соотношение ТАЦ:стабилизатор	$\left(\frac{D_{1742}}{D_{1430}}\right)_0$	A^{**}	$w = \frac{A}{D_0} \cdot 10^2$
100:0	5,939	0,32	5,38
9:1 (сополимер МА — ТБТЭМ)	8,150	0,20	2,45
9:1 (сополимер МА — БТЭМ)	4,855	0,07	1,43

* Пик 1722 см⁻¹ перекрывается пиком 1742 см⁻¹ в пленке ТАЦ; поглощение при 1430 см⁻¹ —CH₂-группа при C₆ пиранозного ядра.

** $A = \frac{\Delta(D_{1742}/D_{1430})}{\tau^{**}}$, час⁻¹ (τ — время облучения).

Из рис. 3 видно, что увеличение содержания карбоксильных и карбонильных групп в пленках ТАЦ наблюдается до 4—5 час. облучения, затем отмечается понижение концентрации указанных групп. Эти изменения коррелируют с данными, полученными ранее, когда по ИК-спектрам наблюдалось увеличение ацетильного числа и содержания карбонильных продуктов при облучении ТАЦ на начальной стадии [5]. При увеличении глубины фотоокисления ТАЦ из конкурирующих реакций окисления и деэтерификации, преобладающим становится процесс отщепления фрагментов ацетильных групп у ТАЦ и сложноэфирных — у стабилизирующих добавок. В табл. 4 представлены данные расхода полимерных стабилизаторов

Т а б л и ц а 4

Зависимость содержания ТБТЭМ и БТЭМ в пленках ТАЦ от времени облучения

Время облуче- ния, часы	ТАЦ+10% МА — ТБТЭМ ($\lambda=280$ нм)		ТАЦ+10% МА — БТЭМ ($\lambda=275$ нм)	
	D	ТБТЭМ, вес. %	D	БТЭМ, вес. %
0	0,428	5,71	0,225	2,67
0,25	0,424	5,66	0,215	2,55
1,0	0,410	5,47	0,192	2,28
3,5	0,367	4,90	0,168	2,00
6,0	0,325	4,34	0,167	1,98
10,25	0,297	3,96		

торов в зависимости от времени облучения, рассчитанные по изменению оптической плотности поглощения пленок. Наиболее быстрый расход стабилизирующих компонентов наблюдается при времени облучения до 3,5—6 час., затем он замедляется.

Скорость расхода стабилизаторов на начальной стадии фотодеструкции ТАЦ составляет для ТБТЭМ $0,86 \cdot 10^{-2}$ моль/кг·час, БТЭМ — $1,25 \cdot 10^{-2}$ моль/кг·час. Как видно из приведенных данных, уменьшение концентрации стабилизаторов в процессе облучения совпадает с изменениями, происходящими в ИК-спектрах пленок ТАЦ.

Следует отметить, что при длительном (>10 час.) облучении ТАЦ с сополимером МА — ТБТЭМ наряду с падением оптической плотности в области 260—300 нм наблюдается увеличение поглощения при $\lambda=325$ нм. Это обусловлено образованием среди продуктов фотолиза ТБТЭМ 2-меркаптобензтиазола, который в полимерном «растворе» находится в тионной форме [7].

Институт химии АН УзССР

Поступила в редакцию
27 V 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *M. A. Аскаров, Р. Халмирзаева, Е. И. Беренштейн, Б. И. Айходжаев, А. С. Банк*, Высокомолек. соед., *A16*, 1642, 1974.
2. *Г. Л. Григорян, М. М. Тулганов, Т. Г. Гафуров*, Высокомолек. соед., *B12*, 200, 1970; Докл. АН УзССР, 1972, № 5, 36.
3. *А. С. Банк, Э. Н. Шакирова, Б. Д. Сайдов*, Сб. Синтез новых мономеров, «ФАН», Ташкент, 1973, стр. 118.
4. *Р. Г. Жбанков*, ИК-спектроскопия целлюлозы и ее производных, «Наука и техника», Минск, 1964.
5. *А. П. Паулаускас, Р. Д. Лепарските, С. А. Григалюнене*, Ж. прикл. химии, *41*, 2329, 1968.
6. *В. И. Гольденберг, Э. Ф. Вайнштейн, В. Я. Шляпинтох*, Высокомолек. соед., *A14*, 1718, 1972.
7. *Г. Ф. Большаков, В. С. Ватаго, Ф. Б. Агрест*, Ультрафиолетовые спектры гетероорганических соединений, «Химия», 1969.