

УДК 541.(64+14):547.495

**О МЕХАНИЗМЕ СВЕТОЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ
ДИАЛКИЛДИТИОКАРБАМАТОВ МЕТАЛЛОВ
В ПОЛИДИЕНАХ**

*Иванов В. Е., Ли Ден Су, Лозовская Е. Л.,
Шляпинтох В. Я.*

Эффективность светозащитного действия диалкилдитиокарбаматов металлов в полидиенах обусловлена главным образом их способностью разлагать гидроперекиси, а также в определенной мере их поглощающей способностью и фотохимической устойчивостью. Эти соединения являются слабыми ингибиторами окисления полидиенов при 20°. Определены константы скорости и стехиометрические коэффициенты реакций ряда комплексов с перекисными макрорадикалами и гидроперекисями в блок-сополимере изопрена со стиролом.

Диалкилдитиокарбаматы переходных металлов являются эффективными свето- и термостабилизаторами полимеров [1, 2]. Как стабилизаторы, а также как ускорители вулканизации они находят широкое применение в материалах на основе полидиенов. Обычно при рассмотрении механизма светозащитного действия этих соединений предполагают, что они тушат возбужденные состояния примесей и хромофорных групп, реагируют со свободными радикалами и гидроперекисями, а также экранируют полимер от действия света [3]. Однако значение каждого из этих механизмов и их вклад в общий эффект стабилизации еще не установлены. Необходимо учитывать также, что некоторые комплексы переходных металлов, в принципе, могут действовать как фотоинициаторы. В настоящей работе изучена эффективность диалкилдитиокарбаматов Bi, Co, Cu, Fe, Ni и Zn как светостабилизаторов полидиенов в условиях прямого и сенсибилизированного окисления, а также кинетика расходования комплексов в полимере. Исследовали получившие наиболее широкое применение диэтилдитиокарбаматы цинка и висмута, а также дибутилдитиокарбамат никеля. Кроме того, изучены диэтилдитиокарбаматы меди, железа и кобальта, которые могут образовываться в полимере из примесей солей соответствующих металлов.

Исследование проводили на образцах изопренстирольного термопластичного полимера марки ИСТ-30, полученного полимеризацией в растворе на литийорганических катализаторах, с $M \sim 100\ 000$. Полимер очищали трехкратным переосаждением изопропанолом из бензольного раствора. Бензол марки ч., изопропанол ч.д.а. и хлороформ ч. использовали без дополнительной очистки. Бензил ($C_6H_5COOC_6H_5$) был дважды перекристаллизован из этанола; 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилоксипиридин-1-оксид — из гептана. Дибутилдитиокарбамат никеля $Ni[Bu_2NCS_2]_2$, диэтилдитиокарбаматы меди $Cu[Et_2NCS_2]_2$, висмута $Bi[Et_2NCS_2]_2$, цинка $Zn[Et_2NCS_2]_2$, железа $Fe[Et_2NCS_2]_2$, и кобальта $Co[Et_2NCS_2]_2$, были дважды перекристаллизованы из бензола или ацетона.

Пленки толщиной 30–170 мкм формировали медленным испарением 5%-ных растворов полимера в хлороформе на подложке из целлофана с последующим отсланиванием водой. Необходимые добавки вводили в раствор полимера. Полученные образцы облучали при $20 \pm 2^\circ$ светом лампы СВД-120 с $\lambda > 300$ нм или монохроматическим светом с $\lambda = 365, 405$ или 436 нм, выделяемым из излучения лампы ДРШ-

1000 или СВД-120 с помощью стеклянных светофильтров. За кинетикой окисления полимера следили по увеличению оптической плотности в области 3450 см^{-1} (ОН-группы) или 1720 см^{-1} (СО-группы) [4], а также манометрическим методом. Чувствительность манометрической установки по поглощенному O_2 составляла около $1 \cdot 10^{-8}$ моль. За расходование стабильного нитроксильного радикала следили методом ЭПР, а комплексов металлов – спектрофотометрически по изменению длинноволновых полос поглощения.

На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления гидроксильных групп и расходования комплексов при облучении образцов, содержащих изученные диалкилдитиокарбаматы в концентрации 0,01 моль/кг. Кинетику расходования $\text{Zn}[\text{Et}_2\text{NCS}_2]_2$ спектрофотометрически непосредственно-

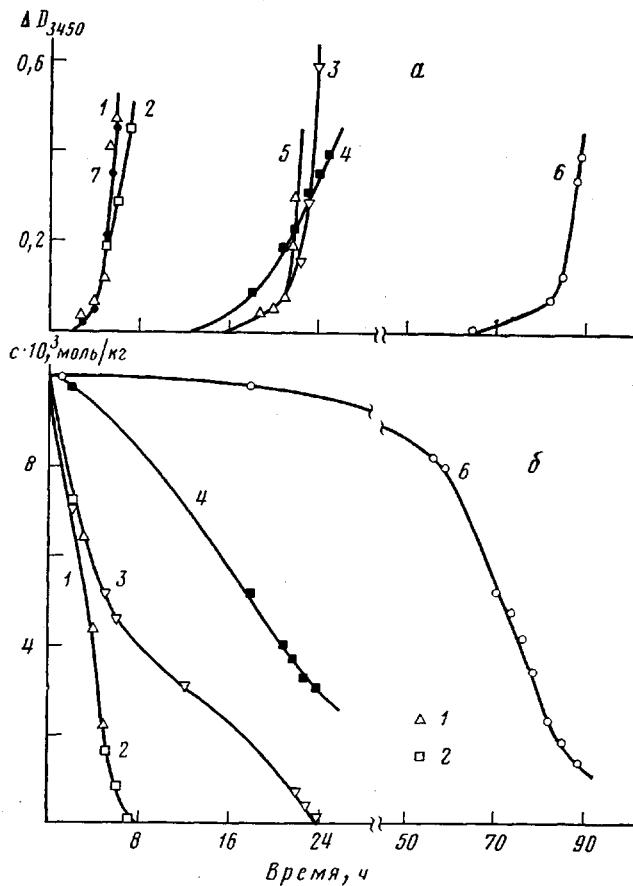


Рис. 1. Кинетические кривые фотоокисления полимера (а) и расходования комплексов (б) при облучении пленок толщиной 170 мкм светом с $\lambda > 300$ нм лампы СВД-120: 1–5 – в присутствии диэтилдитиокарбаматов кобальта (1), железа (2), меди (3), висмута (4) и цинка (5), 6 – дибутилдитиокарбамат никеля, 7 – нестабилизированный полимер. Концентрация добавок 0,01 моль/кг

но изучать не удается, так как этот комплекс не поглощает в ближней УФ- и видимой области. Условно комплексы можно разделить на три группы: практически не обладающие светостабилизирующим действием ($\text{Co}[\text{Et}_2\text{NCS}_2]_2$ и $\text{Fe}[\text{Et}_2\text{NCS}_2]_3$), стабилизаторы средней ($\text{Zn}[\text{Et}_2\text{NCS}_2]_2$, $\text{Cu}[\text{Et}_2\text{NCS}_2]_2$ и $\text{Bi}[\text{Et}_2\text{NCS}_2]_3$) и высокой эффективности ($\text{Ni}[\text{Bu}_2\text{NCS}_2]_2$). Для всех комплексов наблюдается корреляция между светостабилизирующим действием и кинетикой их расходования, причем чем хуже стабилизатор, тем быстрее он расходуется в облучаемом образце. Это правило,

однако, носит ограниченный характер и относится только к процессу расходования комплекса в целом. Как видно из рис. 1, б, скорость расходования комплекса с увеличением глубины превращения может как увеличиваться (например, для комплексов Bi и Ni), так и уменьшаться (для Cu[Et₂NCS₂]₂). Поэтому можно говорить только о корреляции между временем, за которое концентрация комплекса значительно понижается, и величиной индукционного периода окисления.

Стабилизирующее действие комплексов в этих условиях нельзя связать с их способностью тушить возбужденные состояния хромофорных групп полимера. Это связано с тем, что основным фотохимически активным промежуточным продуктом фотоокисления полидиенов является гидроперекись [4], время жизни возбужденного состояния которой очень мало. Кроме того, необходимо учитывать, что при равномерном распределении тушителей в твердых растворах значительный эффект стабилизации может достигаться только при очень больших концентрациях (0,1–1 моль/кг). И, наконец, известно, что эффективные тушители возбужденных состояний – производные бензотриазола – очень слабо влияют на фотоокисление полидиенов [5].

Для того чтобы выяснить вклад экранирования в общий эффект светостабилизирующего действия, было изучено фотоокисление более тонких образцов ($l=30$ мкм), содержащих те же комплексы в концентрации 0,01 моль/кг. Показано, что в этом случае эффективность комплексов меняется в том же ряду, что и в более толстых образцах, хотя величины индукционных периодов в присутствии соединений Cu, Bi, Zn и Ni по сравнению с индукционными периодами окисления более толстых образцов несколько уменьшаются. Таким образом, экранирование комплексами вносит определенный вклад в общий эффект стабилизации, однако учет только этого обстоятельства не позволяет объяснить различную эффективность светозащитного действия комплексов. Это видно из следующего эксперимента. Образцы толщиной ~80 мкм, содержащие по 0,003 моль/кг Ni[Bu₂NCS₂]₂ или Zn[Et₂NCS₂]₂, облучали светом с $\lambda=313$ нм. Комплекс никеля значительно поглощал свет с этой длиной волны ($D=0,66$), а цинка – практически не поглощал. Индукционные периоды окисления этих образцов составляли 230 и 98 ч соответственно. Если оптическую плотность образца с Zn[Et₂NCS₂]₂ путем добавления 0,008 моль/кг 2-окси-4-октоксибензофенона сделать такой же, как у образца с Ni[Bu₂NCS₂]₂, то величина индукционного периода увеличивается до 170 ч. Известно, что 2-окси-4-октоксибензофенон слабо влияет на индукционный период фотоокисления полидиенов. Следовательно, смесь УФ-абсорбера и комплекса цинка обладает синергическими свойствами, однако эффект, достигаемый при ее применении, существенно меньше, чем тот, который обеспечивает комплекс никеля.

Для того чтобы определить, не связано ли различие в эффективности светозащитного действия с различиями в ингибирующей способности комплексов, было изучено их влияние на сенсибилизированное бензилом окисление полимера. Оказалось, что периоды индукции в этих условиях отличаются мало (рис. 2), причем наиболее эффективным стабилизатором становится Cu[Et₂NCS₂]₂. По величине индукционного периода окисления τ можно определить коэффициенты ингибирования f

$$f = \Delta\tau \cdot w_{ii} / c,$$

где w_{ii} – скорость инициирования, $\Delta\tau$ – разность между величинами индукционных периодов окисления в присутствии и отсутствие комплекса, c – концентрация комплекса.

Скорость инициирования определяли по скорости расходования стабильного нитроксильного радикала – 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилоксипиридин-1-оксила. Оказалось, что коэффициенты ингибирования имеют аномально малую величину, 0,16, 0,19, 0,22, 0,22 и 0,23 для комплекс-

сов цинка, никеля, железа, висмута и меди соответственно. Отметим, что значение f для $\text{Cu}[\text{Et}_2\text{NCS}_2]_2$, определяемое при различных скоростях инициирования (изменение от 0,22 до $1,7 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·с) и концентрациях (от 0,1 до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг) практически одинаковы ($0,23 \pm 0,03$). Такое же значение имеет величина f , определяемая по скорости расходования $\text{Cu}[\text{Et}_2\text{NCS}_2]_2$, а также по величине индукционного периода в процессе, сенсибилизированном бензофенононом. Эти факты свидетельствуют о том, что основной процесс расходования $\text{Cu}[\text{Et}_2\text{NCS}_2]_2$ при сенсибилизированном окислении полимера — взаимодействие со свободными радикалами.

На рис. 3 приведены кинетические кривые поглощения кислорода при сенсибилизированном бензилом окислении пленок, содержащих по-

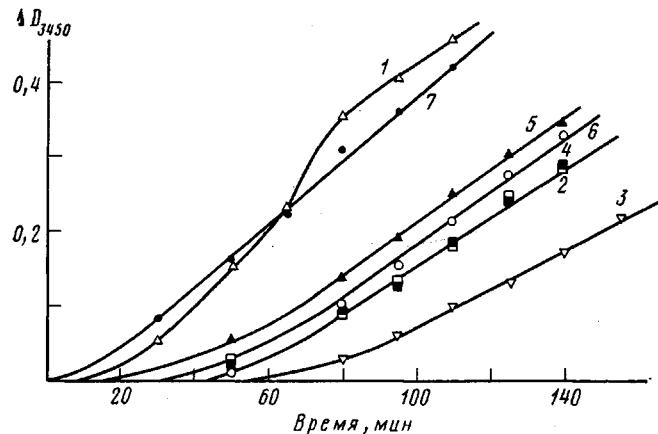
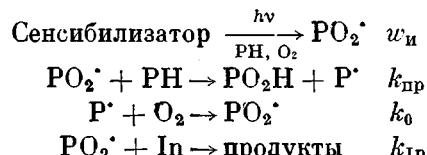


Рис. 2. Накопление гидроперекисных групп при сенсибилизированном бензилом (0,1 моль/кг) фотоокислении пленок толщиной 170 мкм под действием света с $\lambda=405$ нм в присутствии 0,002 моль/кг комплексов металлов. Цифры у кривых соответствуют обозначениям стабилизаторов на рис. 1

0,01 моль/кг $\text{Ni}[\text{Bu}_2\text{NCS}_2]_2$ или $\text{Cu}[\text{Et}_2\text{NCS}_2]_2$. Видно, что комплексы в этих условиях относительно слабо влияют на окисление полимеров. Так как комплекс никеля практически не расходовался при облучении в вакууме (давление воздуха $\leq 10^{-6}$ Па), а комплекс меди расходовался почти с той же скоростью, что и на воздухе, можно полагать, что $\text{Ni}[\text{Bu}_2\text{NCS}_2]_2$ взаимодействует преимущественно с перекисными, в то время как $\text{Cu}[\text{Et}_2\text{NCS}_2]_2$ может реагировать и с перекисными и с аллильными макрорадикалами. Тогда, на основании данных рис. 3, в соответствии со схемой ингибионного окисления полимера



по выражению

$$(k_{\text{пр}}[\text{PH}]) / k_{\text{In}} = (w_{\text{in}} \cdot [\text{In}]) / w_i,$$

где w_{in} — скорость окисления полимера, $[\text{In}]$ — концентрация комплекса, данная $w_{\text{in}} = 4,8 \cdot 10^{-8}$ моль/кг · с, для $\text{Ni}[\text{Bu}_2\text{NCS}_2]_2$ можно определить соотношение констант реакций продолжения цепи и обрыва на ингибиторе: $(k_{\text{пр}}[\text{PH}]) / (k_{\text{In}} \cdot f) = 0,30$ моль/кг. Значение $k_{\text{пр}}[\text{PH}] = 3,2 \text{ с}^{-1}$ для блок-сополимера ИСТ-30 было рассчитано из данных по окислению нестабилизи-

рованного полимера. Следовательно, для комплекса никеля $f \cdot k_{In} = 11$ кг/моль·с.

Таким образом, из приведенных данных видно, что диалкилдитиокарбаматы изученных металлов в полидиенах являются слабыми ингибиторами, причем для них невелико различие значений коэффициентов и эффективных констант ингибирования. Поэтому светозащитное действие комплексов лишь в малой степени может быть связано с их ингибирующей способностью и то лишь при относительно больших концентрациях ($\sim 10^{-2}$ моль/кг). Отметим, что комплексы в полидиенах, в отличие от жидких углеводородов [6] и полипропилена [7] обладают очень слабой ингибирующей способностью (низкие значения f и $f \cdot k_{In}$). Так, например,

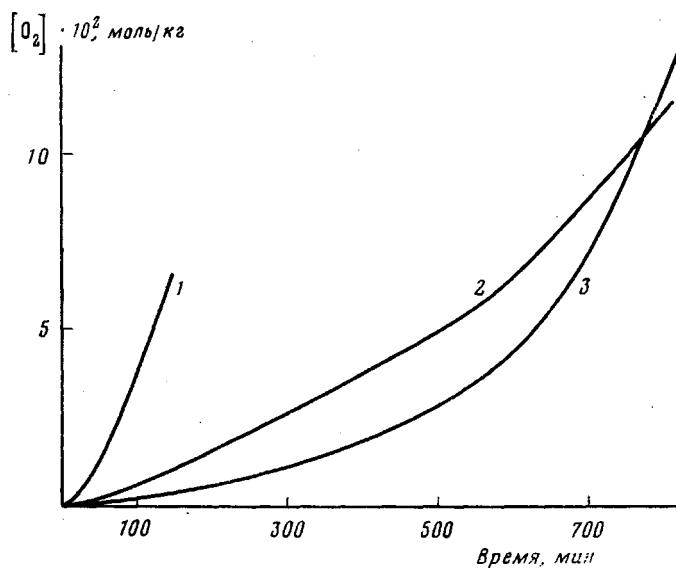


Рис. 3. Кинетические кривые поглощения кислорода при сенсибилизированном бензилом (0,1 моль/кг) окислении нестабилизированной пленки (1) и пленок, содержащих по 0,01 моль/кг $Ni[Bu_2NCS_2]_2$ (2) или $Cu[Et_2NCS_2]_2$ (3). Облучение светом с $\lambda=365$ (1, 3) или 436 нм (1, 2)

значение $f=0,19$ и $f \cdot k_{In}/k_{In}[PH]=3,3$ кг/моль в полидиене для $Ni[Bu_2NCS_2]_2$ более чем на порядок меньше, чем в полипропилене при 115° ($f=5,2$; $f \cdot k_{In}/k_{In}[PH]=99$ кг/моль [7]), хотя значения $k_{In}/k_{In}[PH]$ практически одинаковы и составляют соответственно 17 и 19 кг/моль. Это, по-видимому, обусловлено участием продуктов взаимодействия комплексов со свободными радикалами в реакции продолжения цепи окисления, что, в свою очередь, связано с высокой реакционной способностью полидиенов.

На основании рассмотренных данных можно предположить, что различие в эффективности действия комплексов обусловлено различием в их светостойкости и реакционной способности по отношению к гидроперекиси. Действительно, скорость поглощения кислорода при облучении образцов, содержащих по 0,01 моль/кг комплексов светом с $\lambda>300$ нм, заметно больше в присутствии $Cu[Et_2NCS_2]_2$, чем в присутствии $Ni[Bu_2NCS_2]_2$, несмотря на то, что соединение меди в той же концентрации обладает более высокой ингибирующей способностью (рис. 3). Следовательно, комплекс меди значительно менее светостоек, чем комплекс никеля. Качественное подтверждение этого результата можно видеть на рис. 1. В условиях испытаний светостойкости полимера комплекс меди в отличие от комплекса никеля сразу же после начала облучения расходуется с большой скоростью.

При изучении расходования комплекса меди или никеля в условиях сенсибилизированного окисления нами обнаружено, что при облучении светом большой интенсивности концентрация комплекса продолжает понижаться и после прекращения облучения, т. е. наблюдается эффект фотохимического последействия. Зная скорость инициирования ($w_n = 5,4 \cdot 10^{-7}$ моль/кг · с) в экспериментах с $\text{Cu}[\text{Et}_2\text{NCS}]_2$ (начальная концентрация 0,01 моль/кг), можно найти концентрацию гидроперекиси, образовавшейся в полимере при облучении ($[\text{POOH}] = 0,003$ моль/кг), а затем по выражению

$$w_r = k_r \cdot f_r \cdot [\text{POOH}] [\text{In}]$$

(w_r — скорость расходования комплекса после прекращения облучения) можно найти эффективную константу разложения гидроперекиси $f_r \cdot k_r = -0,03$ кг/моль · с. Стехиометрический коэффициент реакции разложения гидроперекиси можно определить по формуле

$$f_r = [\text{POOH}] / [\text{In}]$$

Для комплекса меди $f_r = 1$. Аналогично для $\text{Ni}[\text{Bu}_2\text{NCS}]_2$ получаем $k_r = -1$ кг/моль · с и $f_r \approx 30$. Но в последнем случае последействие удается наблюдать только при небольших концентрациях комплекса ($\approx 10^{-3}$ моль/кг), причем характеристическое время реакции даже в этих условиях ($\approx 5-10$ мин) почти на порядок меньше, чем в опытах с $\text{Cu}[\text{Et}_2\text{NCS}]_2$.

Таким образом, высокая эффективность светозащитного действия комплекса никеля в полидиене обусловлена главным образом высокой эффективностью разложения гидроперекисей.

ЛИТЕРАТУРА

- Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М., Мир, 1978, с. 427.
- Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л.: Химия, 1972, с. 544.
- Шляпинтох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979, с. 331.
- Иванов В. Б., Кузнецова М. Н., Ангерт Л. Г., Шляпинтох В. Я. Кинетические закономерности фотоокисления полидиенов.— Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с 465.
- Кузнецова М. Н., Ангерт Л. Г., Иванов В. Б., Шапиро А. Б. Эффективность стабилизирующего действия пространственно-затрудненных пиперидинов в каучуках.— Каучук и резина, 1977, № 2, с. 22.
- Гервиц Л. Л., Золотова Н. В., Денисов Е. Т. Механизм тормозящего действия диалкилдитиокарбаматов никеля при окислении кумола.— Нефтехимия, 1975, т. 15, № 1, с. 135.
- Гервиц Л. Л., Золотова Н. В., Денисов Е. Т. Механизм ингибирования цепного окисления полипропилена диалкилдитиокарбаматами металлов.— Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 9, с. 2112.
- Зверев А. Н., Виноградова В. Г. Механизм ингибирующего действия диэтилдитиокарбамата Co(II) в процессе окисления углеводородов.— Изв. АН СССР. Серия химич., 1979, № 1, с. 23.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
7.V.1980

ON THE MECHANISM OF LIGHT-SHIELDING ACTION OF DIALKYLDITHIOCARBAMATES OF METALS IN POLYDIENES

*Ivanov V. B., Li Den Su, Lozovskaya Ye. L.,
Shlyapintokh V. Ya.*

Summary

The efficiency of light-shielding action of dialkyldithiocarbamates of metals in polydienes is mainly a result of their capacity to decompose hydroperoxides and partially of their absorbing capacity and photochemical stability. At 20° these compounds are weak inhibitors of polydienes oxidation. The rate constants and stoichiometric coefficients of reactions of some complexees with peroxide macroradicals and hydroperoxides in isoprene-styrene block copolymer are determined.