

УДК 541.64:547.458.82

**О ДЕСТРУКЦИИ И СТАБИЛИЗАЦИИ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
И НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ
ФТОРИСТОГО ВИНИЛА**

Усманов Х. У.

Обзор

Исследование стабилизации ацетатных волокон и пленок 2-меркапто-бензоатиазолом, тиомочевиной, тиосемикарбазидом, госсиполом и его производными, гексаметилендиизоцианатом, некоторыми метилольными соединениями и т. д. Показано, что стабилизация приводит к сохранению механической прочности после УФ-облучения. В ряде случаев после введения стабилизатора наблюдается частичное увеличение прочности, что, возможно, обусловлено образованием поперечных связей между цепями ацетилцеллюлозы за счет молекул стабилизаторов. Изучена термическая деструкция различных образцов фторополимеров ПВХ и СКФ-26, привитых сополимеров винилфторида и винилиденфторида с ПВХ и ПВА. На основе полученных данных намечены основные пути стабилизации указанных полимеров.

Целлюлоза и ее производные, в частности широко применяющиеся ацетаты целлюлозы, являются одним из основных видов сырья для производства химических волокон, пленок, пластмасс и т. п. Однако наряду с многочисленными и важными положительными свойствами изделия из целлюлозы имеют ряд недостатков, наиболее существенные из которых — невысокая устойчивость к воздействию тепла и УФ-лучей, горючность, низкая устойчивость к истиранию, повышенная электризуемость, что ухудшает эксплуатацию этих изделий и переработку волокон в текстильной и трикотажной промышленности. Задача стабилизации и модификации целлюлозы и ацетатов целлюлозы с целью их защиты от разрушительного действия света, тепла и микроорганизмов весьма актуальна и этой проблеме посвящено большое количество работ советских и зарубежных исследователей [1—4].

Один из простых и надежных путей стабилизации ацетатов целлюлозы — введение различных добавок в прядильные растворы. При этом необходимым условием введения добавок, например светостабилизаторов, является их хорошая растворимость в растворителях ацетатов — в ацетоне или метиленхлориде, а также совместимость их с ацетилцеллюлозой. Светостабилизатор не должен ухудшать механических свойств волокон, вымываться и выпотевать в процессе эксплуатации. Для повышения светостабилизации ацетатных волокон и пленок использовали некоторые относительно доступные соединения, такие, как 2-меркаптобензоатиазол (2-МБТ) [5], тиомочевина, тиосемикарбазид [6] и полифенольное соединение — госсипол и его производные [7, 8]. В некоторых случаях для связывания стабилизатора с ацетатами целлюлозы в качестве сшивющего реагента использовали диизоцианаты. Во всех случаях совместимость с ацетилцеллюлозой была хорошей. Волокна формировали мокрым способом.

Таблица 1

Влияние добавок тиосемикарбазида на механические и эксплуатационные свойства диацетатных пленок *

тиосемикарбазид, %	До облучения			После облучения, часы								
	$P, \text{кГ/см}^2$	$\epsilon, \%$	n, циклы	10			20			30		
				$P, \text{кГ/см}^2$	$\epsilon, \%$	n, циклы	$P, \text{кГ/см}^2$	$\epsilon, \%$	n, циклы	$P, \text{кГ/см}^2$	$\epsilon, \%$	n, циклы
0	720	16,0	143	294	1,9	4,0	0	0	0	0	0	0
0,5	727	12,1	122	725	12,0	41	720	9,9	35	713	9,6	30
1,0	724	12,3	111	696	9,5	38	694	8,9	24	690	8,1	15
2,0	725	11,6	108	698	9,3	40	684	8,7	39	660	8,0	24
3,0	721	11,5	106	709	9,8	82	688	10,0	64	677	9,5	51
4,0	698	12,0	109	695	12,4	65	635	10,3	51	635	9,3	44

* P — прочность; ϵ — удлинение, n — число двойных изгибов.

Таблица 2

Влияние добавок тиосемикарбазида в смеси с ГМД на физико-механические и эксплуатационные свойства диацетатных пленок

Содержание реагентов, г/моль	До облучения			После облучения, часы									
	тиосемикарбазид	ГМД	тиосемикарбазид, %	10			20			30			
				$P, \text{кГ/см}^2$	$\epsilon, \%$	n, циклы	$P, \text{кГ/см}^2$	$\epsilon, \%$	n, циклы	$P, \text{кГ/см}^2$	$\epsilon, \%$	n, циклы	
0	0	—	—	720	16,0	143	294	1,9	4	0	0	0	0
0,00055	0,00055	0,5	583	16,8	78	562	9,4	21	438	4,3	8	428	3,5
0,0011	0,0011	1	590	11,2	69	561	10,0	20	453	4,6	9	433	3,5
0,0022	0,0022	2	580	10,2	68	566	9,9	22	481	5,4	9	442	3,6
0,0033	0,0033	3	571	10,6	68	568	10,0	24	566	6,5	11	521	6,4
0,0044	0,0044	4	561	7,2	68	560	7,0	36	556	6,8	12	524	6,6

Как видно из табл. 1, введение тиосемикарбазида в раствор ацетилцеллюлозы в концентрациях 0,5—4% не влияет на изменение прочности пленок, незначительно снижается разрывное удлинение и прочность к двойным изгибам.

При УФ-облучении пленок (лампа ПРК-2) в течение 20 час. механическая прочность исходных пленок теряется полностью, в то время как стабилизированные пленки сохраняют прочность и при 30 час. облучения.

Аналогичные результаты наблюдали при применении в качестве стабилизатора производных тиосемикарбазида, таких, как дифенилтиосемикарбазид, дифенилтиосемикарбазон и др.

Результаты исследований пленок с добавками тиосемикарбазида в присутствии гексаметилендиизоцианата (ГМД) приведены в табл. 2, из которой видно, что введение и дальнейшее повышение концентрации тиосемикарбазида до облучения практически не влияет на исходную механическую прочность диацетатной пленки, но влияет на прочность при облучении. Была исследована устойчивость пленок к воздействию УФ-лучей. Исходные и модифицированные пленки облучали 10—30 час.; исходные пленки при облучении в течение 20 час. полностью теряют прочность, в то время как у пленок с добавками светостабилизаторов она сохраняется. По-видимому, эффект стабилизации лучше проявляется при облучении. Наблюдаемое иногда частичное увеличение прочности,

Таблица 3

Физико-механические свойства волокон с добавками светостабилизаторов

ДАЦ с 3% добавки	До облучения				<i>n</i> , циклы
	<i>R_g</i> , ркм	<i>ε</i> , %	<i>P</i> , г	<i>N_M</i>	
Без добавки	12,0	17,0	10,7	1119	1567
Метил-МБТ	9,8	12,0	7,3	1350	1525
Меркаптобензоизоазол	10,6	14,0	9,4	1128	2058
Хлоргидрин-МБТ	9,7	15,9	7,2	1353	1959
Эпокси-МБТ	11,2	8,6	8,0	1791	1841
2-МБТ + ГМД	9,8	13,0	12,3	788	1987

Приложение. Фильтрная вытяжка 40, пластифицированная — 150%. *R_g* — разрывная прочность; *N_M* — метрический номер.

возможно, связано с образованием сшивок между ацетилцеллюлозой и стабилизатором. Это предположение подтверждается исчезновением растворимости опытных образцов в ацетоне. Облученные модифицированные образцы набухают но не растворяются, а исходные (без добавки) полностью растворяются.

В качестве светостабилизатора использовали также госсипол — продукт, являющийся отходом масложировой промышленности. Испытания его проводили на опытно-промышленной установке Ферганского завода химического волокна. При облучении в течение 20 час. контрольное волокно теряет 100% первоначальной прочности. Опытное волокно, содержащее 0,5; 0,7 и 1% технического госсипола, сохраняет после облучения в аналогичных условиях соответственно 57, 66 и 70% первоначальной прочности. При этом госсипол придает волокну также красивую окраску — от золотисто-желтого до лимонного цвета, что дает возможность использовать его вместо или наряду с дорогим импортным желтым красителем «Аэрозоль-3» в производстве ацетатной текстильной нити. Окрашенные ацетатные волокна отвечают требованиям ГОСТа. Экономическая эффективность от применения технического госсипола в качестве дешевого красителя составляет 20 руб. на 1 т волокна.

Были получены волокна с добавками производных 2-МБТ, не ухудшающими механических свойств образцов. Испытание этих волокон на светостойкость показало их большую устойчивость по сравнению с контрольными.

Исследование физико-механических свойств светостабилизированных волокон с добавками производных 2-МБТ показали, что они близки к свойствам контрольного ацетатного волокна (табл. 3).

После 5 час. облучения исходное диацетатное волокно сохраняет всего лишь 43% прочности, тогда как прочность волокна с добавкой продукта присоединения (2-МБТ и ГМД) сохраняется полностью.

Для выявления роли носителя светостабилизирующего эффекта меркаптогруппы, серы, тиазольного кольца и бензольного ядра в молекуле 2-МБТ было подробно исследовано несколько соединений, отличающихся от 2-МБТ одной из своих групп, а именно: 1) меркаптотиазол, отличающийся от 2-МБТ отсутствием бензольного ядра; 2) бензотиазол — отсутствием меркаптогруппы; 3) меркаптобензимидазол — отсутствием серы в тиазольном кольце; 4) бензимидазол — полным отсутствием серы; 5) меркаптотиазолин — гидрированный меркаптотиазол — отсутствием двойных связей.

Физико-механические испытания пленок (табл. 4), облученных в течение 10–15 час. под лампой ПРК-2, показали, что наименьшее падение прочности наблюдается в случае добавок, содержащих меркаптогруппы. Пленка с добавкой бензотиазола теряет прочность на 12%, с добавкой

меркаптотиазола — на 6% и с добавкой меркаптобензотиазола — на 3%. Наибольшее падение прочности наблюдается у пленок с добавками, не содержащими серу. Все исследованные соединения являются достаточно эффективными светостабилизаторами.

Интересно направление по стабилизации целлюлозы путем химической спивки ее макромолекул би- и многофункциональными соединениями: формалином, дизоцианатами, диметилолэтиленмочевиной и др. Как показали исследования, целлюлоза, модифицированная спивающими реагентами, приобретает большую стабильность к действию света и тепла. Облучение в течение 50 час. не вызывает каких-либо изменений в структуре фрагментов модифицированных волокон. После 350 час. УФ-облучения заметных нарушений структуры не обнаружено.

Таблица 4
Физико-механические свойства диацетатных пленок с добавками светостабилизаторов

ДАЦ + стабилизатор (пленки)	Характеристики исходных пленок		После УФ-облучения, часы				Остаточная прочность (% от исходной) после УФ-облучения, часы		n, циклы	
			10		15				исходной пленки	облученной пленки 10 час.
	P, кГ/см ²	ε, %	P, кГ/см ²	ε, %	P, кГ/см ²	ε, %				
Без стабилизатора	577	13,2	470	6,8	435	4,9	81,0	75,0	41	—
2-МБТ	690	13,5	680	8,1	675	7,1	99,0	97,0	36	14
Меркаптотиазол	645	15,8	635	7,3	620	7,3	98,4	96,1	50	14
Бензотиазол	700	15,1	635	7,5	620	8,1	90,7	88,5	37	11
Меркаптобензимидазол	680	11,7	665	9,0	650	7,1	98,0	85,0	45	13
Бензимидазол (бензоглиоксаны)	700	14,7	670	7,4	625	6,7	95,0	89,0	58	11
Меркаптотиазолин	685	12,8	675	7,7	645	6,0	98,5	94,0	57	13

Исследования продуктов гидролиза исходных и модифицированных волокон показали следующее. Необработанное волокно распадается после гидролиза на так называемые кристаллиты длиной до 1200 Å. Образец, подвергнутый облучению, также образует кристаллиты но их длина заметно меньше (почти в 2 раза), чем у кристаллитов необлученного волокна. Изменения длины этих наиболее упорядоченных участков микрофибрилл после облучения модифицированного волокна не обнаружено.

На основании этих экспериментов можно предполагать, что фотохимическая деструкция целлюлозы на надмолекулярном уровне протекает следующим образом: происходит постепенное уменьшение размеров длины структурных элементов благодаря процессу деполимеризации, обусловливаемой разрывом как глюкозидных, так и С—С-связей в элементарных звеньях. Этот процесс вначале протекает более интенсивно в доступных зонах на поверхности элементов структуры. С увеличением длительности облучения деструкции подвергаются макромолекулы со средней и даже высокой степенью упорядоченности (кристаллиты) в микрофибриллах (отмечено, что в отличие от фотодеструкции гидролиз не затрагивает области с наибольшей плотностью упаковки).

Таким образом, исследование производных целлюлозы, модифицированных различными бифункциональными соединениями и подвергнутых УФ-облучению, показали, что у спитых препаратов целлюлозы изменение надмолекулярной структуры выражено очень слабо и зависит от природы спивающих реагентов, которые по прианию целлюлозе ста-

бильности к фотоокислительной деструкции можно расположить в следующей последовательности *: $\text{CH}_2\text{O} < \text{ДМЭМ} < \text{ГМД} < \text{TД}$.

Проведены также исследования термической, термоокислительной деструкции и стабилизации синтезированных нами и некоторых промышленных фторсодержащих полимеров.

По мнению многих исследователей, термический распад фторуглеродных полимеров рассматривается как свободно-радикальный цепной процесс.

Таблица 5
Некоторые данные по термораспаду различных марок ПВФ

Образцы ПВФ	Т. пл., °С	Начало термоокислительной деструкции, °С	Потеря в весе, %
ПВФ лабораторный, облученный на воздухе	234	250	85
То же, в вакууме	215	280	77
ПВФ-1	215	232	93
ПВФ-1 отожженный	245	260	76
ПВФ-1 стабилизированный	225	260	70
ПВФ, Dupont	200	300	85

Проведенные нами исследования показали, что термостабильность полимеров существенным образом зависит от молекулярной массы и от способа получения.

Изучение термической деструкции различных образцов поливинилфторида (ПВФ) выявило, что характер деструкции существенным образом зависит от способа получения образцов полимера, воздействия на них радиоактивных излучений и наличия стабилизаторов. Исходный образец ПВФ начинает разлагаться при 232° , а облученный в вакууме при 280° , тогда как образец ПВФ, облученный на воздухе, разлагается при 250° (табл. 5). Полученные результаты объясняются образованием сетчатых структур под воздействием радиоактивных излучений. Показано, что термостабильность образцов как в условиях вакуума, так и на воздухе существенным образом зависит от молекулярной массы исследуемого образца.

Изучение кинетики термической деструкции различных образцов сополимера гексафторпропилена с винилиденфторидом (СКФ-26) в интервале температур $250-320^\circ$ в вакууме показало, что наибольшая начальная скорость в первые 2–4 часа нагревания наблюдается для образца с $M = 5000$, после чего устанавливается стационарная скорость. Для других образцов различие в начальной и стационарной скоростях незначительно и последняя устанавливается после 12–16 час. нагревания. До 320° самым устойчивым к действию температур является СКФ-26 с $M = 600\ 000$.

По термостабильности в вакууме испытанные образцы СКФ-26 можно расположить в следующий ряд по их молекулярной массе: 5000, 30 000, 100 000 и 600 000. Приведенные данные подтверждаются рис. 1.

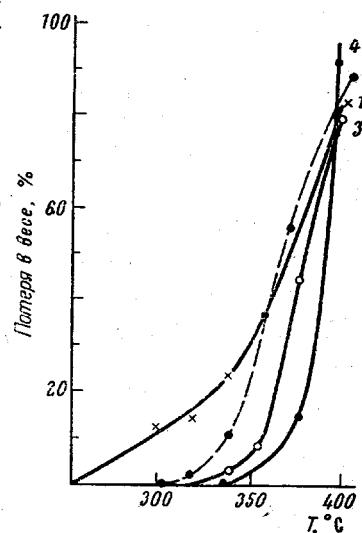


Рис. 1. Относительная термостабильность каучука с $M = 5000$ (1), 30 000 (2), 100 000 (3), 600 000 (4) в вакууме

* ДМЭМ – диметилолэтиленмочевина, ТД – толуилендиизоцианат.

Изучение термостабильности образцов СКФ-26 с $M = 5000$, $30\,000$, $100\,000$ и $600\,000$ при различных температурах на воздухе показало, что их стабильность несколько ниже, чем в вакууме. Это связано с развитием термоокислительной деструкции сополимера. Однако и в этом случае проявляется та же закономерность, что и найденная в условиях вакуума, т. е. термостабильность образцов СКФ-26 на воздухе зависит от молекулярной массы и она тем больше, чем больше молекулярная масса.

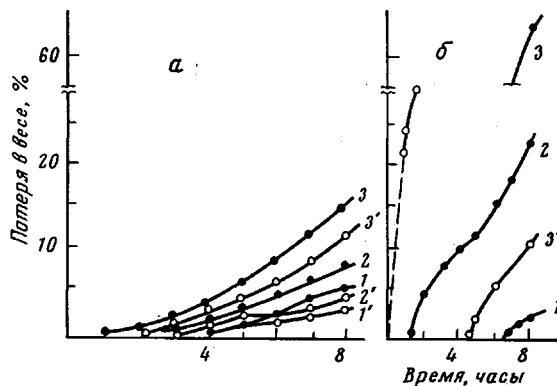


Рис. 2. Кинетика термической (а) и термоокислительной (б) деструкции СКФ-26 в присутствии 1,5 (а) и 0,25 вес. ч. 2-(β-нафтооксиметил)бензофурана (б); 1–3 – исходный СКФ-26, 1'–3' – СКФ-26 со стабилизатором; 1 и 1' – 340, 2, 2' – 350; 3, 3' – 360°

На основе литературных и лабораторных данных можно предполагать, что термическая деструкция СКФ-26 развивается по радикально-цепному механизму. Для расширения области применения технических изделий на основе этих каучуков они должны быть стабилизированы. Однако до настоящего времени термостабилизаторы для этих каучуков отсутствуют. Исходя из предлагаемого механизма термодеструкции СКФ-26, нами были испытаны некоторые производные бензофурана в качестве термостабилизаторов. Результаты испытаний показали, что подобранные вещества являются хорошими ингибиторами термической и термоокислительной деструкции СКФ-26. Так, например, в присутствии 1,5 вес. ч. 2-(β-нафтооксиметил)бензофурана количество летучих продуктов, выделяющихся при нагревании СКФ-26 в течение 8 час. в вакууме при 340° , снижается в 2 раза, а на воздухе – в 5 раз, причем оптимальной концентрацией стабилизатора на воздухе является 0,25 вес. ч. стабилизаторов на 100 вес. ч. каучука (рис. 2).

Экспериментальные данные по термической деструкции и стабилизации СКФ-26 позволяют заключить, что термическая деструкция СКФ-26 развивается по радикально-цепному механизму. Предложенный механизм деструкции объясняется ингибированием процесса производными бензофурана. Наблюдаемая термостабильность образцов СКФ-26 позволяет предположить, что инициирование процесса начинается с конца полимерной цепи. Как видно, фторполимеры обладают довольно высокой термостабильностью.

Большое внимание поэтому уделяется модификации синтетических и природных полимерных материалов путем прививки фторсодержащих мономеров.

Результаты исследования показали, что прививка фторсодержащих мономеров винилфторида, винилиденфторида и др. к ПВХ, ПВА и другим синтетическим полимерам значительно повышает их термостабиль-

ность. Наряду с этим модифицированные образцы приобретают ряд важных свойств в техническом отношении.

Сравнительное изучение кинетики термической деструкции исходных образцов ПВХ и ПВА и их сополимеров, привитых с ПВФ и поливинилиденфторидом (ПВФ_2), показало, что температура начала потери в весе привитых сополимеров на $10-20^\circ$ выше по сравнению с исходными полимерами (рис. 3 и 4).

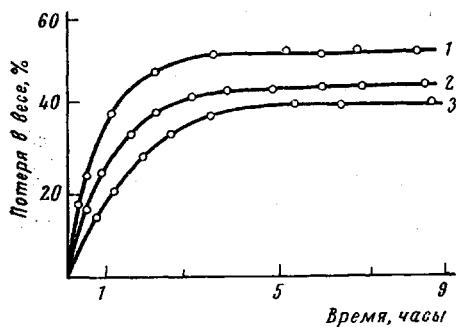


Рис. 3

Рис. 3. Кинетика потери в весе привитых сополимеров ПВХ с ПВФ при 240° на воздухе:

1 — ПВХ, 2, 3 — привитые сополимеры ПВХ, содержащие 9,4 (2) и 13,2% ПВФ (3)

Рис. 4. Кинетика потери в весе привитых сополимеров ПВА с ПВФ_2 при 230° в вакууме:

1 — ПВА, 2—5 — привитые сополимеры ПВА, содержащие 5,2; 9,8; 13,6 и 42,3% ПВФ₂ соответственно

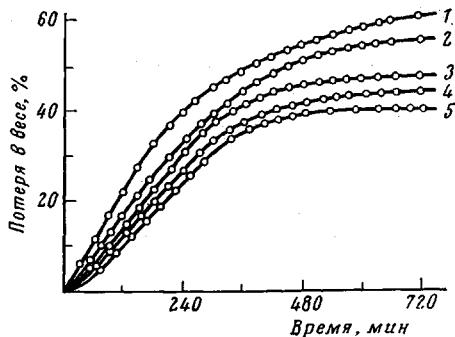


Рис. 4

Таким образом, можно заключить, что термическая деструкция фторуглеводородных полимеров развивается главным образом по радикально-цепному механизму и она может быть ингибирана производными бензофурана.

Прививка фторсодержащих полимеров к синтетическим полимерам приводит к значительному повышению их термической стабильности.

Литература

1. В. П. Дубяга, О. П. Козьмина, В. К. Беляков, Н. А. Зайчукова, Высокомолек. соед., Б10, 465, 1968.
2. K. H. Whistler, J. N. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 82, 3705, 1960.
3. В. Т. Месяченко, Текстильная пром-сть, 1966, № 11, 69.
4. А. Набиев, М. М. Тулляганов, Т. Г. Гафуров, Сб. Структура и модификация хлопковой целлюлозы, Ташкент, 1969, вып. 4, 149.
5. Г. Григорян, М. М. Тулляганов, Т. Г. Гафуров, В. И. Садовникова, Авт. свид. 396457, 1972; Бюлл. изобретений, 1973, № 36.
6. М. В. Рахимова, М. М. Тулляганов, Т. Г. Гафуров, П. Я. Пилосов, Сб. Структура и модификация хлопковой целлюлозы, Ташкент, 1972, вып. 5, 246.
7. Д. Анарметова, Д. Тилляходжаев, М. М. Тулляганов, М. Я. Пилосов, Т. Г. Гафуров, Авт. свид. 211023, 1967; Бюлл. изобретений, 1968, № 7.
8. Д. Тилляходжаев, М. М. Тулляганов, Т. Г. Гафуров, Авт. свид. 354045, 1972; Бюлл. изобретений, 1972, № 30.

**ON DEGRADATION AND STABILIZATION OF CELLULOSE
ACETATES AND SOME POLYMERS ON THE BASIS
OF VINYL FLUORIDE**

Usmanov Kh.U.

Summary

The stabilization of acetate fibers and films has been investigated using 2-mercaptopbenzothiazole, thiourea, thiosemicarbazide, gossypol and its derivatives, hexamethylenediisocyanate, certain methylolic compounds, etc. It has been shown that the stabilization results in the maintenance of the mechanical strength after UV-radiation. In some cases the partial increase of strength is observed after introducing a stabilizer, which is, possibly, caused by the formation of lateral bonds between the chains of acetylcellulose with the participation of the molecules of stabilizers. The thermal degradation of different samples of fluoropolymers, PVC, SCF-26, graft copolymers of vinyl fluoride and vinylidene fluoride with PVC and PVA was studied. Using the data obtained the principal ways of stabilization of the mentioned polymers are selected.
