

УДК 541.64.66.081

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СВЕТОСТАБИЛИЗАТОРОВ  
ПОЛИМЕРОВ УСКОРЕННЫМИ МЕТОДАМИ

*Ю. И. Темчин, Е. Ф. Бурмистров, Л. А. Скрипко,  
Р. С. Бурмистрова, Ю. В. Коханов, М. А. Гущина,  
Э. Г. Розанцев*

Исследование в одинаковых условиях большого числа светостабилизаторов для изучения зависимости их эффективности от химического строения представляет большой интерес. Весьма удобным для этой цели было бы использование метода определения индукционного периода \* фотоокисления полимерных пленок [1—4]. Однако этот метод не получил широкого распространения и в большинстве случаев был использован для изучения узкого круга веществ. Причиной этого явились, по-видимому, затруднения при определении малых количеств поглощаемого кислорода по падению давления в замкнутой системе, когда летучие продукты фотоокисления могут исказить результаты опыта, в частности, создавая противодействие. Эти затруднения устраняются при использовании метода, основанного на улавливании поглотительными растворами кислых летучих продуктов, образующихся непосредственно при УФ-облучении полимера в токе кислорода [5]. Указанный метод был использован ранее для поливинилхлорида (ПВХ), но в принципе он применим и для других полимеров.

Оценка эффективности светостабилизаторов по их влиянию на скорость выделения кислых летучих продуктов непосредственно при УФ-облучении полимеров (эффект прямого действия). При фотоокислении, например полипропилена (ПП) и натурального каучука, выделяющиеся кислые газы представляют собой продукты фотоокислительной деструкции полимеров, в частности  $\text{CO}_2$ , при облучении ПВХ и хлорсодержащего каучука «наирит» — преимущественно  $\text{HCl}$ , при облучении нитроцеллюлозы — окислы азота и т. д. Но поскольку во всех указанных случаях летучие продукты имеют кислый характер, определение скорости их выделения может быть произведено одним и тем же унифицированным способом. Из рис. 1 видно, что кривые выделения кислых газов являются характерными для различных полимеров.

В данной работе мы применили ранее описанную установку и методику [5] для оценки эффективности широкого круга УФ-абсорберов (в большинстве случаев новых), антиоксидантов и их смесей при фотоокислении ПП и полстирола (ПС).

**Полипропилен.** Кривые выделения кислых газов при фотоокислении ПП в присутствии некоторых добавок имеют вид, представленный на рис. 2. Время от начала фотоокисления до нейтрализации выделяющимися газами 1 мл 0,01 н. раствора  $\text{NaOH}$  принимается за величину индукционного периода  $\tau$ . Как видно из рисунка, типичные УФ-абсорберы эффек-

\* Аналогичный критерий широко используется для оценки эффективности антиоксидантов при термоокислении полимеров.

тивно предохраняют полимер от фотоокислительной деструкции, что выражается в увеличении индукционного периода и уменьшении скорости последующего фотоокисления. Известный фотосенсибилизатор — бензофенон — оказывает обратное действие.

Снижение температуры опыта (с 75—80 до 35—40°) и «отделение» коротковолновой части спектра (путем замены кварцевых трубок на пирексовые) приводит к увеличению индукционного периода фотоокисления не-

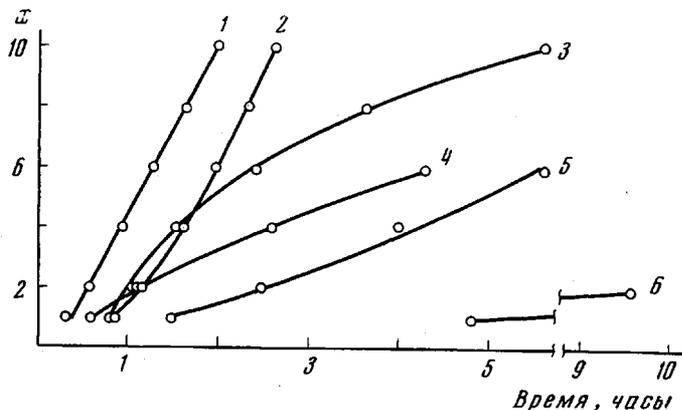


Рис. 1. Скорость выделения кислых газов при фотоокислении ПВХ (1); ПП (2); натурального каучука «светлый креп» (3); хлорсодержащего каучука «наирит» (4); нитроцеллюлозы (5) и ПС (6). Здесь и на рис. 2  $x$  — количество кислых газов, эквивалентное мл 0,01 н. раствора NaOH

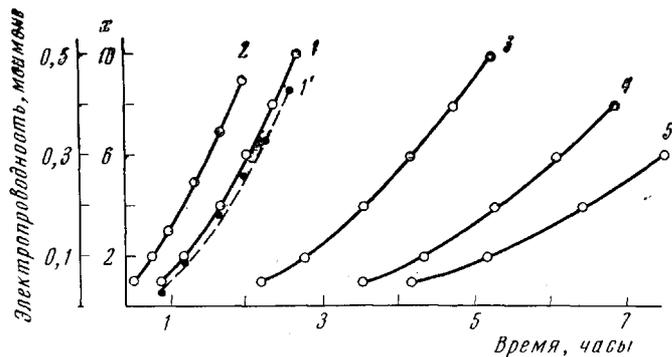


Рис. 2. Влияние различных добавок (0,01 моль/кг) на фотоокисление ПП:

1 — ПП без добавок; 1' — то же, по измерениям электропроводности раствора; 2 — бензофенон; 3 — антиоксидант 22-46; 4 — 2-окси-4-метокси-бензофенон; 5 — 2,4-диоксибензофенон

стабилизированного ПП (с 1,5 до 3,0 и 8,5 час. соответственно)\*. Концентрационная зависимость индукционного периода фотоокисления ПП в присутствии светостабилизаторов до концентрации 0,03 моль/кг (рис. 3) близка к линейной. Таким образом, получаемые результаты подтверждают известные положения [1, 6, 7].

Проверка возможности регистрации результатов опытов по электропроводности водного раствора, поглощающего выделяемые кислые продукты, показала применимость этого способа (кривые 1 и 1' на рис. 2 практически совпадают). Преимуществом его является возможность автоматизации записи результатов. Аналогичный способ (по изменению pH поглотительного раствора) был применен при изучении термоокислительной стойкости полиолефинов [8].

\* Для стабилизированного ПП при снижении температуры индукционный период увеличивается примерно в той же степени (в 2—3 раза).

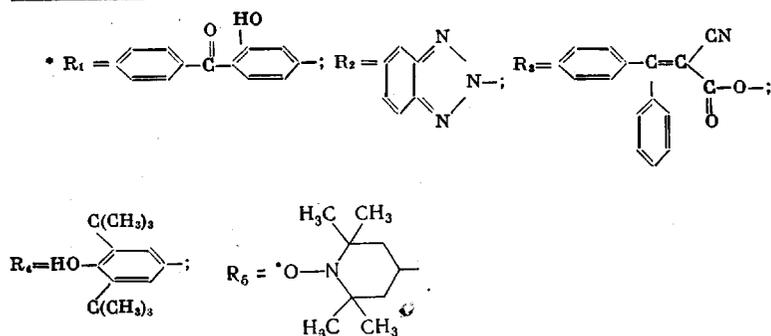
Таблица 1

## Эффективность стабилизаторов при фотоокислении III

| Соединение, №             | Стабилизатор   | Т. пл., °С  | τ фотоокисления, часы |
|---------------------------|--|-------------|-----------------------|
|                           | Без стабилизатора  | —           | 1,5—1,6               |
| Производные бензофенона   |  |             |                       |
| 1                         | $R_1^* - OC_6H_5$  | 48—49       | 4,6                   |
| 2                         | $R_1 - O - (CH_2)_6 - O - R_1$   | 143—144     | 2,4                   |
| 3                         | $R_1 - O - CO - O - R_1$   | 149         | 2,5                   |
| 4                         | $R_1 - O - CH_2 - CH(OH) - CH_2 - O - R_1$                                 | 149—150     | 2,4                   |
| 5                         | $R_1 - O - CO - \text{C}_6\text{H}_4 - CO - O - R_1$                       | 240—241     | 3,1                   |
| 6                         | 5,5'-Метилен-бис-( $R_1 - OH$ )  | 194—195     | 4,6                   |
| 7                         | 5,5'-Тио-бис-( $R_1 - OH$ )  | 236—237     | 5,5                   |
| 8                         | $2' - Cl - R_1 - O - CO - \text{C}_6\text{H}_3(OH) - \text{C}_6\text{H}_4$ | 118—119     | 2,9                   |
| 9                         | $R_1 - R_2$  | 139—140     | 2,3                   |
| 10                        | $R_1 - O - CO - (CH_2)_2 - S - (CH_2)_2 - CO - O - R_1$                    | 42—44       | 4,5                   |
| 11                        | $4' - OC_6H_5 - R_1 - OH$  | 103,5—104,5 | 5,3                   |
| 12                        | $4' - OC_6H_5 - R_1 - OC_6H_5$   | 94,5        | 4,6                   |
| 13                        | $6 - CH_3 - R_1 - OH$  | 137—138     | 10,2                  |
| 14                        | 5-α-Метилбензил- $R_1 - OH$  | 157,5       | 5,4                   |
| 15                        | 1-Бензоилнафтол-2  | 140—140,5   | 4,7                   |
| 16                        | 2-Окси-4-метоксифенилкаприлкетон   | 48,5—49,0   | 3,3                   |
| 17                        | $R_1 - O - CO - R_4$   | 141—142     | 4,8                   |
| 18                        | $R_1 - O - CO - (CH_2)_2 - R_4$  | 123—124     | 3,6                   |
| Производные бензотриазола |  |             |                       |
| 19                        | 2- $R_2$ - <i>n</i> -крезол  | 129—130     | 2,7                   |
| 20                        | 2(5'-Cl- $R_1$ )-6-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - <i>n</i> -крезол     | 139—141     | 2,5                   |
| 21                        | 2,4-Ди- $R_2$ -5-метилрезорцин   | 282         | 1,9                   |
| 22                        | 4- $R_2$ -5-метилрезорцин  | 148—149     | 8,2                   |
| 23                        | 1- $R_2$ -нафтол-2   | 139—140     | 3,7                   |
| Эфиры салициловой кислоты |  |             |                       |
| 24                        | Фенилсалицилат   | 43          | 3,6                   |
| 25                        | 5,5'-Сульфон-бис-(фенилсалицилат)  | 220—222     | 2,2                   |
| Производные акрилонитрила |  |             |                       |
| 26                        | $R_3 - C_6H_5$   | 94—95       | 2,2                   |
| 27                        | $R_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - S - \text{C}_6\text{H}_4 - R_3$              | 176         | 1,7                   |
| 28                        | $R_3 - R_6$  | 142—143     | 10,5                  |
| 29                        | 4- $R_3$ -2,2,6,6-тетраметилпиперидин                                      | 106—107     | 12,0                  |
| 30                        | 4- $R_3$ -фенил-β-нафтиламин   | 155—157     | 4,0                   |
| 31                        | N- $R_3$ - <i>n</i> -оксифенил-β-нафтиламин                                | 242—244     | 1,8                   |
| Азометины                 |  |             |                       |
| 32                        | Бензилальанилин  | 50—51       | 2,8                   |
| 33                        | Салицилальанилин   | 50—51       | 4,6                   |
| 34                        | $R_5 - N = CH - \text{C}_6\text{H}_3(OH) - \text{C}_6\text{H}_4$           | 156         | 13,2                  |
| 35                        | $R_5 - N = CH - \text{C}_6\text{H}_3(O) - \text{C}_6\text{H}_4$            | 137,5       | 6,9                   |
| 36                        | $R_5 - N = CH - \text{C}_6\text{H}_3(OH)(OCH_3) - \text{C}_6\text{H}_4$    | 131         | 8,8                   |
| 37                        | $R_5 - N = CH - R_4$   | 163         | 6,9                   |

Таблица 1 (продолжение)

| Соединение, №                    | Стабилизатор  | Т. пл., °С | τ светоокисления, часы |
|----------------------------------|---|------------|------------------------|
| <b>Металлические производные</b> |   |            |                        |
| 38                               | Ацетилацетонат кобальта   | 240        | 0,6                    |
| 39                               | Ацетилацетонат никеля   | 228        | 1,6                    |
| 40                               | Диэтилдитиокарбамат цинка   | 179        | 3,0                    |
| 41                               | Дибутилдитиокарбамат никеля   | 90         | 4,3                    |
| 42                               | Дипецилдитиофосфат меди   | Жидкость   | 2,9                    |
| 43                               | Дидецилдитиофосфат никеля   | Жидкость   | 6,9                    |
| <b>Антиоксиданты</b>             |   |            |                        |
| 44                               | Октадециловый эфир 3,5-ди-трет.бутил-4-оксифенилпропионовой кислоты | 50—51      | 1,8                    |
| 45                               | 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол)                        | 130—131,5  | 3,2                    |
| 46                               | 2,2'-Тио-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол)                            | 83—84      | 3,7                    |
| 47                               | Фенил-β-нафтиламин  | 107        | 8,3                    |
| 48                               | 4,4'-Диметоксибифениламин   | 102—103    | 9,3                    |
| 49                               | 4,4'-Диметоксибифенилазотокись                                      | 150        | 8,9                    |
| 50                               | Дилаурил-3,3'-тиодипропионат  | 43—44      | 2,4                    |
| 51                               | Фосфит продукта алкилирования фенола стиролом (фосфит II-24)        | Жидкость   | 6,4                    |
| 52                               | 2,2,6,6-Тетраметил-4-бензоатпиперидин-1-оксил                       | 98—100     | 6,5                    |



В табл. 1 приведены результаты исследований УФ-абсорберов и антиоксидантов при светоокислении ПП (индекс расплава 0,45 г/10 мин, зольность 0,075%). Стабилизаторы вводили в порошкообразный полимер с помощью легколетучего органического растворителя, который затем удаляли испарением на воздухе. Концентрация стабилизатора 0,01 моль/кг, навеска полимера 1,2 г; температура опытов 75—80°, скорость подачи кислорода 200 мл/мин. Реакционные трубки (кварцевые) расположены между двумя лампами ПРК-2 на расстоянии 20 см от каждой из них. Приведенные результаты являются средними не менее, чем из двух измерений.

Если выделить наиболее распространенные классы УФ-абсорберов (производные бензофенона, бензотриазола, акрилонитрила и эфиров салициловой кислоты), то их типичные представители по уменьшению эффективности располагаются в ряд: 2-окси-4-октоксибензофенон (1) \* > фенилсалицилат (24) > 2-(2'-окси-5'-метилфенил)бензотриазол (19) > этиловый эфир α-циан-β, β-дифенилакриловой кислоты (26). В таком же порядке располагаются эти классы соединений и у Балабана [2]. Действительно, наиболее широкое применение в мировой практике для свето-стабилизации полиолефинов нашли именно производные бензофенона.

Рассмотрим зависимость эффективности стабилизаторов от химического строения внутри отдельных классов.

\* Цифра указывает номер соединения в табл. 1.

Влияние «сдвоения» молекул. Присутствие двух одинаковых светостабилизирующих группировок в одной молекуле (при прочих равных условиях) не только не приводит к увеличению эффективности, но даже снижает ее. Эту закономерность можно наблюдать во всех типичных классах УФ-абсорберов. Так, соединения 2–5 менее эффективны, чем 1. Соединение 21 по эффективности уступает 19. Соединения 25 и 27 менее эффективны, чем 24 и 26 соответственно.

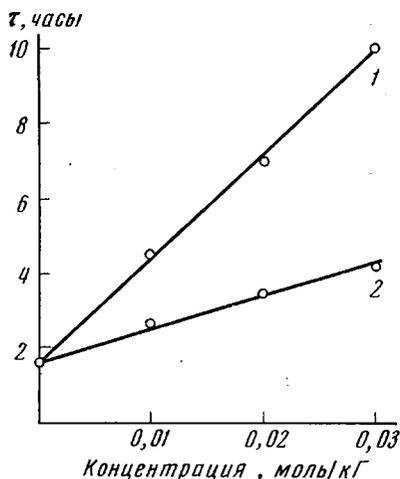


Рис. 3. Концентрационная зависимость индукционного периода фотоокисления  $\tau$  ПП в присутствии бензофенона ОО (1) и тинувина П (2)

Влияние свободных гидроксильных групп и других факторов. Если в молекулах типичных УФ-абсорберов кроме *o*-гидроксила, принимающего участие в образовании внутримолекулярной водородной связи, присутствует вторая гидроксильная группа, свободная от этой связи, то такие вещества обладают повышенной светостабилизирующей эффективностью. Так, 2,4-диоксибензофенон\* более эффективен, чем 2-окси-4-метоксибензофенон (рис. 2), а соединение 11 эффективнее своего аналога с замещенной в положении 4 группой — соединения 12. Соединения 6 и 7 по эффективности превосходят 2 и 10 соответственно.

Положительное влияние свободной гидроксильной группы наблюдается и по данным Балабана [2]: резорцинмоносалицилат более эффективен, чем фенилсалицилат.

Производные бензофенона со свободными гидроксильными группами обладают еще и тем преимуществом, что они при ингибированном термоокислении ПП не только не снижают эффективность сильного анти-

Такой же вывод о влиянии «сдвоения» молекул на их эффективность следует и из данных работы [2]: резорциндисалицилат и дисалицилалэтилендиамин менее эффективны, чем соответственно резорцинмоносалицилат и салицилаланилин.

Снижение эффективности светостабилизаторов наблюдается при введении в одну молекулу не только одинаковых, но и разных фрагментов. Так, комбинация в одной молекуле фрагментов бензофенона и салицилата 8, бензофенона и акрилонитрила 9 приводит к эффекту меньшему, чем в случае 1.

Наличие в связующем мостике бисбензофенонов такого звена, которое способно обрывать цепи окисления, повышает эффективность: соединение 7 более эффективно, чем 6, а 10 более эффективно, чем 2.

Таблица 2  
Влияние производных бензофенона на эффективность антиоксиданта 22-46 при термоокислении ПП  
(200°,  $P_{O_2}$  = 300 мм рт. ст., концентрация антиоксиданта и светостабилизатора в полимере по 0,01 моль/кг)

| Производное бензофенона | $\tau$ , часы               |                 |
|-------------------------|-----------------------------|-----------------|
|                         | в индивидуальном применении | в смеси с 22-46 |
| Без УФ-абсорбера        | —                           | 2,2             |
| 6                       | 0,4                         | 4,4             |
| 11                      | 0,2                         | 2,6             |
| 12                      | 0,2                         | 1,7             |
| 13                      | 0,2                         | 3,3             |

\* При необходимости длительной эксплуатации полиолефинов 2,4-диоксибензофенон не применяется ввиду плохой совместимости с полимером [9]. Кроме того, соединения со свободными гидроксильными группами могут придавать нежелательную окраску полимеру.

оксиданта 22-46, но и являются в значительной мере синергистами (табл. 2), хотя обычные УФ-абсорберы проявляют антагонистический эффект [10].

Замена 2-оксибензильных колец в производных бензофенона и бензотриазола на 2-оксинафтильные (15 и 23) не снижает и может даже повысить их способность ингибировать фотоокисление, несмотря на, вероятно, пониженную совместимость с полимером.

Замена в производном бензофенона бензильного кольца, не входящего в основную функциональную часть молекулы, на алифатический радикал (соединение 16) улучшает совместимость с полиолефинами [9, 11], но снижает способность ингибировать фотоокисление.

Производные бензофенона 13 и бензотриазола 22, синтезированные на основе 5-метилрезорцина, значительно превосходят по эффективности все другие производные соответствующих классов. Возможно, что своей эффективностью эти соединения обязаны наличию не только свободной гидроксильной группы, но и заместителю в положении 6. Известно [12], что введение метильной группы в положение 6 производных 2-оксибензофенона ослабляет внутримолекулярную водородную связь. Этот факт в сочетании с приведенными данными позволяет предположить, что для проявления наибольшей эффективности светостабилизатора энергия водородной связи в его молекуле должна быть не максимальной, а оптимальной. Возможно, что и пониженная эффективность бисбензофенонов по сравнению с монобензофенонами связана, в частности, с менее благоприятными (более далекими от оптимума) энергиями внутримолекулярной водородной связи.

Металлические производные. Светостабилизирующая эффективность металлических производных зависит как от природы металла, так и от природы органического остатка. Наиболее эффективны — никелевые производные. Дитиокарбаматы 40, 41 и дитиофосфаты 42, 43 могут проявлять высокую эффективность. Ацетилацетонаты 38, 39 не эффективны.

Стабильные радикалы. Весьма эффективными светостабилизаторами проявили себя некоторые стабильные радикалы — соединения 28, 34—37, 49, 52. Эти результаты пока не имеют объяснения. Не будучи способными к образованию внутримолекулярных циклов за счет водородных связей, типичных для классических УФ-абсорберов, такие соединения работают, по-видимому, как тушители возбужденных состояний и как ингибиторы радикальных процессов окисления.

На практике свободные радикалы пока не находят широкого применения, что, по крайней мере для некоторых из них, является следствием их сравнительно низкой термической стабильности. Однако их весьма высокая светостабилизирующая эффективность не вызывает сомнений. Об этом же свидетельствуют и литературные данные [13—15]. Наиболее эффективными из исследованных соединений радикального типа являются такие, которые содержат в своей молекуле одновременно и фрагменты УФ-абсорберов — соединения 28, 34.

Интересно сравнение эффективности свободных радикалов 28, 49 и соответствующих им аминов 29, 48. Как показывают результаты, их эффективности близки. Возможно, что в условиях опыта амины превращаются в N-окисные свободные радикалы.

Интересным и важным обстоятельством является то, что пространственно затрудненные алифатические амины, в отличие от ароматических, не окрашивают полимер.

Антиоксиданты в качестве светостабилизаторов. Известно, что антиоксиданты в зависимости от условий их применения могут проявлять как фотосенсибилизирующие, так и светостабилизирующие свойства [16, 17]. В тех случаях, когда антиоксиданты работают в качестве светостабилизаторов, наиболее эффективны амины [16].

Представляло интерес определить, как типичные антиоксиданты (фенолы, амины, сульфиды и фосфиты) будут проявлять себя в наших условиях. Приведенные данные подтверждают (соединения 44—48, 50, 51), что антиоксиданты способны эффективно ингибировать фотоокисление, и наибольшую эффективность проявляют действительно амины 47, 48.

Присутствие антиоксидантов в полимере приводит в результате фотоокисления к окрашиванию в светлые (в случае фенолов) или темные (в случае ароматических аминов) тона. Поэтому логичным является допущение [16], что окрашенные продукты превращения также вносят свой вклад в общий эффект светостабилизации.

Двойственность свойств антиоксидантов, т. е. способность и фотосенсибилизировать деструкцию полимера, и ингибировать процесс окисления, дает возможность в зависимости от условий преобладать тому или иному воздействию антиоксиданта на полимер. Например, при недостатке или полном отсутствии кислорода, когда затруднено проявление ингибирующих свойств, в большей мере могут проявляться фотосенсибилизирующие свойства антиоксиданта. В других случаях, например, при достаточном количестве кислорода и, особенно, при совместном применении с УФ-абсорбером — тушителем возбужденных состояний, когда затруднено проявление сенсibiliзирующих свойств антиоксиданта, последний ведет себя как эффективный ингибитор фотоокисления и эффективный синергист (по отношению к УФ-абсорберу).

Получение и исследование веществ, молекулы которых содержат одновременно фрагменты УФ-абсорберов и антиоксидантов, представляет несомненный интерес с теоретической точки зрения. В табл. 1 представлено несколько таких веществ (10, 17, 18, 29, 30, 34), однако вопрос о практической целесообразности введения упомянутых фрагментов в одну молекулу не может быть решен однозначно. Каждый конкретный случай необходимо рассматривать специально.

Смеси стабилизаторов. При ингибировании термоокисления полимеров широко используют синергические смеси. Для полиолефинов такие смеси обычно включают в себя антиоксиданты из различных классов соединений. Представляло интерес проверить, имеет ли место аналогичный синергизм при совместном использовании УФ-абсорберов из различных классов.

В качестве типичных представителей были выбраны вышеупомянутые 2-окси-4-октоксибензофенон (бензон ОО), фенилсалицилат (салол), 2-(2'-окси-5'-метилфенил)бензотриазол (тинувин П) и этиловый эфир  $\alpha$ -циан- $\beta$ , $\beta$ -дифенилакриловой кислоты (ЦЭ-2), которые испытывались в смесях попарно во всевозможных сочетаниях (табл. 3). Эти же четыре УФ-абсорбера были испытаны в смеси с антиоксидантом 22-46.

Как видно из приведенных данных, ни в одном из случаев применения смеси УФ-абсорберов взаимного усиления эффективности не наблюдается. Наоборот, для многих смесей имеет место антагонизм. В наименьшей мере отрицательное влияние совместного присутствия сказывается при применении ЦЭ-2, который в сочетании с бензоном ОО и с тинувином П обеспечивает эффект, близкий к аддитивному.

В сочетании УФ-абсорбер + антиоксидант все смеси проявили синергический эффект. Однако в таком сочетании соотношения эффективностей УФ-абсорберов по сравнению с индивидуальным применением могут меняться. Синергический эффект имеет место и при применении УФ-абсорберов с антиоксидантами 46, 50, а также со свободным радикалом 52.

**Полистирол.** По этой же методике некоторые характерные светостабилизаторы были исследованы в смеси с ПС (марка А).

Для ПС, так же как и для ПП, снижение температуры опыта (с 75—80 до 35—40°) и отделение коротковолновой части спектра приводит к увеличению индукционного периода фотоокисления нестабилизированного полимера (с 4,8 до 8,1 и 22,0 час. соответственно). Концентрационная за-

Т а б л и ц а 3

**Эффективность смесей стабилизаторов при  
светоокислении ПП**  
(Концентрация компонентов — по 0,01 моль/кг)

| Смесь стабилизаторов              | Сумма индукционных периодов при раздельном применении *, часы | $\tau$ при совместном применении, часы |
|-----------------------------------|---|--|
| <b>УФ-абсорбер + УФ-абсорбер</b>  |   |  |
| Бензон ОО + салол                 | 6,5   | 4,4                                    |
| Бензон ОО + тинувин П             | 5,6   | 4,5                                    |
| Бензон ОО + ЦЭ-2                  | 5,1   | 4,9                                    |
| Салол + тинувин П                 | 4,7   | 3,7                                    |
| Салол + ЦЭ-2                      | 4,2   | 3,6                                    |
| Тинувин П + ЦЭ-2                  | 3,3   | 3,2                                    |
| <b>УФ-абсорбер + антиоксидант</b> |   |  |
| 22-46 + бензон ОО                 | 6,1   | 7,2                                    |
| 22-46 + салол                     | 5,2   | 7,1                                    |
| 22-46 + тинувин П                 | 4,3   | 5,8                                    |
| 22-46 + ЦЭ-2                      | 3,8   | 5,0                                    |

\* Сумма дана за одноразовым вычетом величины индукционного периода светоокисления нестабилизированного ПП.

висимость индукционного периода фотоокисления ПС в присутствии 2-окси-4-метоксибензофенона и тинувина П до концентрации 0,03 моль/кг близка к линейной.

В табл. 4 приведены величины индукционного периода светоокисления ПС при концентрации стабилизатора 0,01 моль/кг. Последний вводили в порошкообразный полимер с помощью спирта, который затем удаляли испарением на воздухе. Условия опытов такие же, как и в случае ПП.

Как видно из приведенных данных, эффективность действия стабилизаторов в ПС проявляется в значительно меньшей степени, чем в ПП, что, возможно, связано с влиянием продуктов светоокисления самого полимера, обладающих светостабилизирующим действием [18]. Но все же некоторые закономерности действия добавок можно заметить.

Как и в случае ПП, незамещенный бензофенон проявляет себя фотосенсибилизатором. В отличие от ПП, в ПС производные бензотриазола 19 и 22 по эффективности могут успешно конкурировать с производными бензофенона 1, 4. Бисбензофенон 4 не имеет преимуществ перед монобензофенонами. Антиоксидант 22-46 защищает ПС от светоокисления менее эффективно, чем УФ-абсорберы.

Из испытанных в ПС соединений наиболее эффективным светостабилизатором, как и в случае ПП, проявил себя свободный радикал 34.

Оценка эффективности светостабилизаторов по их влиянию на изменение термоокислительной стойкости полимера в результате УФ-облучения (эффект последейства).

Суть данного метода заключается в следующем. Стабилизированный антиоксидантом полимер в конкретных условиях характеризуется определенным значением индукционного периода термоокисления и определенной скоростью его уменьшения в результате предварительного УФ-облучения (рис. 4). Дополнительное введение в полимер светостабилизатора, естественно, замедляет вызванное УФ-облучением падение термоокислительной стойкости, в то время как фотосенсибилизатор, наоборот, ускоряет его. Изменение индукционного периода термоокисления в результате дополнительного введения светостабилизатора при нулевом времени облу-

чения, т. е. для необлученных образцов, характеризует влияние светостабилизатора на эффективность антиоксиданта.

Данным методом некоторые характерные светостабилизаторы были исследованы в полиэтилене низкого давления марки П-4020 с индексом расплава 3 г/10 мин. По 100 мг стабилизированного порошкообразного полимера помещали в стеклянные чашечки и подвергали облучению лампой ПРК-2 на специальной установке, обеспечивающей с помощью вибрации (частота 50 гц) интенсивное перемешивание и равномерность облучения всей композиции. После облучения полимер пересыпали в реакционные сосуды для определения индукционного периода термоокисления при



Рис. 4. Зависимость индукционного периода термоокисления ПЭ, стабилизированного антиоксидантом 22-46 (0,01 моль/кг), от продолжительности предварительного УФ-облучения на воздухе

стойкости следует, что бензофенон сенсibilизирует фотоокисление ПЭ, в то время как его орто-оксипроизводные (монобензофеноны) проявляют значительные светостабилизирующие свойства. Наиболее эффективным светостабилизатором из проверенных является свободный радикал 34, а наименее эффективными — бисбензофенон 2 и производное акрилонитрила 26.

Сравнение этих данных с результатами, полученными на ПП по выделению кислых летучих продуктов непосредственно при УФ-облучении полимера, показывает их хорошее соответствие.

200° и давлении кислорода 300 мм рт. ст. на известной установке [19]. Полученные результаты (средние не менее, чем из двух измерений) представлены в табл. 5. Содержание антиоксиданта и светостабилизатора в полимере по 0,01 моль/кг.

Из полученных данных видно, что исследованные светостабилизаторы в данных условиях антиоксидантами не являются и не становятся таковыми в результате УФ-облучения. Некоторые светостабилизаторы являются антагонистами антиоксиданта 22-46 (1, 2, 19), и лишь 2,4-диоксибензофенон проявляет значительный синергический эффект.

Из рассмотрения величин остаточной (после облучения) термоокислительной

Таблица 4

Эффективность стабилизаторов при светоокислении ПС

| Стабилизатор               | τ, часы | Стабилизатор       | τ, часы |
|----------------------------|---------|--------------------|---------|
| Без стабилизатора          | 4,8     | 19                 | 5,9     |
| Бензофенон                 | 4,0     | 22                 | 6,1     |
| 2-Окси-4-метоксибензофенон | 5,8     | 34                 | 6,8     |
| 1                          | 5,9     | Антиоксидант 22-46 | 5,4     |
| 4                          | 5,2     |                    |         |

По-видимому, таким способом светостабилизаторы могут быть исследованы в различных полимерах, подверженных термо- и светоокислительной деструкции, и в принципе этот метод может быть унифицирован. Действительно, с различными методическими вариациями влияние предварительного УФ-облучения на изменение термической или термоокислительной стойкости, т. е. эффект последствия, исследовали на таких мало похожих друг на друга полимерах, как ПВХ [20] и полиолефины [8, 10].

В заключение следует подчеркнуть, что закономерности влияния химического строения на эффективность светостабилизаторов, полученные

## Эффективность светостабилизаторов ПЭ

| Светостабилизатор      | τ термоокисления в смеси с антиоксидантом 22-46 * |                                     |    |    | Светостабилизатор | τ термоокисления в смеси с антиоксидантом 22-46 * |                                     |    |    |
|------------------------|---|-------------------------------------|----|----|-------------------|---|-------------------------------------|----|----|
|                        | необлученный, часы                                | облучение (% к необлученному), часы |    |    |                   | необлученный, часы                                | облучение (% к необлученному), часы |    |    |
|                        |   | 1                                   | 2  | 3  |                   |   | 1                                   | 2  | 3  |
| Без светостабилизатора | 3,3   | 64                                  | 42 | 30 | 2                 | 2,2   | 64                                  | 45 | 41 |
| Бензофенон             | 3,0   | 20                                  | 17 | 13 | 19                | 1,8   | 67                                  | 61 | 50 |
| 2,4-Диоксифенол        | 4,3   | 74                                  | 60 | 49 | 26                | 3,0   | 67                                  | 53 | 43 |
| 1                      | 2,3   | 74                                  | 57 | 52 | 34                | 3,5   | 80                                  | 71 | 71 |

\* При введении в полимер одного лишь светостабилизатора (без антиоксиданта 22-46) индукционный период термоокисления до и после облучения равен 0,2 часа, как и в случае нестабилизированного полимера.

на полиолефинах, возможно, окажутся свойственными и для других полимеров, однако переносить их автоматически (без проверки) на принципиально иные полимеры недопустимо.

Авторы выражают благодарность В. Я. Шляпнтоху и А. Ф. Луковникову за постоянный интерес к работе и полезные советы.

## Выводы

1. Предложены ускоренные методы оценки эффективности светостабилизаторов по их влиянию на скорость выделения кислых летучих продуктов непосредственно при УФ-облучении полимеров (эффект прямого действия) и на изменение термоокислительной стойкости полимеров в результате предварительного УФ-облучения (эффект последствия).

2. В индивидуальном и совместном применении исследовано большое количество УФ-абсорберов и антиоксидантов. Изучена зависимость их эффективности как светостабилизаторов полиэтилена, полипропилена и полистирола от химического строения.

3. Наиболее эффективными светостабилизаторами проявили себя производные бензофенона и бензотриазола, синтезированные на основе 5-метилрезорцина, свободные иминоксильные радикалы, амины и особенно соединения со смешанными функциями антиоксидантов и УФ-абсорберов.

4. Высказано предположение, что для проявления наибольшей эффективности в полиолефинах энергия внутримолекулярной водородной связи, образующей квазароматический цикл в молекулах УФ-абсорберов (при прочих равных условиях), должна быть не максимальной, а оптимальной.

Научно-исследовательский институт химиков для полимерных материалов

Поступила в редакцию 12 VII 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, В. Я. Ефремов, Б. В. Розынов, Ю. Е. Виленц, Пласт. массы, 1962, № 9, 4.
2. L. Balaban, Chem. průmysl., 13, 45, 1963.
3. L. Durisiova, Z. Manasek, D. Bellus, Plaste und Kautschuk, 14, 387, 1967.
4. Z. Wolkober, E. Kovacs, Kinetics and Mechanism Polyreactions, v. 5, Budapest, 1969, p. 389.
5. Ю. И. Темчин, Е. Ф. Бурмистров, Л. И. Кислякова, М. П. Иконникова, Пласт. массы, 1968, № 12, 60.
6. Г. Я. Гордон, Стабилизация синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963, стр. 108.

7. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, изд-во «Наука», 1964, стр. 125.
8. M. Laszko, M. Voõ, *Plaste und Kautschuk*, 15, 411, 1968.
9. Ю. И. Темчин, Е. Ф. Бурмистров, Ф. М. Егидис, Р. С. Бурмистрова, Н. В. Мартынов, Л. А. Скрипко, Е. И. Переверзева, М. А. Киселева, Сб. Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов, вып. 4, Тамбов, 1970, стр. 267.
10. Ю. И. Темчин, Е. Ф. Бурмистров, Г. И. Кутимова, *Пласт. массы*, 1967, № 8, 64.
11. Я. А. Гурвич, Ю. Б. Зимин, Л. С. Солодарь, Е. Н. Матвеева, А. А. Козодой, П. И. Левин, Л. М. Лугова, *Пласт. массы*, 1969, № 7, 30.
12. P. Hrdlovic, N. Schubertova, V. Arventiev, H. Wexler, *Collect. czechoslov. chem. Communic.*, 36, 1948, 1971.
13. Пат. США 3503982, 1970.
14. Франц. Пат. 1536106, 1968.
15. И. П. Маслова, Н. А. Глазунова, А. С. Баранова, Р. С. Байракова, Т. А. Трунина, Н. В. Ольховская, Сб. Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов, вып. 4, Тамбов, 1970, стр. 48.
16. Ю. С. Зуев, А. Ф. Постовская, *Световое старение, защита и рецептура изделий из цветной резины*, Госхимиздат, 1959, стр. 9, 17.
17. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, изд-во «Наука», 1964, стр. 124, 129.
18. П. И. Селиванов, Э. И. Кириллова, А. Ф. Луковников, *Высокомолек. соед.*, Б12, 580, 1970.
19. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, *Высокомолек. соед.*, 2, 1409, 1960.
20. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, изд-во «Наука», 1964, стр. 142, 160.

---

**INVESTIGATION OF THE EFFICIENCY OF LIGHT  
STABILIZERS FOR POLYMERS BY ACCELERATED METHODS**

*Yu. I. Temchin, E. F. Burmistrov, L. A. Skripko,  
R. S. Burmistroya, Yu. Y. Kokhanov, M. A. Gushchina,  
E. G. Rosantsev*

Summary

Some accelerated methods for the assessment of the efficiency of light stabilizers are suggested. These methods have been used for investigation of a large number of UV-absorbers and antioxidants separately and in combination on polypropylene, polyethylene and polystyrene. The dependence of the efficiency of the light stabilizers used on the chemical structure has been studied. The most efficient stabilizers are the compounds whose molecules contain both the fragments of free iminoxyl radicals and UV-absorbers.