ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XVIII 1976 № 3

УДК 541.64:543.422:547.792

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ СВЕТОСТАБИЛИЗАТОРОВ ИЗ КЛАССА 2-(2′-ОКСИФЕНИЛ)-БЕНЗОТРИАЗОЛОВ В БЛОЧНОМ ПОЛИСТИРОЛЕ

М. Н. Волкотруб, Т. А. Рубцова, А. Ф. Луковников

Изучена эффективность светостабилизаторов из класса 2-(2′-оксифенил)бензотриазола в блочном полистироле. Показано, что светостабилизирующая эффективность определяется прочностью Н-связи в хелатном цикле и экранирующей способностью изучаемых соединений.

Для защиты полимеров от воздействия света применяют светостабилизаторы различной химической структуры, наибольшее распространение из которых получили производные 2-оксибензофенона и 2-оксифенилбензотриазола. Эти соединения имеют в своей структуре квазиароматический цикл, возникающий в результате внутримолекулярной водородной связи. Показано [1], что при возбуждении Н-связь в квазиароматическом цикле не нарушается, а даже упрочняется за счет возрастания доли энергии π-электронного взаимодействия. Именно этот цикл обусловливает высокое поглощение 2-оксифенилбензотриазолов в области 300—400 *нм* [2] и обеспечивает быстрый процесс диссипации поглощенной энергии без химического разрушения самих соединений. Изучение светостабилизирующей эффективности 2-оксибензофенонов показало, что их защитный эффект в значительной степени зависит от прочности водородной связи в квазиароматическом цикле [3].

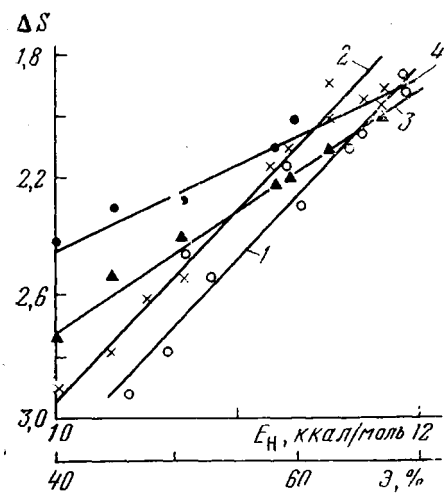
Поскольку производные 2-(2′-оксифенил)бензотриазола также содержат в своей структуре цикл с внутримолекулярной Н-связью, представилось целесообразным получить некоторые спектроскопические параметры, характеризующие абсорбционные свойства и прочность Н-связи в таком цикле, а также установить их влияние на светозащитные свойства стабилизаторов. Такие данные позволяют углубить знания о процессах светостабилизации полимеров и синтезировать более эффективные светостабилизаторы в данном ряду соединений.

Исследование светостабилизирующей эффективности изучаемых продуктов проведено фотоокислением пленок из блочного полистирола при облучении их нефильтрованным светом лампы ПРК-2. Оценку эффективности светостабилизаторов из класса 2-(2′-оксифенил)бензотриазолов проводили методом ИК-спектроскопии по накоплению в процессе облучения кислородсодержащих групп, на что указывает рост интенсивности полос поглощения в области валентных колебаний карбонильных и карбоксильных групп (1650—1840 $см^{-1}$). В качестве величины, характеризующей степень старения пленок, принимали отношение площади ΔS полос поглощения в области 1650—1840 $см^{-1}$ облученной и необлученной пленки. При исследовании защитной эффективности светостабилизаторов концентрацию их варьировали от 0,014 до 0,05 *моль/кг*. Полученные результаты по кинетике процесса фотоокисления показывают (таблица), что изучаемые соединения являются довольно эффективными светостабилизаторами блочного ПС. Производные 2-(2′-оксифенил)бензотриазола известны как активные УФ-сорбенты. Коэффициент их поглощения в пленке с полимером в обла-

сти 300—400 *нм* составляет 18 000—7200 *кг/моль·см*. В связи с этим была измерена экранирующая способность этих соединений, для расчета которой использовали электронные спектры поглощения в области 350—360 *нм*. Численное значение экранирующей способности светостабилизатора определяли по формулам [4].

$$i_\varphi = \frac{D_и}{D_{ст}+D_и} \cdot \frac{1-10^{-D_{ст}-D_и}}{1-10^{-D_и}}; \qquad Э=(1-i_\varphi)\cdot 100$$

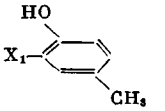
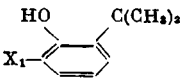
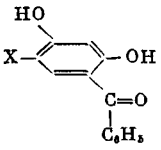
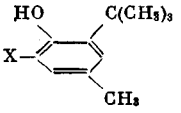
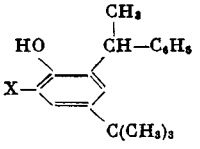
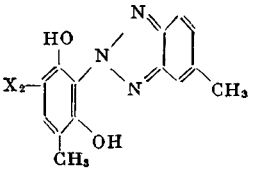
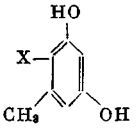
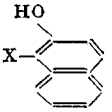
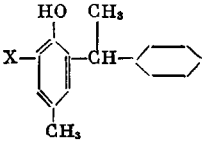
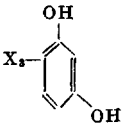
(i_φ — коэффициент экранирования, $Э$ — экранирующая способность %, $D_{ст}$, $D_и$ — оптические плотности стабилизированных и исходных пленок). Оптические плотности стабилизированных пленок при толщине 50 *мкм* определяли по калибровочным графикам, построенным для каждого светостабилизатора. Численные значения экранирующих способностей, приведенные в таблице, характеризуют рассматриваемые соединения как довольно эффективные УФ-сорбенты. Было установлено, что с изменением концентрации светостабилизаторов в интервале 0,01—0,06 *моль/кг* значение $Э$ возрастает незначительно (на 10—12%). Видимо, для полного экранирования дальнейшее увеличение концентрации нецелесообразно, ибо оно может привести к нежелательным процессам диффузии стабилизатора из полимера. Поскольку для 2-(2′-оксифенил)бензотриазолов ответственным за абсорбционные свойства в области 300—400 *нм* является хелатный цикл, была оценена его прочность измерением энергии внутримолекулярной водородной связи $E_н$. Расчет энергии Н-связи проводили по ИК-спектрам двумя методами — по относительному смещению полосы валентного колебания ОН-группы (метод Соколова — Шигорина [5]) и по интенсивности этой полосы (метод Иогансена [6]), что приводило практически к одному значению $E_н$ (таблица). Кроме того, прочность хелатного цикла оценивали по значению химического сдвига δ хелатированного протона в спектрах ЯМР. Линейная зависимость между $E_н$ и δ позволяет использовать их для характеристики прочности внутримолекулярной водородной связи в хелатном цикле. Полученные значения $E_н$ показывают, что энергия водородной связи зависит от размера и положения заместителя в бензольном кольце, содержащем ОН-группу. Так, при введении в *орто*-положение к ОН-группе объемистого заместителя, способствующего пространственному сближению донорных и акцепторных групп (соединения 2, 4 и 9, таблица), наблюдается увеличение энергии внутримолекулярной водородной связи. Полученные спектральные характеристики были сопоставлены со светозащитной эффективностью изучаемых соединений. Существование линейной зависимости между экранирующей способностью и эффективностью показывает (рисунок), что в пленках толщиной 50 *мкм* главным вкладом в светостабилизирующую эффективность производных 2-оксифенилбензотриазола служит экранирующая способность этих соединений.



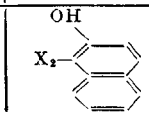
Зависимость стабилизирующей эффективности от экранирующей способности при c=0,014—0,02 *моль/кг* (*1*) и энергии внутримолекулярной водородной связи $E_н$ при концентрации светостабилизаторов 0,014—0,02 (*2*), 0,03 (*3*), 0,05 *моль/кг* (*4*)

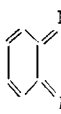
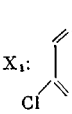
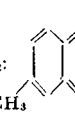
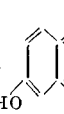
Одновременно с этим наблюдается прямо пропорциональная зависимость светозащитной эффективности и значения энергии внутримолекулярной водородной связи в цикле (рисунок). Такая зависимость показывает,

Спектроскопические характеристики и эффективность производных 2-(2′-оксифенил)бензотриазола

Соединение, №	Формула соединения *	Коэффициент экстинкции $\varepsilon \cdot 10^{-3}$, *кг/моль·см*	ϑ, %	δ хелатированного протона, *м.д.*	E_H, *ккал/моль*	ΔS при концентрации стабилизатора (*моль/кг*)		
						0,014—0,02	0,03	0,05
1		8	52,6	10,72	4,82	2,54	2,4	2,32
2		16,8	69,1	11,8	5,27	1,92	2,00	1,94
3		12,4	60,6	8,76 12,87	–	2,30	2,00	2,02
4		13	64,0	11,27	5,27	2,1	2,30	2,08
5		14,8	59,4	11,2	5,31	2,16	2,22	2,10
6		18	65,2	11,33 11,7	5,33	1,95	2,15	2,07
7		7,6	50,9	–	4,5	2,44	–	–
8		6,08	46,1	10,0	3,9	2,92	2,75	2,42
9		18,3	69,2	11,47	5,4	1,88	2,1	2,04
10		7,3	47,7	10,5	4,3	2,6	–	–

Продолжение таблицы

Соединение, №	Формула соединения *	Коэффициент экстинкции $\varepsilon \cdot 10^{-3}$, *кг/моль·см*	Э, %	δ, хелатированного протона, *м.д*	E_H, *ккал/моль*	ΔS при концентрации стабилизатора (*моль/кг*)		
						0,014—0,02	0,03	0,05
11		8,7	49,7	10,32	4,2	2,78	2,52	2,3

* X:  ; X_1:  ; X_2:  ; X_3:  .

что, чем выше прочность связи в цикле, тем выше стабилизирующая эффективность производных 2-(2′-оксифенил)бензотриазола. Изменение наклона прямых при различных концентрациях светостабилизаторов показывает, что оптимальной концентрацией последних при изучении такой зависимости является 0,014—0,02 *моль/кг*. При дальнейшем возрастании концентрации эффективность стабилизирующего действия выражается менее отчетливо, видимо, вследствие уменьшения совместимости.

Таким образом, как и в случае 2-оксибензофенонов, светостабилизирующая эффективность производных 2-(2′-оксифенил)бензотриазола линейно связана с прочностью водородной связи в хелатном цикле, а последняя зависит от характера заместителей в бензольном кольце, содержащем ОН-группу. Полученные спектроскопические характеристики и их корреляции с эффективностью светостабилизаторов могут быть использованы для выбора рациональных путей синтеза более эффективных светостабилизаторов в ряду 2-(2′-оксифенил)бензотриазола. Линейная зависимость между спектроскопическими характеристиками и эффективностью в данном ряду соединений позволяет использовать спектры поглощения для быстрой оценки эффективности светостабилизаторов.

Пленки получали методом полива из 5%-ного раствора ПС в бензоле на целлофановую подложку, предварительно вводили стабилизатор. Растворитель удаляли испарением (1—2 суток). Полученные таким образом пленки (70±5 *мкм*) легко отделяются от подложки. Размер пленок для испытания методом ИК-спектроскопии 110×260 *мм*. ИК-спектры снимали на приборе UR-10. Ускоренное светостарение проводили под нефильтрованным светом лампы ПРК-2 (интенсивность облучения 20 000±±500 *лк*, температура на поверхности образцов 35°). УФ-спектры пленок снимали на приборе MPS-50L (Япония). ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре высокого разрешения Т-60 фирмы «Вариан» (рабочая частота 60 *Мгц*). В качестве светостабилизаторов полистирола использовали производные 2-(2′-оксифенил)бензотриазола (таблица). Погрешности в определении составляют: δ=±0,05—0,1 *м.д.*, E_H±0,02—0,03 *ккал/моль*, Э=±1—2%.

НИИХИМПолимер

Поступила в редакцию
28 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *Р. Н. Нурмухаметов, Ю. И. Козлов, Д. Н. Шигорин, В. А. Пучков*, Докл. АН СССР, *143*, 1145, 1962.
2. *Н. А. Глазунова, И. П. Маслова, Р. С. Байракова, В. М. Кочина*, Сб. Сопоставительные обзоры по отдельным производствам химической промышленности, вып. 3, НИИТЭХИМ, 1971.
3. *М. Н. Волкотруб, Т. А. Рубцова, А. Ф. Луковников, А. А. Скрипко, Р. С. Бурмистрова*, Пласт. массы, 1974, № 9, 76.
4. *А. П. Пивоваров, А. Ф. Луковников*. Высокомолек. соед., *А9*, 2727, 1967.
5. *Д. Н. Шигорин, А. П. Сколдинов, Т. С. Рябчикова*, Докл. АН СССР, *149*, 341, 1963.
6. *А. В. Иогансен*, Докл. АН СССР, *164*, 610, 1965.