

**О РОЛИ ГИДРОПЕРОКСИДНЫХ ГРУПП  
В ПОЖЕЛТЕНИИ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ**

Колесникова Н. Н., Кирюшкин С. Г., Восканян П. С.,  
Асланиан А. А., Марьин А. П.

Поливинилбутираль (ПВБ) используют в качестве склеивающего материала для изготовления безсколовых стекол типа триплекс и в других оптических системах, при этом важным критерием, предъявляемым к полимеру, является неизменность его оптических характеристик в процессе переработки и эксплуатации.

При повышенных температурах (150–180°) в присутствии кислорода ПВБ окисляется. Это приводит к изменению его ММ, накоплению кислородсодержащих продуктов, в том числе гидропероксидов, а также карбонильных групп и двойных связей, обусловливающих окраску полимера [1–3]. Однако пожелтение ПВБ наблюдается также и при термическом воздействии на полимер в отсутствие кислорода.

Возможны два механизма пожелтения, т. е. образования окрашенных структур. Первый из них состоит в термическом распаде звеньев  $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ , содержащихся в ПВБ, с образованием воды и окрашенных полиеновых структур одновременно с одиночными двойными связями.

Второй путь – распад гидропероксидных групп, образующихся в ПВБ при хранении и переработке, с образованием карбонильных групп и двойных связей.

Для выяснения причин пожелтения ПВБ изучили изменение окраски полимера при термическом воздействии в присутствии и в отсутствие кислорода, а также влияние на этот процесс некоторых добавок.

В работе использовали ПВБ производства фирм «Монсанто» (ПВБ-1) и «Хехст» (ПВБ-2), а также отечественного производства марки ПШВ-Н (ПВБ-3–ПВБ-9) с различным исходным содержанием гидропероксидов. Полные характеристики ПВБ приведены в таблице. Пленки ПВБ получали прессованием порошка полимера в течение 1 мин в вакууме и в атмосфере азота при 180° или методом полива из раствора ПВБ в спирте. Пожелтение образцов оценивали спектрофотометрическим методом по разности оптических плотностей при 28 000 и 16 000 см<sup>-1</sup>. Концентрацию гидропероксидных групп определяли спектрофотометрическим методом по количеству выделившегося иода в смеси бензола, уксусной кислоты и спирта, содержащего КІ [4].

Как видно из таблицы, исходные образцы ПВБ имеют примерно одинаковое количество бутиральных групп и различаются между собой по вязкости, а также по концентрации карбонильных и гидропероксидных групп.

На рис. 1 показано изменение относительного пожелтения раствора ПВБ, приготовленного из порошка полимера, в зависимости от начальной концентрации гидропероксидов в исходном полимере. Растворы образцов ПВБ характеризуются слабым поглощением в области 28 000–16 000 см<sup>-1</sup>, которое увеличивается с ростом концентрации гидропероксидов. Такое же незначительное поглощение имеют пленки ПВБ, полученные из раствора методом полива.

Однако пожелтение существенно (в 4–5 раз) возрастает у пленок, полученных путем прессования порошка полимера при повышенной температуре в вакууме, а также у растворов ПВБ, приготовленных из этих пленок. При этом оказывается, что пленки, спрессованные в атмосфере азота без предварительного удаления кислорода, характеризуются более сильным пожелтением, чем пленки, приготовленные прессованием с предварительным вакуумированием. Из рис. 1 видно также, что зависимость степени пожелтения полимера от концентрации гидропероксидных групп может быть описана формулой

$$\Delta D = a + b[\text{ROOH}]_0$$

**Характеристика исходных порошков ПВБ**

ПВБ, №	[АГ], %	[БГ], %	$\eta$ , с	A	$[ROOH]_0 \cdot 10^3$ , моль/кг	$\Delta D$
1	1,8	46,3	170	0,043	0,134	0,025
2	1,64	47,5	177	0,075	0,63	0,05
3	0,8	45,9	391	0,067	2,02	0,045
4	0,5	46,2	236	0,058	2,35	0,07
5	0,64	45,3	360	0,077	3,05	0,065
6	2,0	45,5	382	0,23	3,41	0,09
7	0,6	46,5	309	0,045	5,9	0,065
8	0,56	45,3	365	0,074	7,85	0,04
9	1,8	45,2	347	0,2	10,48	0,08

Примечание.  $\eta$  — условная вязкость; [АГ], [БГ],  $[ROOH]_0$  — концентрации ацетатных, бутиральных и гидропероксидных групп в исходном порошке; A — относительная концентрация карбонильных групп ( $D_{1720}/D_{330}$ );  $\Delta D$  — разница оптических плотностей при 28 000 и 16 000 см<sup>-1</sup> 4%-ного спиртового раствора ПВБ в слое толщиной 1 см.

То, что  $\Delta D \neq 0$  при  $[ROOH]_0 = 0$ , может быть связано с рассеянием света полимером, приводящим к увеличению оптической плотности, или с наличием сопряженных двойных связей в исходном полимере.

Концентрация изолированных двойных связей в пленках ПВБ, полученных путем прессования (поглощение при 1635 см<sup>-1</sup>), уменьшается пропорционально увеличению концентрации гидропероксидов в исходном полимере, что, по-видимому, связано с их переходом в систему сопряженных связей, поглощающих свет в другой области спектра (рис. 1, кривая 5).

С целью определения стабильности гидропероксида ПВБ при повышенной температуре изучили кинетику его распада при 80–120°. Как видно из рис. 2, изменение концентрации групп ООН в ходе разложения в вакууме подчиняется уравнению первого порядка; при этом константа скорости реакции (в с<sup>-1</sup>) в изученном интервале температур равна

$$k = 1,68 \cdot 10^{18} \exp(-160\,000/8,31T)$$

Расчет показывает, что время жизни гидропероксида ПВБ, т. е. величина, обратная константе скорости его распада, составляет 1,5 с при 180°. Таким образом, практически весь гидропероксид должен разрушиться в течение короткого времени. Действительно, концентрация гидропероксида в пленках ПВБ, полученных прессованием при нагревании, незначительна и составляет  $\sim (0,4\text{--}6,0) \cdot 10^{-4}$  моль/кг.

Было изучено влияние три-*p*-нонилфенилfosфита и дилаурилтиодипропионата (веществ, разрушающих гидропероксиды без образования свободных радикалов или с малым выходом) на пожелтение пленок ПВБ и содержание в них гидропероксидов. Оказалось, что при нагревании порошка ПВБ (80°, 2 ч), содержащего  $6 \cdot 10^{-3}$  моль/кг фосфита, концентрация гидропероксидов уменьшилась от 0,0155 до 0,0105 моль/кг, при этом пожелтение пленок, спрессованных из этого порошка, снизилось в 1,6 раза. В то же время при нагревании ПВБ с сульфидом в тех же условиях уменьшение окраски пленок не наблюдается, что, по-видимому, связано с образованием окрашенных продуктов при действии на полимер сульфокислот, образующихся из сульфида.

Малеиновый ангидрид, способный реагировать с сопряженными двойными связями диенового типа, практически не уменьшает окраски пленок ПВБ, приготовленных из порошка полимера, содержащего ангидрид. Это свидетельствует о том, что окраска ПВБ обусловлена прежде всего двойными связями, находящимися в сопряжении с карбонильными группами.

По-видимому, одной из основных причин появления окраски является распад гидропероксидных групп при нагревании полимера, приводящий к образованию структур, содержащих двойные связи, сопряженные с карбонилами. Следует ожидать, что любые воздействия на полимер, приводящие к увеличению содержания гидропероксидов, будут способствовать увеличению окраски полимера.

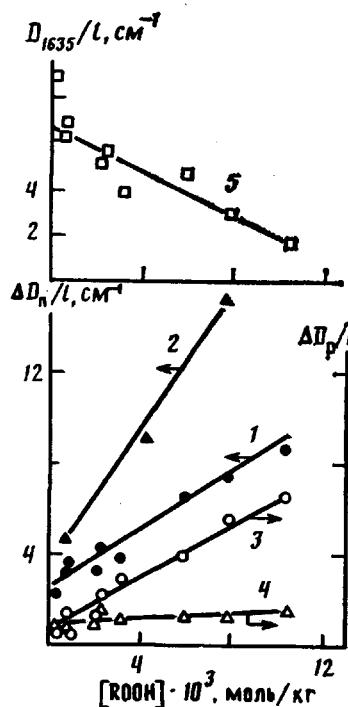


Рис. 1

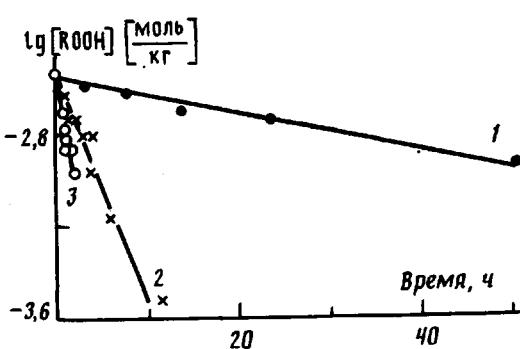


Рис. 2

Рис. 1. Изменение разницы приведенных оптических плотностей при 28 000 и 16 000 см<sup>-1</sup> (1–4) и приведенной оптической плотности полосы при 1635 см<sup>-1</sup> (5) в пленках ПВБ, полученных прессованием порошка полимера (1, 2, 5), в 4%-ном растворе исходного порошка в спирте (4), а также в пленках, полученных растворением пленок 1 (3). Пленки спрессованы в атмосфере азота с предварительной откачкой в вакууме (1 и 5) и без предварительной откачки (2)

Рис. 2. Изменение логарифма относительной концентрации гидропероксида ПВБ в процессе разложения в вакууме при 80 (1), 100 (2) и 110° (3)

Изучили влияние добавок антиоксидантов фенольного типа на процесс пожелтения ПВБ при нагревании полимера на воздухе при 180°. Известно, что антиоксиданты, реагируя с радикалами RO<sub>2</sub>, уменьшают скорость окисления и концентрацию гидропероксидов. Было установлено, что антиоксиданты (эфир 3,5-ди-трит-бутил-4-гидроксифенилпропионовой кислоты (I), эфир 3,5-ди-трит-бутил-4-гидроксифенилпропионовой кислоты и диэтленгликоля (II), эфир 3,5-ди-трит-бутил-4-гидроксифенилпропионовой кислоты и пентаэритрита (III) и смесь изоборнилкрезолов — антиоксидант Н365 Д (IV)) в 2,5 раза уменьшают окраску полимера, появляющуюся при нагревании в течение 30 мин на воздухе, по сравнению с нестабилизованными образцами. По эффективности защиты полимера от пожелтения антиоксиданты располагаются в ряд: III>I>IV>II.

Таким образом, предшественником окрашенных групп в ПВБ являются гидропероксиды.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Кирилова Э. И., Матвеева Е. Н., Ваншейдт А. А. // Пласт. массы. 1959. № 2. С. 4.
- Кирилова Э. И., Матвеева Е. Н., Поголенко Т. Г., Рачинский Ф. Я., Словачевская Н. М. // Пласт. массы. 1961. № 5. С. 15.
- Грачев В. И., Клименко И. Б., Смирнов Л. В., Гладких А. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 2. С. 317.
- Кирюшин С. Г., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 5. С. 350.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
7.VII.1988