

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XIII

СОЕДИНЕНИЯ

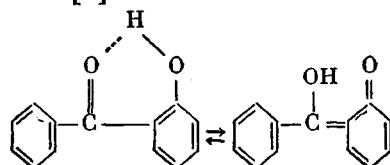
1971

№ 1

УДК 541.64:535

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОКСИБЕНЗОФЕНОНОВ
КАК СВЕТОСТАБИЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПОЛИМЕРОВ*К. А. Лейтман, Т. В. Крейцер, В. Л. Максимов,
А. Ф. Луковников*

Механизм светозащитного действия оксибензофенонон связывается с возможностью диссипации поглощенной непосредственно и полученной при миграции с полимеров и полимерных примесей энергии путем кето-енольной перегруппировки [1]:



Согласно [2, 3], существует прямая связь между энергией водородной связи в хелатном цикле и светозащитной эффективностью замещенных оксибензофенонон. С другой стороны, введение различных заместителей влияет на величину энергии внутримолекулярной связи. В работах [4, 5] дана линейная зависимость между постоянной Гамметта и энергией водородной связи для оксибензофенонон. В качестве заместителей в *n*-положении к карбонилу в оксибензофенонон обычно вводят такие электронодонорные группы, как гидроксильная или алcoxильная. Стабилизаторы, содержащие в качестве *n*-заместителя гидроксильную или метоксильную группу, характеризуются близкими величинами постоянной Гамметта, в то время как их стабилизирующая эффективность различна. Поэтому мы предположили, что, кроме природы заместителей, на величину энергии водородной связи в хелатном цикле (а следовательно, и на светостабилизирующую эффективность) оказывают влияние межмолекулярные водородные связи, которые могут образовываться между молекулами светостабилизатора или между молекулой светостабилизатора и полимерной матрицей. В настоя-

Исследуемые соединения

Название	Формула	Стабилизирующая эффективность
2-Окси-4-метоксибензофенонон (I)		0,20
2,2'-Дигидрокси-4-метоксибензофенонон (II)		0,26
2,4-Дигидроксибензофенонон (III)		0,33

щей работе мы рассмотрели возможность образования таких межмолекулярных связей на примере производных оксибензофенонов, представленных в таблице.

Для исследования был использован блочный полистирол с молекулярным весом 290 000. Пленки толщиной 30 мк, нестабилизированные и стабилизированные, получали по методике, описанной в работе [6]. Стабилизирующую эффективность оценивали по отношению начальных скоростей накопления карбонильных групп в нестабилизированном (ω_0) и стабилизированном (ω) полистироле в процессе облучения. В качестве источника ультрафиолетового света служила лампа БУВ-301. ИК-спектры снимали на ИК-спектрофотометрах Н-800 и UR-10. Концентрацию стабилизаторов меняли в пределах 10^{-3} — 10^{-1} моль/л.

Для установления факта образования Н-связей и для разделения межмолекулярной и внутримолекулярной водородных связей были исследованы ИК-спектры исследуемых соединений в различных растворителях.

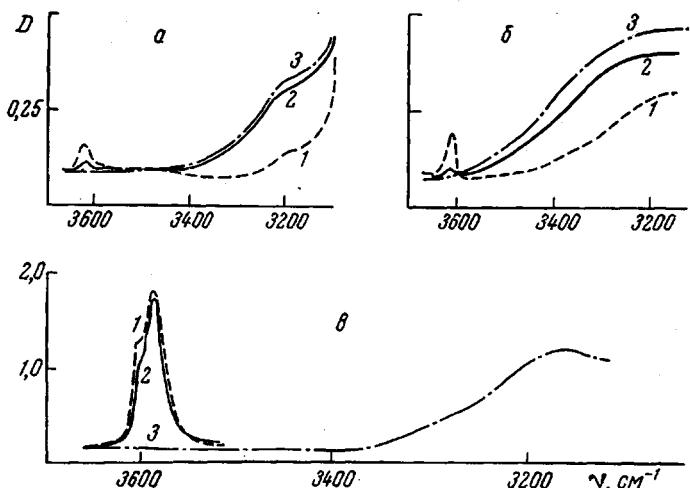


Рис. 1. ИК-спектры растворов I (а), II (б) и III (в) в CCl_4 при концентрациях 10^{-3} (1), 10^{-2} (2) и 10^{-1} моль/л (3) для I и II; вследствие ограниченной растворимости III: 10^{-3} (1); $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2); суспензия в вазелиновом масле (3); (спектры приведены к эффективному слою при 10^{-2} моль/л и $d = 4$ мм)

При концентрациях 10^{-3} моль/л в ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения не только свободных, но и ассоциированных групп ОН. Частота полос поглощения ассоциированных групп ОН сохраняется в интервале концентраций 10^{-3} — 10^{-1} моль/л. Это позволило отнести наблюдавшиеся диффузные полосы поглощения в области $\sim 3200 \text{ см}^{-1}$ в спектрах I и II к внутримолекулярной водородной связи (рис. 1, а, б).

В спектре III наблюдается ярко выраженная полоса невозмущенной гидроксильной группы (3603 см^{-1}) и полоса слабой внутримолекулярной связи (3587 см^{-1}) (рис. 1, в). С увеличением концентрации растворов возрастает вероятность образования межмолекулярных водородных связей. В ИК-спектрах растворов I и II интенсивность полосы поглощения ассоциированных ОН-групп увеличивается, а полоса поглощения невозмущенных групп ОН исчезает. Следовательно, у I и II при переходе к большим концентрациям образование межмолекулярных водородных связей протекает, вероятно, за счет свободных (несвязанных) ОН-групп. В случае III образование межмолекулярных водородных связей реализуется вначале за счет свободных гидроксильных групп, а затем и за счет разрыва очень слабой внутримолекулярной связи. Так, при переходе от концентрации

10^{-3} моль/л к $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л отношение интенсивности полос поглощения «мономера» и «ассоциата», равное 0,8, меняется до 0,6. Поскольку у стабилизатора III удается надежно определить частоты, соответствующие максимумам полос $\nu(\text{OH})$ свободных и связанных внутримолекулярными и межмолекулярными мостиками (спектр супензии в вазелиновом масле), гидроксильных групп, то в этом случае оказалось возможным оценить внутримолекулярную энергию этих ассоциатов. Расчет проводили по формуле [4]

$$E = \frac{1}{k} = \frac{\nu_0 - \nu}{\nu_0},$$

где $k = 1,7 \cdot 10^{-2}$ ккал $^{-1}$, $E < 1$ ккал/моль. Величины энергии внутримолекулярной водородной связи I и II приблизительно одинаковы и составляют ~ 7 ккал/моль.

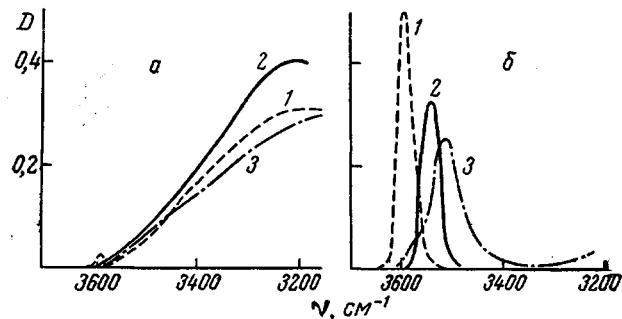


Рис. 2. ИК-спектры II (а) и III (б):
а — в CCl_4 , 10^{-2} (1); в бензоле, 10^{-2} моль/л (2); в полистироле — 0,5 моль/кг (3); б — в CCl_4 , 10^{-3} (1); в бензоле, 10^4 (2), в полистироле, 0,15 моль/кг (3) (для растворов $d = 266$ мк, для пленок — 130 мк)

Энергия межмолекулярных водородных связей для III существенно превышает соответствующие величины I и II, о чём свидетельствует интенсивность полосы поглощения в области 3200 см^{-1} , а также пониженная растворимость III.

Полученные результаты могут быть легко объяснены с точки зрения различия структур исследуемых соединений, так как склонность к образованию межмолекулярных водородных связей у III предопределяется наличием изолированного гидроксильного заместителя в *n*-положении.

Итак, при реальных концентрациях стабилизаторов, применяемых на практике, должна существовать внешняя водородная связь между молекулами стабилизатора. Её энергия существенно превышает энергию внутренней водородной связи, если имеется второй гидроксильный заместитель, удаленный от карбонильной группы.

Рассматривалась возможность образования водородных мостиков между молекулой стабилизатора и полистирольной матрицей. Предполагалось, что гидроксильные группы могут образовывать межмолекулярную водородную связь с π -электронами бензольного кольца полистирола [7]. На рис. 2 приведены ИК-спектры растворов стабилизаторов в CCl_4 и бензоле и ИК-спектры полистирольных пленок, содержащих эти стабилизаторы в сопоставимых концентрациях (поглощение нестабилизированной полистирольной пленки графически вычленено). Из рисунка видно, что система водородных связей стабилизатора существенно перстраивается в растворителе с бензольным кольцом (бензол, полистирол) только при наличии в молекуле стабилизатора удаленной от карбонила гидроксильной группы (рис. 2, б). Для образцов I и II положение и контур полос поглощения валентных колебаний ассоциированных групп OH в растворе и пленке поли-

мера практически совпадают, что свидетельствует об отсутствии заметной межмолекулярной связи, образуемой протоном гидроксильной группы и π -электронами бензольного кольца.

Можно предположить, что более низкая стабилизирующая эффективность III связана с ослаблением внутримолекулярной водородной связи, обусловленным образованием межмолекулярных мостиков между гидроксильными группами в n -положении молекул стабилизатора, а также между стабилизатором и матрицей полистирола.

Известно, что система внутренних водородных связей предопределяет способность молекулы к химическим превращениям при каком-либо активирующем воздействии. Однако, претерпевая под воздействием света кето-енольную перегруппировку, светостабилизатор лишь абсорбирует свет и дезактивирует возбужденное состояние полимерных макромолекул и сен-

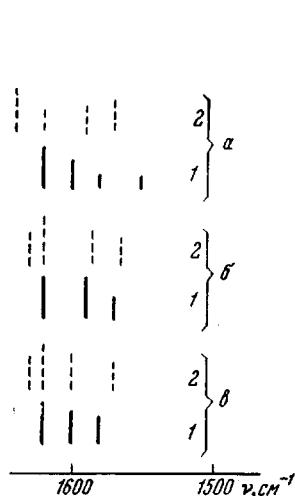


Рис. 3

Рис. 3. Схема карбонильных полос поглощения в ИК-спектрах I (а), II (б) и III (в) в виде растворов в CCl_4 10^{-2} моль/л для I и II и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л для III (1) и расплывов (2)

Рис. 4. Зависимость электропроводности от температуры 10^{-1} моль/л раствора 2-окси-4-октилоксифенона в ундекане (1) и ундекана (2)

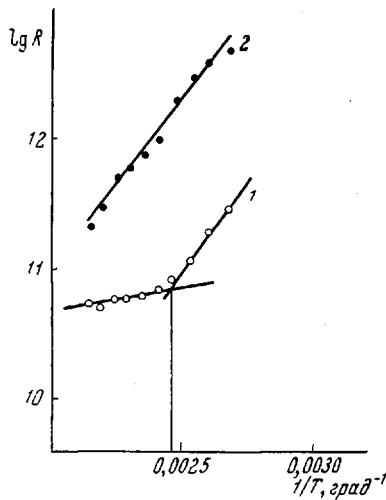


Рис. 4

сибилизирующих примесей в полимерах. Светостабилизатор не принимает участия в фотохимических реакциях. С другой стороны, исследуемые светостабилизаторы проявляют ингибирующие свойства, подавляя окисление при высоких температурах, что наглядно видно из данных по определению индукционных периодов окисления полипропилена при 160° (концентрация стабилизатора 0,05 моль/кг)

Стабилизатор	I	II	III	
Индукционный период, мин.	3	4,5	40	250

Такое различие в поведении оксибензофенонов в фото- и термоокислительных процессах можно объяснить влиянием водородной связи. При высоких температурах должен осуществляться разрыв водородных связей; при этом даже стабилизатор, содержащий одну гидроксильную группу, ранее связанную с карбонилом, может превращаться в радикал фенольного типа и препятствовать термоокислительным процессам. Антиокислительные свойства оксибензофенонов проявляются выше температурной границы существования водородной связи. Это обнаруживается при исследовании ИК-спектров стабилизированных пленок в условиях повышенных температур.

Предварительно было проведено отнесение карбонильных полос в ИК-спектрах растворов и расплавов стабилизаторов (рис. 3). Видно, что при повышении температуры (т. е. в расплаве) все карбонильные полосы 1700—1500 см^{-1} изменяются по частоте и интенсивности. В спектрах I и II при повышенных температурах исчезает полоса 1600—1590 см^{-1} , тогда как в спектре III эта полоса практически не меняется. Это позволило отнести полосы 1600 см^{-1} (у I и III) и 1590 см^{-1} (у II) к межмолекулярным водородным связям, поскольку, как было показано выше, у III энергия межмолекулярной водородной связи достаточно велика. Полосы поглощения 1640 см^{-1} (у I) и 1630 см^{-1} (у II и III) можно отнести к колебаниям карбонила, не возмущенного водородной связью. Полосу 1620 см^{-1} можно отнести за счет колебаний бензольного кольца.

Разрыв внутримолекулярных связей при нагреве стабилизатора в матрице полимера удалось непосредственно наблюдать на примере 2-окси-4-октилоксибензофенона, введенного в полиэтилен низкого давления — материал, более стабильный к нагреванию, чем полистирол, и прозрачный в области поглощения карбонилов. 2-Окси-4-октилоксибензофенон, благодаря длинной цепочке заместителя в *n*-положении к карбонилу, совмещается с полиэтиленом в достаточной концентрации (0,8 вес. %). При 130° исчезает и снова появляется при охлаждении полоса 1600 см^{-1} , характеризующая поглощение карбонильных групп, связанных внешними водородными мостиками. Аналогичные изменения претерпевает и внутримолекулярная водородная связь, так как исчезает полоса поглощения 1550 см^{-1} . 2-Окси-4-октилоксибензофенон по структуре наиболее близок к I, в спектре которого при переходе от раствора к расплаву также исчезают полосы 1600 и 1550 см^{-1} . Таким образом, при 130° наблюдается разрыв водородных связей, благодаря чему замещенные оксибензофеноны могут проявлять свойства антиоксидантов.

Это предположение подтверждается также характером температурной зависимости электропроводности раствора 2-окси-4-октилоксибензофенона в ундекане (0,1 моль/л). Как видно из рис. 4, температурная зависимость электропроводности в координатах сопротивление — температура имеет точку излома при 130°, которая, как было видно из ИК-спектров, соответствует разрыву водородной связи. Вероятно, разрушение при нагреве внутримолекулярной связи в молекуле светостабилизатора подавляет его светозащитные свойства.

Выводы

1. Исследуемые светостабилизаторы для полимеров — оксибензофеноны — по эффективности светозащитного действия располагаются в следующий ряд: 2-окси-4-метоксибензофенон (I) > 2,2-дигидрокси-4-метоксибензофенон (II) > 2,4-дигидроксибензофенон (III).

2. Показано, что энергия внутримолекулярной водородной связи для I и II около 7 ккал/моль, для III — менее 1 ккал/моль.

Напротив, межмолекулярная водородная связь для III значительно выше соответствующих значений для I и II.

3. При наличии изолированной гидроксильной группы молекула стабилизатора связана внешними водородными мостиками с другими молекулами стабилизаторов или с π -электронами бензольного кольца матрицы полистирола, что приводит к ослаблению внутримолекулярной водородной связи, а, следовательно, и к снижению светостабилизирующей эффективности.

4. Разрыв водородных связей при повышенных температурах обуславливает проявление антиокислительных свойств изученных светостабилизаторов.

Научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
6 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. Burgess, Polymer Degradation Mechanisms, Nat. Bur. of Standards Circular 525, Washington, 1953, page 149.
 2. J. H. Chaudet, J. W. Tamblin, SPE Trans., 1, 57, 1961.
 3. J. H. Chaudet, G. C. Newland, H. W. Patton, J. W. Tamblin, SPE Trans., 1, 26, 1961.
 4. Д. Н. Шигорин, Сб. Водородная связь, под ред. В. М. Чулановского, изд-во «Наука», 1964, стр. 195.
 5. A. Pospíšil, J. Kolcik, M. Karvás, Chem. průmysl., 16, 286, 1966.
 6. К. А. Лейтман, П. И. Селиванов, Э. И. Кириллова, А. Ф. Луковников, Высокомолек. соед., А9, 1565, 1967.
 7. Дж. Пиментел, О. Мак-Келлан, Водородная связь, изд-во «Мир», 1964, стр. 176.
-

THE EFFICIENCY OF HYDROXYBENZOPHENONES AS LIGHTSTABILIZERS FOR POLYMERS

K. A. Leitman, T. V. Kretts, V. L. Marimov, A. F. Lukovnikov

Summary

Presence of hydroxyl groups isolated from carbonyl in the molecule of lightstabilizer makes possible the formation of external hydrogen bonds between the stabilizer molecules or between the stabilizer and π -electrons of aromatic nuclei of polystyrene. The formation of bonds influences the efficiency of hydroxybenzoquinones as lightstabilizers of polymers. Energies of intramolecular hydrogen bonds have been calculated from the IR-spectra. Limits of existence of hydrogen bonds have determined spectroscopically and by electroconductivity technique.
