

# КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФОТООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Б. О. Полищук, А. Ж. Каздыкпаева, Л. Б. Полищук  
(Тюменский государственный нефтегазовый университет)

**Ключевые слова:** триацетат целлюлоза, фотоокислительная деструкция, стабилизация производными формазана  
**Keyword:** cellulose triacetate, photooxidation destruction, stabilization by formazan derivatives

Триацетаты целлюлозы (ТАЦ) – это основа этролов (пластических масс), а также волокнистых и пленочных материалов, применяемых в машино- и приборостроении, строительстве, для производства изделий медико-технического назначения. Эти отрасли промышленности являются жизненно важными особенно для северных районов Западно-Сибирского топливно-энергетического комплекса.

Вместе с тем, ТАЦ характеризуются невысокой устойчивостью к действию света, тепла и кислорода при переработке и в условиях эксплуатации готовых изделий, что сокращает их долговечность.

Для ингибирования фотоокислительной деструкции ТАЦ материалов предлагается использовать соединения гетарилформазанового типа  $-N=N-C=N-NH-Ar$ , имеющие у N- атома формазильной группировки хиноксалильный цикл [1, 2].

В нашем исследовании потенциальными светостабилизаторами ТАЦ являлись N-тетразилсодержащие формазаны, которые условно обозначили соединения I и II соответственно.

Их синтез, строение и химические свойства подробно описаны в работе [3]<sup>1</sup>.

В технологии модифицированных ТАЦ (МТАЦ) пленок, обладающих повышенной светостойкостью, на первый план выступает определение оптимального содержания антиоксиданта в полимере. Это можно осуществить эмпирическим путем, то есть проведением испытаний образцов с последующей разработкой аппроксимирующих уравнений, отражающих процесс их фотоокислительного распада при строго ограниченных параметрах эксперимента.

Пленки для испытаний получали в лабораторных условиях следующим образом. Предварительно готовили профильтрованные и обезвоздушенные концентрированные растворы ТАЦ в бинарном растворителе – метилхлорид-этанол (9:1 в объемном соотношении), содержащие расчетные количества соединений I и II. Пленки формовали из этих растворов при комнатной температуре через плоскую щелевую фильеру на тщательно подготовленную стеклянную поверхность. Удаление оставшихся растворителей и снятие возникших внутренних напряжений в полученных пленках достигалось длительным прогревом их в сушильном шкафу. Концентрация введенных соединений в полимерной матрице составляла 0 - 0,625 % (от массы ТАЦ).

Последовательность проведения опытов устанавливали по таблице случайных чисел. Дисперсию ( $S^2$ ) воспроизводимости экспериментальных результатов вычисляли из 3-х серий опытов (по 3 испытания в каждой); однородность дисперсий оценивали по критерию Кочрена при статистической надежности  $P=95\%$ . Во всех случаях коэффициент вариации  $C_v$  не превышал 3,45 %. Фотозащитное действие испытанных соединений характеризовали величиной характеристической вязкости  $[\eta]$  МТАЦ пленок, подвергнутых непрерывному облучению на воздухе полным спектром ртутно-кварцевой лампы ПРК-2.

Вязкость МТАЦ измеряли в растворах метилхлорида с этанолом (9:1 по объему) с помощью капиллярного вискозиметра Оствальда. Диаметр капилляра равнялся 0,54 мм.

Из сопоставительного анализа экспериментальных данных следует, что МТАЦ пленки по сравнению с обычными (немодифицированными) в значительно меньшей степени подвержены фотоокислительному разрушению. Защитные свойства испытанных соединений особенно проявляются при продолжительном УФ-облучении, а также с увеличением их концентрации в полимерной матрице.

После аппроксимации опытных результатов оказалось, что разработанные математические модели вида  $[\eta] = f(\tau)$  при  $\tau = \text{const}$  представляют экспоненциальные зависимости (табл. 1, рис. 1).

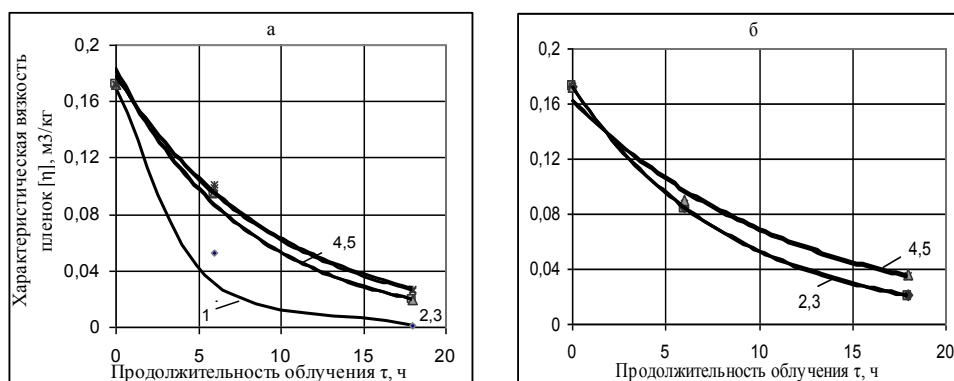
Таблица 1

**Математические модели кинетики фотоокислительной  
деструкции МТАЦ пленок**

Производное арилформазана	$C_{\text{доб}}, \%$ (от массы ТАЦ)	Аппроксимирующие зависимости фотодеструкции пленок вида $[\eta] = f(\tau)$ , где $\tau = 0-18$ ч	$R^2$	$\varepsilon, \%$
Соединение 1	0	$[\eta] = 0,1700 \cdot e^{(-0,282 \tau)}$	0,984	14,243
	0,23	$[\eta] = 0,1818 \cdot e^{(-0,124 \tau)}$	0,993	5,194
	0,29	$[\eta] = 0,1839 \cdot e^{(-0,124 \tau)}$	0,989	3,489
	0,46	$[\eta] = 0,1787 \cdot e^{(-0,1069 \tau)}$	0,996	3,621
	0,58	$[\eta] = 0,1789 \cdot e^{(-0,104 \tau)}$	0,996	6,307
Соединение 2	0,25	$[\eta] = 0,1722 \cdot e^{(-0,119 \tau)}$	0,999	0,199
	0,31	$[\eta] = 0,1719 \cdot e^{(-0,117 \tau)}$	0,999	0,368
	0,50	$[\eta] = 0,1623 \cdot e^{(-0,087 \tau)}$	0,987	6,178
	0,62	$[\eta] = 0,1628 \cdot e^{(-0,085 \tau)}$	0,987	5,864

Они характеризуются высокой степенью адекватности, которую в каждом отдельном случае определяли по рассчитанным значениям коэффициента детерминации  $R^2$  и средней относительной ошибки прогнозирования  $\varepsilon, \%$ . Это, несомненно, облегчает создание ресурсосберегающих технологий, в частности, производства эфироцеллюлозных пленок с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

<sup>1</sup> Авторы благодарны д.х.н., проф. В.П. Щипанову за предоставленные соединения I и II.



**Рис. 1. Кинетические кривые фотоокислительной разрушения**

**МТАЦ пленок, содержащих соединения I (а) и II (б):**

**а) 1 - 0 %, 2 - 0,23 %, 3 - 0,29 %, 4 - 0,46 %, 5 - 0, 58 %;**

**б) 2 - 0,25 %, 3 - 0,31 %, 4 - 0,50 %, 5 - 0, 62 % (от массы ТАЦ) \***

\* Точки отражают экспериментальные результаты; непрерывные линии проведены по экспоненциальным уравнениям.

Представленные экспоненциальные модели (см. табл. 1) свидетельствуют о том, что все β-глюкозидные (ацетальные) связи в ТАЦ в условиях УФ-облучения пленок в равной степени доступны фоторазложению, и они с одинаковой скоростью взаимодействуют с инициирующими факторами фотоокислительного процесса. Затем эти зависимости мы использовали для расчета скорости фоторазложения модифицированных и обычных пленок в момент времени τ (табл. 2).

**Таблица 2**

**Изменение скорости фотоокислительной разрушения МТАЦ пленок**

Производное арилформазана	Сдоб, % (от массы ТАЦ)	Скорость фотодеструкции пленок $V$ , м³/(кг·ч)	Начальная скорость фотодеструкции пленок $V_{нач}$ , м³/(кг·ч)	$V_H^O / V_H^C$
Соединение 1	0	$[\eta] = -0,0479 \cdot e^{(-0,282 \tau)}$	-0,0479	1,00
	0,23	$[\eta] = -0,0225 \cdot e^{(-0,124 \tau)}$	-0,0225	2,13
	0,29	$[\eta] = -0,0228 \cdot e^{(-0,124 \tau)}$	-0,0228	2,00
	0,46	$[\eta] = -0,0191 \cdot e^{(-0,1069 \tau)}$	-0,0191	2,51
	0,58	$[\eta] = -0,0186 \cdot e^{(-0,104 \tau)}$	-0,0186	2,58
Соединение 2	0,25	$[\eta] = -0,0205 \cdot e^{(-0,119 \tau)}$	-0,0205	2,34
	0,31	$[\eta] = 0,0201 \cdot e^{(-0,117 \tau)}$	0,0201	2,38
	0,50	$[\eta] = 0,0141 \cdot e^{(-0,087 \tau)}$	0,0141	3,40
	0,63	$[\eta] = 0,0138 \cdot e^{(-0,085 \tau)}$	0,0138	3,47

\*  $V_H^O / V_H^C$  – отношение начальных скоростей фотоокисления обычной и модифицированной пленок соответственно.

Концентрационные эффекты от введения использованных соединений в тонкую структуру ТАЦ пленок представлены квадратичными параболой (табл. 3, рис. 2). Используя их, рассчитали оптимальные концентрации добавок, обеспечивающие пленкам максимальную фотоокислительную устойчивость.

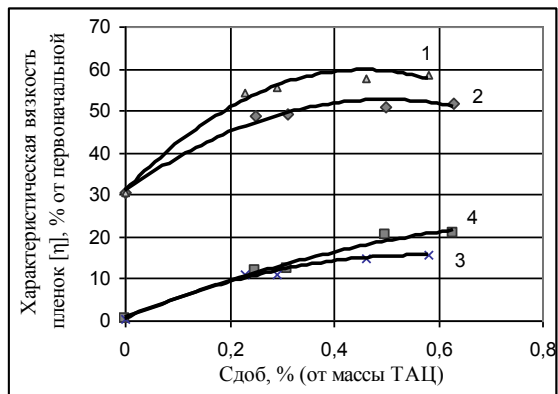
**Таблица 3**

**Математические зависимости фотоингибирующего действия производных арилформазанов от их концентрации в ТАЦ пленках**

Производное арилформазана	Сдоб, % (от массы ТАЦ)	$\tau_{обл}$ , ч	Аппроксимирующие зависимости фотодеструкции пленок вида $[\eta] = f(c)$ , где $\tau = 0-18$ ч	$R^2$	$\epsilon$ , %	Сэф, % (от массы ТАЦ)
Соединение I	0-0,58	6	$[\eta] = -140,66c^2 + 127,21c + 30,87$	0,985	2,086	0,45
		18	$[\eta] = -44,66c^2 + 51,47c + 0,72$	0,991	6,797	0,58
Соединение II	0-0,63	6	$[\eta] = -88,34c^2 + 87,53c + 30,81$	0,981	2,037	0,50
		18	$[\eta] = -24,76c^2 + 49,16c + 0,50$	0,985	8,526	0,99

Механизм защитного действия ТАЦ пленок производными арилформазанового ряда, на наш взгляд, обусловлен сравнительно высокой чувствительностью этих соединений к окислителям и наличием в химической структуре двух подвижных атомов водорода – у заместителя и в формазильной группировке.

Первое обстоятельство позволяет им выступать в качестве акцептора кислорода, в результате чего, как известно [3], тетразолильные формазаны превращаются в устойчивые бесцветную (соединение I) или окрашенную в светло-желтый цвет (соединение II) соли. Последние сильно поглощают ультрафиолетовое излучение. Кроме того, установлено [3], что электронный спектр эталонного раствора соединения I, подвергнутого окислению, характеризуется интенсивным максимумом поглощения в области  $\lambda = 245$  нм и перегибом в области  $\lambda = 300-340$  нм, а в спектре соединения II появляется дополнительная полоса при  $\lambda = 350$  нм.



**Рис. 2. Зависимость фотодеструкции МТАЦ пленок от содержания введенных соединений I (1, 3) и II (2, 4) после 6 (1, 2) и 18 (3, 4) - часового УФ-облучения**

Не исключается также, что подвижные атомы водорода в молекулах производных арилформазана могут дезактивировать высокореакционные перекисные макрорадикалы ТАЦ, образующиеся в результате светового воздействия, тем самым предотвращая отрыв водородных атомов от полимерных цепей.

Таким образом, способность испытанных арилформазанов повышать светостойкость ТАЦ пленок, по-видимому, является следствием возможности протекания вышеназванных фотохимических превращений.

#### Выводы

- Установлено, что ТАЦ пленки, модифицированные соединениями арилформазанового ряда, в условиях ускоренного УФ-облучения обладают повышенной светостойкостью по сравнению с обычными образцами.
- Рассчитаны основные кинетические и концентрационные параметры фотоокислительной деструкции МТАЦ пленок в выбранных условиях испытаний.

#### Список литературы

1. Авт. свид. 771121 СССР, М. Кл.<sup>3</sup> С 08 L 1/12. Раствор для формирования пленок/ Б. О. Полищук, Л. Б. Полищук, Л. А. Вольф, Ю. А. Седов. – 2681904/23-05; Заявлено 18.07.78; Оpubл. 15.10.80, бюл. № 38.
2. Полищук Б. О., Полищук Л. Б., Вольф Л. А. Светостабилизация ацетатцеллюлозных волокон и пленок металлорганическими соединениями// Светостабилизация окрашенных волокон и пленок: Тез. докл. I Всесоюз. научн. конф. – М., 1979. – С. 103-104.
3. Щипанов В. П. N-тетразолилсодержащие формазаны, соли тетразолия и вердазилы // Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. – Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1986.
4. Пятакина Н. К., Моисеев Ю. В., Заиков Г. Е. Высокомолекулярные соединения, А13, 200 (1971).

#### Сведения об авторах

**Полищук Б. О.**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Текстильное производство», Тюменский государственный нефтегазовый университет, тел.: (3452) 68-27-20.

**Каздыкпаева А. Ж.**, м.н.с., Тюменский государственный нефтегазовый университет, тел.: (3452) 68-27-20.

**Полищук Л. Б.**, к.т.н., доцент кафедры «Биоорганическая химия», Тюменская государственная медицинская академия.

**Polyschuk B. O.**, Doctor of Technical Sciences, professor, Head of Department «Textile Manufacture», Tyumen Oil and Gas University, phone: (3452) 68-27-20.

**Kazdykpaeva A. J.**, Junior scientific worker, Tyumen Oil and Gas University, phone: (3452) 68-27-20.

**Polyschuk L. B.**, Candidate of Technical Sciences, associate professor of Department «Bioorganic Chemistry», Tyumen State Medical Academy