

КИНЕТИКА ФОТООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ФЕНИЛБЕНЗОАТОВ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

В. Б. Иванов, А. А. Ефимов, Г. В. Кутимова

Фениловые эфиры бензойной кислоты и их производные являются эффективными светостабилизаторами полимерных материалов [1—4]. Под действием УФ-света в полимерных матрицах (ПЭ [4, 5]), так же как и в растворах [6], происходит перегруппировка фенилбензоатов в соответствующие 2-оксибензофеноны. Количественных данных по перегруппировке фенилбензоатов в полимерных матрицах, в отличие от растворов, нет. Без этих данных, однако, нельзя понять механизм светостабилизирующего действия фенилбензоатов, так как образующиеся в результате их перегруппировки бензофеноны являются весьма эффективными светостабилизаторами.

В данной работе изучена скорость изомеризации в полимерных матрицах ряда фенилбензоатов, имеющих различное химическое строение и отличающихся по физическим свойствам. Кроме того, изучено действие фенилбензоатов на скорость фотодеструкции ударопрочного ПС.

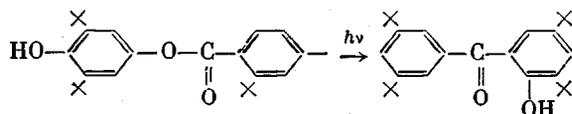
Фенилбензоаты очищали перекристаллизацией из этанола и гептана. Их константы плавления совпадали с литературными значениями.

Растворители — метиленхлорид, бензол и этанол — перегоняли с дефлегматором. В работе использовали ПММА, изготовленный комбинатом «Оргстекло» ($M = 160\ 000$); триацетат целлюлозы (ТАЦ), изготовленный гетерогенным методом на Каунасском заводе искусственного волокна, со степенью ацилирования 98,6%; ПП, изготовленный на Московском нефтеперерабатывающем заводе, и ударопрочный ПС марки УПМ-3Л. Полимеры использовали без предварительной очистки.

Пленки толщиной 30—70 мкм готовили медленным испарением раствора полимера и добавки в метиленхлориде или бензоле на стеклянной поверхности. В промышленные пленки ПП толщиной ~ 100 мкм фенилбензоаты вводили из спиртового раствора при нагревании в течение 3 час. В качестве источников излучения использовали ртутные лампы БУВ-30П, дающие более 80% света с длиной волны 253,7 нм и ПРК-2. Интенсивность падающего на образцы света определяли ферриоксалатным актинометром. За превращением фенилбензоатов следили по изменению спектров поглощения образцов в УФ-области. Квантовые выходы реакций определяли по начальным участкам кинетических кривых.

Эффективность стабилизирующего действия фенилбензоатов оценивали по их влиянию на накопление карбонильных групп и уменьшение количества двойных связей, определяемых по ИК-спектрам облучаемых пленок из ударопрочного ПС толщиной 70 мкм, а также на уменьшение относительного удлинения и удельной ударной вязкости образцов, изготовленных в виде литьевых лопаточек (150 × 10 × 3 мм) и брусков (50 × 6 × 4 мм) соответственно.

При облучении 2',4'-ди-трет.бутилфенилового эфира 3,5-ди-трет.бутил-4-оксибензойной кислоты (БФЭ) в полимерных матрицах в спектрах поглощения наблюдаются изобестические точки. Это свидетельствует о том, что для данного соединения в полимерных матрицах, в отличие от растворов [6], реакция идет только по *орто*-положению ароматического кольца фенильной группы. Остальные фенилбензоаты, изученные в работе, содержат заместители только в *пара*-положении и могут перегруппировываться тоже лишь в 2-оксибензофеноны. Таким образом, реакция перегруппировки протекает по уравнению



В табл. 1 приведены значения квантовых выходов фотоперегруппировки фенилбензоатов в ПП, ПММА и ТАЦ. Из полученных данных можно сделать вывод, что квантовые выходы изомеризации зависят только от

строения фенилбензоатов и не зависят от их концентраций, а также свойств полимерной матрицы. Из анализа кинетических кривых при значительных степенях превращения исходных соединений следует, что квантовый выход реакции не изменяется заметно при образовании 2-оксибензофенонов при концентрациях 0,1 моль/л.

Отметим, что реакционная способность фенилбензоатов в твердых растворах значительно меньше, чем в жидких, но аналогичным образом зависит от строения реагирующих молекул. Так, квантовые выходы расщепления *n*-хлорфенилбензоата и *n*-оксифенилбензоата в этаноле (ос-

Таблица 1

Квантовые выходы фотоперегруппировки фенилбензоатов в полимерных матрицах под действием света с длиной волны 254

Соединение	Т. пл., °С	Полимер	с *, вес. %	Квантовый выход
БФЭ	**	ПММА	4,0	0,018
		ПММА	0,4	0,017
		ТАЦ	0,4	0,017
		ПП	0,1	0,018
<i>n</i> -Трет.бутилфенилбензоат	81–82	ПММА	4,0	0,052
		ПММА	1,0	0,050
		ТАЦ	1,0	0,052
		ПП	0,5	0,052
<i>n</i> -Хлорфенилбензоат	85–85,5	ПММА	4,0	0,054
		ПММА	1,0	0,052
<i>n</i> -Оксифенилбензоат	163–164	ПММА	3,0	0,091
		ПММА	0,5	0,103

* Концентрация стабилизатора.

** Использован технический продукт фирмы «Ciaba-Geigy» (Швейцария).

Таблица 2

Влияние фенилбензоатов (с = 0,5 вес. %) на фотодеструкцию ударопрочного ПС под действием света лампы ПРК-2

Стабилизатор	Время облучения, часы	Относительная концентрация		l *	η **
		карбонильных групп	двойных связей		
БФЭ	0	1,0	1,0	100	100
	5	1,2	0,9	—	—
	10	2,0	0,8	83	73
	50	4,8	0,3	73	50
<i>n</i> -Трет.бутилфенилбензоат	0	1,0	1,0	100	100
	5	1,9	0,7	—	—
	10	3,0	0,5	71	31
<i>n</i> -Оксифенилбензоат	0	1,0	1,0	100	100
	5	1,3	0,9	—	—
	10	1,9	0,8	95	75
<i>n</i> -Хлорфенилбензоат	0	1,0	1,0	100	100
	5	1,6	0,8	—	—
	10	2,4	0,6	83	45
Без стабилизатора	0	1,0	1,0	100	100
	5	2,8	0,6	—	—
	10	4,6	0,4	74	65
	50	8,6	0,2	46	30

* l — относительное удлинение; ** η — относительная ударная вязкость.

новным процессом в этих условиях, по-видимому, является перегруппировка [6]) составляют 0,199 и 0,295 соответственно [7]. Квантовый выход перегруппировки *n*-хлорфенилбензоата в полимерных матрицах (табл. 1) также значительно меньше.

При облучении в вакууме квантовый выход изомеризации БФЭ в ТАЦ такой же, как и на воздухе. Это указывает на то, что перегруппировка протекает в синглетном электронно-возбужденном состоянии.

Стабилизирующее действие фенилбензоатов в ударпрочном ПС очень мало зависит от свойств и реакционной способности соединения (табл. 2). Это объясняется, по-видимому, тем, что перегруппировка фенилбензоатов в соответствующие бензофеноны происходит значительно быстрее, чем фотодеструкция полимера. Поэтому эффективность светостабилизирующего действия фенилбензоатов определяется не скоростью их перегруппировки, а другими причинами, в первую очередь, по-видимому, эффективностью соответствующих 2-оксибензофенонов, а также, по аналогии с другими стабилизаторами, совместимостью фенилбензоатов с полимером, их летучестью и т. д.

НИИХимполимер

Поступила в редакцию
17 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 1309800, 1973.
2. L. W. A. Meyer, W. M. Gearhart, *Industr. and Engng Chem.*, **43**, 1585, 1951.
3. Англ. пат. 952971, 1962.
4. H. G. Heller, H. R. Blattmann, *Pure Appl. Chem.*, **30**, 145, 1972.
5. G. M. Coppinger, E. R. Bell, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3479, 1966.
6. D. Belluš, *Advances Photochem.*, **8**, 109, 1971.
7. P. Slama, D. Belluš, P. Hrdlovic, *Collect. Czechosl. Chem. Com.*, **33**, 3752, 1968.

УДК 541(64 + 127) : 561.183

О ВЛИЯНИИ АЭРОСИЛА НА КИНЕТИКУ ФОРМИРОВАНИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Т. Э. Липатова, Л. С. Шейнина

Существенное влияние наполнителей на физико-механические свойства полимеров в настоящее время является установленным фактом. Довольно обширная литература посвящена и исследованию полимеризационных процессов, протекающих в присутствии твердой фазы. Однако ход реакций полиприсоединения, одной из которых является процесс уретанообразования, при введении границы раздела относится к малоизученным явлениям.

Цель настоящей работы — исследование реакции образования линейных полиуретанов в присутствии аэросила и установление особенностей этого процесса.

Исследование кинетики образования линейных полимеров проводили в массе на калориметрах ДАК-1-1 конструкции Барского на примере реакции полиоксипропиленгликоля ($M = 1000$) с толуилен-2,4-диизоцианатом ($NCO/OH = 1$) в присутствии аэросила и без него, в ячейках, содержащих соответственно 7 и 1,5 г реакционной смеси. Наполненную реакционную смесь готовили в боксе, в атмосфере осушенного аргона, при различных порядках смешивания: аэросил вводили в смесь толуилен-2,4-диизоцианата и полиоксипропиленгликоля; толуилен-2,4-диизоцианат добавляли к наполненному полиоксипропиленгликолю и наоборот. Изучение реакции вели до глубин превращения 70—80%. При обработке кинетических кривых наблюдали хо-