

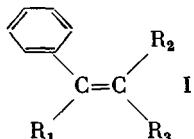
УДК 541(64+14):547.58

**О МЕХАНИЗМЕ СВЕТОСТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ  
АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

*Сивохин В. С.*

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства ароматических карбоновых кислот. Выдвинуто предположение, что механизм светозащитного действия связан как с фильтрацией УФ-радиации, так и с тушением возбужденных центров в полимере. Обсуждаются причины низкой светостабилизирующей эффективности производных ароматических карбоновых кислот.

**Соединения общей формулы I**



представляют важный класс светостабилизаторов полимерных материалов. К ним в основном относятся различные производные коричной кислоты ( $\text{R}_1=\text{Alk}$ , фенил;  $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{COOAlk}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ).

Преимущество этих соединений над такими известными светостабилизаторами полимеров, как производные оксибензофенона и оксифенилбензотриазола заключено в отсутствие фенольных групп в структуре, которые могут участвовать в побочных реакциях с субстратом [1], ускорять термическое разложение некоторых полимеров [2], придавать окраску полярным полимерам или полимерам, у которых выделяются полярные группы при старении. Отсутствие фенольных групп наряду с проявляемой светостабилизирующей эффективностью, делает рассматриваемые соединения незаменимыми при стабилизации определенных классов полимеров и важными перспективными светостабилизаторами полимеров в целом.

Несмотря на то, что светостабилизаторы этого класса давно применяются промышленностью, до настоящего времени не сложилось определенных представлений о природе их светостабилизирующей эффективности [3]. В настоящей работе сделана попытка обсудить механизм их светостабилизирующего действия с точки зрения их спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств.

Наиболее интересной особенностью рассматриваемых соединений является отсутствие свечения как в растворах, так и в жестких матрицах (полимеры, замороженный спирт) при сравнительно высоком коэффициенте экстинкции (рис. 1). Отсутствие свечения свидетельствует об эффективной безызлучательной дезактивации поглощаемой световой энергии. Дезактивация поглощаемых квантов света может осуществляться только за счет трансформации их в тепловую энергию, так как соединения эти фотохимически стойкие и облучение не приводит к разрыву химических связей. Механизм безызлучательной дезактивации при отсутствии фотохимического разрушения связывается с деформацией молекулярного скелета, с пре-

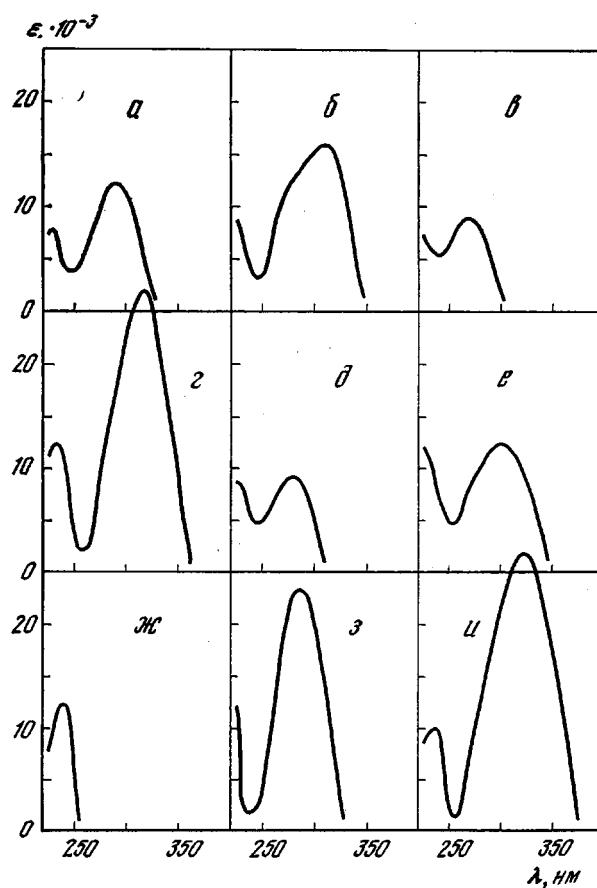
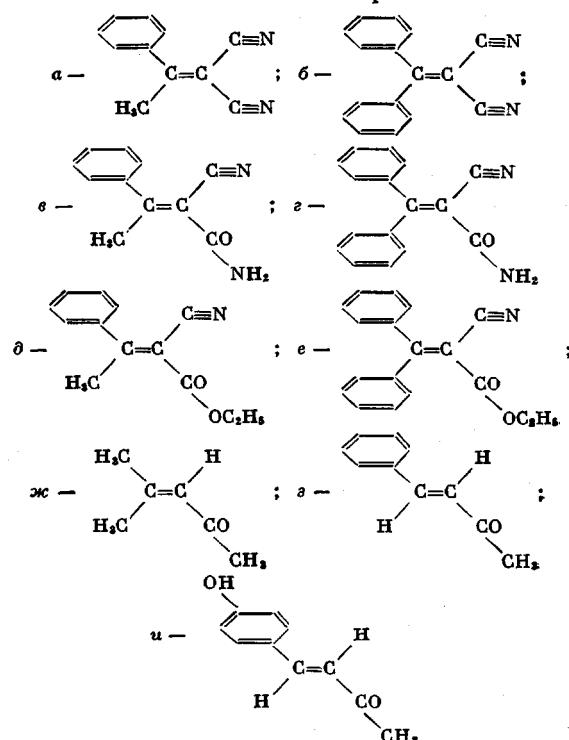


Рис. 1. Спектры поглощения растворов некоторых производных акриловой кислоты в спирте:



вращением электронной энергии возбуждения в потенциальную энергию деформированной молекулы [4]. При этом энергетически с электронной энергией возбуждения сопоставима лишь деформация, связанная с изменением π-электронного сопряжения в виде перекоса или поворота частей молекулы, между которыми осуществляется π-электронное взаимодействие.

На рис. 1 представлены спектры поглощения некоторых производных акриловой кислоты (спектры *a* — *e*), из которых видно, что π-электронное взаимодействие осуществляется в определенной степени между всеми фрагментами молекулы. Спектр поглощения β, β-дифенилзамещенных акриловой кислоты состоит из трех интенсивных ππ\*-полос поглощения: первая коротковолновая полоса расположена в районе 215–230 нм; вторая, наблюдаемая в виде перегиба, — в районе 270 нм и третья, наиболее интенсивная длинноволновая — в районе 300–320 нм. Сопоставляя закономерности изменения в спектрах *ж* — *и*, можно сделать отнесение наблюдавшихся полос поглощения к определенным хромофорным группам. Очевидно, за возникновение коротковолновой полосы ответственен хромофор C=C=O, средняя полоса образуется в результате сопряжения хромофора C=C=O с β-фенильной группой. Из сопоставления спектров *з*, *и* можно также заключить, что образующийся в результате присоединения к β-углеродному атому фенильного ядра циннамоильный фрагмент планарен. В случае же, когда к β-углеродному атому присоединены фенильное кольцо и алкильная группа (спектры *a*, *в*, *δ*), копланарность молекулы нарушается за счет разворота фенильного ядра на некоторый угол относительно остальной части молекулы [5].

Третья интенсивная полоса поглощения появляется лишь у дифенилзамещенных производных акриловой кислоты (спектры *б*, *г*, *е*), поэтому можно отнести ее возникновение к сопряжению циннамоильного звена с β-фенильным ядром. Характерным для β, β-дифенилзамещенных акриловой кислоты является неравноценность фенильных колец, которая проявляется в расщеплении полос поглощения, ответственных за их сопряжение с акрильным фрагментом, т. е. в обычном состоянии фенильные кольца вывернуты относительно плоскости молекулы на разные углы. Причиной тому, вероятно, являются стерические факторы. Сказанное подтверждается данными рентгеноструктурного анализа ди-*n*-толилэтилена, в котором обнаружено, что фенильные кольца вывернуты на 37 и 50°, длина этиленовой связи равна 1,338 Å, связей фенил — этилен — 1,474 и 1,499 Å [6].

Стерическое ингибирование двоесвязанности фенильных колец с этиленовой связью можно расценивать как возмущение молекулярных орбиталей молекулы. Возмущение же молекулярных орбиталей, естественно, приводит к подъему уровней основного состояния.

Молекула коричной кислоты может находиться в *цис*- и *транс*-форме. Для перевода *транс*-формы в *цис*-форму необходимо преодолеть энергетический барьер, величина которого достигает в простых алленах (этилен, бутен-2) 21 000–22 500 см<sup>-1</sup> [7]. Если же рядом с двойной связью находятся функциональные заместители, вызывающие поляризацию этиленовой связи или вступающие с ней в сопряжение, то энергетический барьер вращения снижается до 4200–8400 см<sup>-1</sup> [8]. Молекулы же светостабилизаторов рассматриваемого класса в большинстве случаев построены таким образом, что рядом с этиленовой связью кроме одного или двух фенильных колец находятся электроноакцепторные группы C≡N или COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Поэтому естественно, что интенсивность полос поглощения в спектрах *а* — *е* гораздо меньше интенсивности полос поглощения в спектрах соединений *з*, *и*, в которых нет объемных заместителей у β-углеродного атома, выкручающих фенильное ядро и ослабляющих, таким образом, π-электронное сопряжение, и нет электроноакцепторных групп у α-углеродного атома, поляризующих этиленовую связь.

Таким образом, молекулу светостабилизатора общей формулы I можно представить как сложную пространственную структуру, отдельные звенья

которой по-разному сопряжены друг с другом. В результате этого создается набор возможных колебательных подуровней во фрагментах, которые связаны между собой различными по энергии π-электронными связями. Уже в основном состоянии отдельные звенья этой молекулы вывернуты и тем самым как бы уже переведены в возбужденное состояние. Поглощая различные кванты световой энергии (а кванты УФ-света по энергии почти на порядок больше энергии чисто транс-изомеризации) и имея широкий набор возможных колебательно-вращательных частот, молекула способна

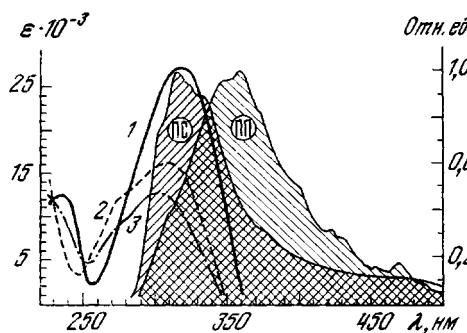
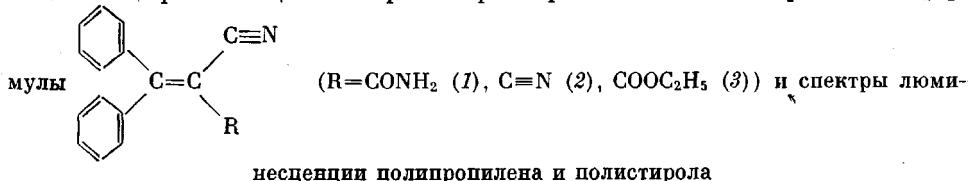


Рис. 2

Рис. 2. Спектры поглощения спиртовых растворов светостабилизаторов общей формулы



Люминесценция снята при  $\lambda_{возб}=290$  нм, щель  $\lambda_{возб}=10$  нм, щель испуск=5 нм, толщина пленки 50 мкм

Рис. 3. Кинетика накопления карбонильных групп (1, 2) в нестабилизированных (а) и стабилизированных (б, в) полипропиленовых пленках и кинетика изменения концентрации светостабилизаторов в исследованных пленках (3, 4) при испытаниях в «Xenotest 150» (2, 3) и «Xenotest 1200» (1, 4)

Стабилизаторы: 6 — нитрил α-циано-β, β-дифенилакриловой кислоты; ε — этиловый эфир α-циано-β, β-дифенилакриловой кислоты;  $c_1$  — концентрация стабилизатора,  $c_2$  — концентрация  $\nu\text{C=O}$  ( $1716 \text{ cm}^{-1}$ )

собна с большой эффективностью трансформировать поглощаемую световую энергию в тепло. Этот процесс при условии фотохимической стойкости связей может осуществляться практически бесконечно долго, тем самым молекулы светостабилизаторов — производных ароматических карбоновых кислот — должны надежно предохранять полимер от разрушения.

Светостабилизирующий эффект УФ-абсорберов связывается с поглощением УФ-радиации и тушением возбужденных центров в полимере [9, 10]. Ароматические карбоновые кислоты не являются исключением. Они обладают широким диапазоном колебательно-вращательных частот, поэтому в молекулах этих соединений всегда найдется возбужденный уровень,

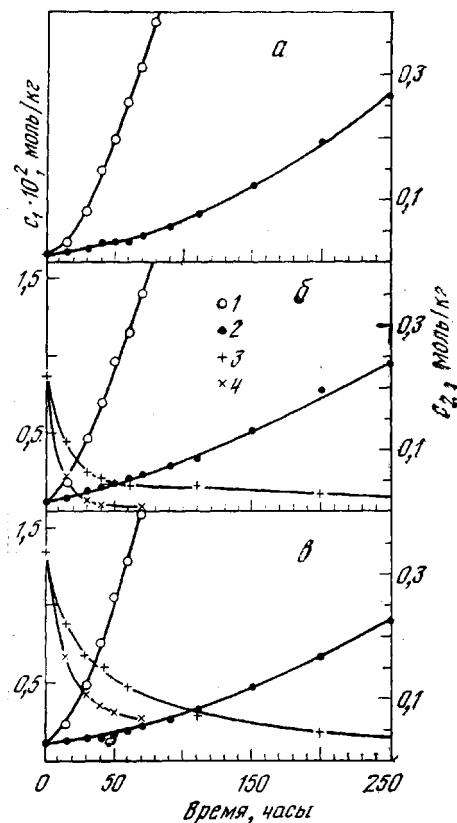


Рис. 3

соответствующий энергии возбужденного фрагмента в полимере, и произойдет тушение по индуктивно-резонансному механизму. Перенос энергии возбуждения полимера на молекулу ароматической карбоновой кислоты должен происходить как в случае перекрывания полос поглощения стабилизаторов рассматриваемого класса с полосами люминесценции полимера (наблюдается широкая область перекрывания полос поглощения ароматических карбоновых кислот с полосами люминесценции полипропилена и полистирола (рис. 2)), так и в том случае, когда спектры поглощения светостабилизаторов не перекрываются со спектрами люминесценции полимера [11, 12].

Несмотря на развитый механизм трансформации световой энергии и возможность тушить энергию реакционных центров полимера, производные акриловой кислоты не обладают большой светостабилизирующей эффективностью [2]. Для выяснения причины низкой светостабилизирующей эффективности ароматических карбоновых кислот нами проведено исследование светостарения пленок полипропилена, стабилизованных некоторыми производными коричной кислоты, в климатических камерах «Хепотест 150» и «Хенотест 1200» (фирма «Original Hanau», ФРГ). Результаты исследования представлены на рис. 3. Из полученных данных можно видеть, что испытанные производные коричной кислоты в полипропилене проявляют слабый светостабилизирующий эффект — пленка полимера разрушается (накопление групп  $C=O$ ) почти столь же быстро, как и нестабилизированная. Основной же причиной этого, очевидно, является плохая совместимость добавок с полимерным субстратом. Введенный светостабилизатор выпотевает на поверхность, концентрация его в полимере резко падает, и через определенное время ( $\sim 40-50$  час.) достигает практически нуля. Из представленных данных видно, что примерно в это же время начинается наиболее интенсивное старение полимера. С повышением температуры процесс расслаивания ускоряется (кривые 3, 4).

Таким образом, из представленных результатов следует, что механизм светостабилизирующего действия ароматических карбоновых кислот связан с трансформацией световой энергии в тепловую. Светостабилизирующий эффект достигается за счет экранирования падающей световой энергии и переноса энергии возбужденных полимерных центров на молекулы светостабилизатора. Эффективность этого класса светостабилизаторов в значительной степени определяется совместимостью с полимером и может быть резко повышенна за счет создания молекулярных структур совместимых с полимером.

УФ-спектры поглощения соединений сняты при комнатной температуре на спектрофотометре СФ-4А в кюветах толщиной 1 см. Спектры люминесценции полимеров измеряли при  $25^\circ$  на спектрофотометре МРФ-4 (фирма «Хитачи», Япония). ИК-спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре ИКС-22.

Полимерные пленки получали методом прессования порошкообразного полипропилена между двумя стеклянными пластинами. Полипропилен изготовлен на Московском нефтеперерабатывающем заводе (удельный вес  $0,93 \text{ г/см}^3$ ). Использовали фракцию, размер частиц которой менее  $65 \text{ мкм}$ . Полимер предварительно не очищали. Стабилизатор ( $0,025 \text{ моль/кг}$ ) вводили в порошкообразный полимер из раствора в ацетоне (ч.д.а.). Толщину пленок ( $50 \pm 5 \text{ мкм}$ ) задавали колибраторной металлической рамкой.

Эффективность светостабилизирующего действия ароматических карбоновых кислот оценивали по кинетике накопления карбонильных групп (альдегидных и кетонных)  $v_{C=O} = 1716 \text{ см}^{-1}$ ,  $\varepsilon = 220 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$  [13]). Условия испытания пленок в «Хепотест 150» и «Хенотест 1200» — облучение суммарным светом одной и трех ксеноновых ламп (интенсивность облучения в обоих случаях  $\sim 180\,000 \text{ лк}$ ), температура —  $30-35$  и  $40-45^\circ$  соответственно.

Автор выражает благодарность А. А. Ефимову за полезное обсуждение полученных результатов и ценные замечания.

Научно-исследовательский институт  
химиков для полимерных материалов

Поступила в редакцию  
24 IV 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. F. Strobel, S. C. Catino, Industr. and Engng Chem. Product Res. and Development, 1, 244, 1962.
  2. И. Фойгт, Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла, «Химия», 1972, стр. 240.
  3. B. Ranby, J. F. Rabek, Photodegradation Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers, Wiley, 1975, p. 378.
  4. А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей, «Наука», 1967, стр. 120.
  5. K. Plieth, H. Repmann, Z. Crystallogr., 124, 77, 1967.
  6. Л. П. Залукаев, Обменные взаимодействия в органической химии, Воронеж, 1974, стр. 41.
  7. M. J. S. Dewar, M. G. Kohn, J. Amer. Chem. Soc., 94, 2699, 1972.
  8. J. Sandström, I. Wenneberbeck, Chem. Commun., 18, 1088, 1971.
  9. А. П. Пивоваров, А. Ф. Луковников, Химия высоких энергий, 3, 220, 1968.
  10. H. J. Heller, H. R. Blattman, Pure and Appl. Chem., 36, 141, 1973.
  11. J. Saltiel, G. S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2515, 1963.
  12. G. S. Hammond, P. Wyatt, C. D. DeBoer, N. J. Turro, J. Amer. Chem. Soc., 86, 2532, 1964.
  13. Y. Kato, D. J. Carlsson, D. M. Wiles, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1447, 1969.
- 

## ON THE MECHANISM OF LIGHT STABILIZING ACTION OF AROMATIC CARBOXYLIC ACIDS

*Sivokhin V. S.*

### Summary

The spectral luminiscent properties of aromatic carboxylic acids are investigated. It is proposed that the mechanism of light-proof action is related to both the UV-radiation filtration and the quenching of excited centers in a polymer. The reasons of low light stabilizing efficiency of the aromatic carboxylic acid derivatives are discussed.

---