

УДК 541(64+14)

**КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ
СВЕТОЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ АНТИОКСИДАНТОВ
В ПОЛИМЕРАХ**

***Иванов В. Б., Ефремкин А. Ф., Розенбойм Н. А.,
Шляпинтох В. Я.***

Рассмотрены зависимости индукционных периодов фотоокисления полимеров от концентрации антиоксидантов, взаимодействующих с радикалами. Особенность фотоокисления – большое значение скорости зарождения цепей без участия гидроперекисей, что приводит к отсутствию критических явлений. Получены выражения для зависимости индукционного периода от концентрации светостойкого, сильно поглощающего свет антиоксиданта, а также антиоксиданта, который слабо поглощает свет, но является фотохимически активным. Теория хорошо описывает полученные в работе экспериментальные данные по фотоокислению полидиенов и качественно соответствует имеющимся в литературе данным по фотоокислению полиолефинов. Проанализированы причины отсутствия синергизма при фотоокислении полимеров между антиоксидантами, взаимодействующими со свободными радикалами и добавками, разлагающими гидроперекиси без образования свободных радикалов.

Вопрос о форме концентрационной зависимости эффективности светозащитного действия антиоксиданта представляет значительный интерес. С практической точки зрения эту зависимость важно знать для выбора оптимальной концентрации стабилизатора. С теоретической точки зрения данная зависимость важна для понимания механизма действия стабилизаторов и разработки научного подхода к повышению их эффективности. Для большого числа стабилизаторов эмпирические зависимости светозащитного действия от концентрации получены уже давно. Однако теоретические основы этих соотношений не рассматривали.

В данной работе проанализированы концентрационные зависимости для трех наиболее важных случаев: когда антиоксидант, обрывающий цепи окисления при взаимодействии со свободными радикалами, устойчив к действию света и слабо или сильно поглощает свет, а также когда антиоксидант неустойчив (т. е. распадается с образованием радикалов, инициирующих окисление полимера) и слабо поглощает свет. Полученные закономерности сопоставлены с литературными и собственными экспериментальными данными. Случай, когда антиоксидант фотохимически неустойчив и сильно поглощает свет, не рассматривали, так как такой антиоксидант будет сенсибилизатором, а не стабилизатором. Такие вещества для светостабилизации полимеров на практике не применяют.

В качестве меры эффективности стабилизатора использовали величину индукционного периода, характеризующую способность полимера к окислению, широко используемую для оценок светостойкости полимеров.

Методика приготовления образцов, их облучение и определение индукционных периодов окисления описана в работе [1].

Фотохимически неактивный антиоксидант, слабо поглощающий свет. В настоящее время общепринята точка зрения, в соответствии с которой кинетическая схема фотоокисления карбоцепных полимеров существенно не отличается, за исключением механизма стадии инициирования, от термоокисления [2, 3]. В этом случае зависимость индукционного периода τ от концентрации ингибитора $[InH]$ должна иметь критический характер [4]. Критические явления при фотоокислении полимеров, стадия вырожденного разветвления которого представляет собой фотохимический рас-

пад гидроперекисей, должны подчиняться общим закономерностям, подробно рассмотренным для жидкофазного окисления углеводородов [5]. В частности, индукционный период фотоокисления должен резко возрастать при увеличении концентрации ингибитора выше критической, определяемой выражением

$$[InH]_{kp} = \frac{k_{RH}[RH]\eta\delta}{k_{InH}(f-n\delta)}, \quad (1)$$

где k_{RH} и k_{InH} — константы скорости реакции взаимодействия перекисных макрорадикалов с полимером RH и ингибитором InH; δ — вероятность образования радикалов при фотораспаде гидроперекисей; f — стехиометрический коэффициент ингибирования; n — фактор разветвления (количество радикалов, образовавшихся при распаде одной молекулы гидроперекиси).

Расчеты показывают, однако, что в условиях, когда ингибитор расходуется в ходе окисления, зависимость индукционного периода от начальной концентрации ингибитора носит тем более плавный характер, чем меньше соотношение между константой скорости распада гидроперекисей с образованием радикалов k_{RoOH} и скоростью инициирования без участия гидроперекисей (скоростью спонтанного зарождения цепей) W_0 [5].

Особенность фотоокисления полимеров по сравнению с термоокислением — относительно высокая величина W_0 . Так, согласно оценкам работы [6], при фотоокислении ПП под действием солнечного света величина W_0 определяется главным образом остатками катализатора и составляет $\sim 10^{-8}$ моль/л·с, а $k_{RoOH} \leq 10^{-5}$ с⁻¹. На основании этих величин получаем $k_{RoOH}/W_0 \approx 10^3$ л/моль, в то время как согласно расчетам работы [5] заметное изменение относительной эффективности ингибитора при переходе его концентрации через критическую наблюдают только при отношениях $k_{RoOH}/W_0 \geq 10^7$ л/моль. Заметим, что значение W_0 определяется главным образом фотопроцессами с участием примесей катализаторов. Это может обеспечить постоянство величины W_0 в течение всего индукционного периода фотоокисления.

Таким образом, величина индукционного периода в присутствии фотохимически неактивного антиоксиданта в ПП будет плавно зависеть от его концентрации (приблизительно пропорционально концентрации). Это правило, по-видимому, распространяется и на другие полимеры, так как значение W_0 в них достаточно велико, а константа k_{RoOH} не должна существенно отличаться от аналогичной константы в ПП, поскольку спектры поглощения гидроперекисей в области $\lambda \geq 290$ нм близки.

В качестве примера фотохимически неактивного антиоксиданта можно рассмотреть эфир гидроксиламина, образующийся при фотоокислении полимеров, стабилизованных пространственно затрудненными пиperiдинами или соответствующими нитроксильными радикалами. Константа скорости взаимодействия эфира гидроксиламина с перекисными радикалами в ПП < 3 л/(моль·с) [7], а в полидиене ~ 20 л/(моль·с) [4]. Величина критической концентрации этого ингибитора в ПП $\leq 10^{-3}$ моль/л, а в полидиене $\leq 10^{-2}$ моль/л. На рис. 1 по данным работы [8] в качестве примера приведена зависимость индукционного периода фотоокисления сополимера бутадиена со стиролом от концентрации нитроксильного радикала. Видно, что при не очень больших концентрациях стабилизатора величина индукционного периода пропорциональна концентрации. «Запределивание», наблюдаемое при больших концентрациях, вероятно, связано с ограниченной растворимостью стабилизаторов.

Фотохимически неактивный антиоксидант, сильно поглощающий свет. В этом случае справедливо все сказанное выше. Однако зависимость индукционного периода от концентрации будет сложнее, так как рост концентрации приведет к снижению толщины слоя, в котором поглощается свет, и, следовательно, будет уменьшаться скорость инициирования в системе. Известно, что в полимерах действует диффузионный механизм синергизма между УФ-абсорберами и антиоксидантами [9]. Развитая в ра-

боте [10] теория дает для различных режимов испытания полимера выражения для зависимости индукционного периода окисления от свойств образцов и условий испытаний. Эти выражения должны быть справедливы и в том случае, когда одно и то же вещество одновременно выполняет функции УФ-абсорбера и антиоксиданта. Однако необходимо, чтобы фрагменты, отвечающие за поглощение света, были отделены от фрагментов, ответственных за ингибицию. Тогда участие вещества в обрыве цепи не приведет к заметному изменению оптических свойств образца. Если это условие не выполняется, необходимо изменить исходную систему уравнений в работе [10] таким образом, чтобы она учитывала изменение распределения света в образце в течение индукционного периода окисления.

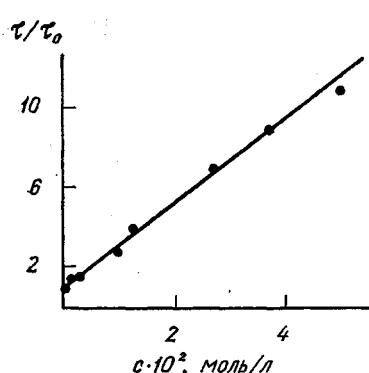


Рис. 1

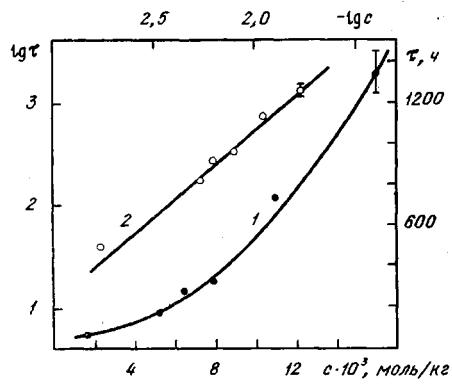


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость относительной величины индукционного периода fotoокисления бутадиен-стирольного каучука ДССК-30 от концентрации 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилоксипиридин-1-оксила при облучении пленок толщиной 170 мкм светом ртутной лампы высокого давления с $\lambda > 300$ нм

Рис. 2. Зависимость величины индукционного периода fotoокисления пленки термоэластопласта ИСТ-30 толщиной 350 мкм от концентрации 3-метил-4-оксифенилазо(азобензола) при облучении светом с $\lambda > 300$ нм (1) и логарифмическая анаморфоза этой зависимости (2)

При относительно небольших интенсивностях света (режим быстрой диффузии) для вещества, используемого в концентрации выше критической и расходящегося со скоростью инициирования W_0/f для индукционного периода, в соответствии с работами [9, 10] имеем

$$\tau \approx 2,3f\varepsilon [\ln H]^2 l / (1 - 10^{-\varepsilon[\ln H]l}) W_0, \quad (2)$$

где ε — коэффициент экстинкции, l — толщина образца. При больших концентрациях и (или) толщинах (сильное поглощение)

$$\tau \approx 2,3f\varepsilon [\ln H]^2 l / W_0, \quad (3)$$

т. е. величина индукционного периода пропорциональна $[\ln H]^2$ и толщине образца l .

Если стабилизатор превращается таким образом, что одновременно с расходованием ингибирующих групп уменьшается и поглащающая способность, изменение его концентрации в ходе окисления, следя за работой [10], описывается уравнением

$$\frac{\partial [\ln H]}{\partial t} = -W_0 \exp(-2,3\varepsilon[\ln H]_x) + D \frac{\partial^2 [\ln H]}{\partial x^2}, \quad (4)$$

где концентрация стабилизатора $[\ln H]$ — функция не только времени, но и расстояния от поверхности образца x ; D — коэффициент диффузии стабилизатора.

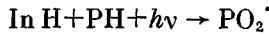
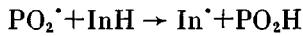
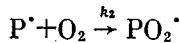
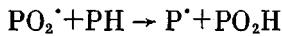
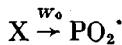
Из уравнения (4) с начальными и граничными условиями

$$[\ln H]_{t=0} = [\ln H]_0, \quad \left. \frac{\partial [\ln H]}{\partial x} \right|_{\substack{x=0 \\ x=l}} = 0$$

можно получить выражение для изменения $[InH]$ и, полагая индукционный период равным времени превращения стабилизатора на некоторую глубину, определить его значение.

В качестве примеров соединений, обладающих свойствами сильно поглощающих антиоксидантов, можно рассматривать азокрасители. В полиэтиленах они — эффективные ингибиторы, причем в условиях испытания светостойкости оптические свойства образцов в течение индукционного периода меняются мало [11]. Из рис. 2 видно, что относительная эффективность стабилизатора значительно увеличивается при увеличении концентрации, и при больших концентрациях зависимость достаточно хорошо соответствует уравнению (3) (показатель степени зависимости от $[InH]$ равен 1,8). Ранее было показано, что при достаточно больших толщинах величина индукционного периода окисления пропорциональна толщине образца l , т. е. также соответствует уравнению (3) [11]. Отметим, что в общем случае кривая зависимости индукционного периода от концентрации сильно поглощающего антиоксиданта должна иметь S-образный характер, так как при больших концентрациях будет наблюдаться «запределивание», связанное с ограниченной растворимостью стабилизатора.

Фотохимически активный антиоксидант, слабо поглощающий свет. В этом случае, если инициированием на гидроперекисях можно пренебречь, окисление полимера описывается следующей схемой:



Из этой схемы в стационарных условиях при достаточно большой концентрации ингибитора для его скорости расходования можно получить выражение

$$-\frac{d[InH]}{dt} = W_0 + 2k_4[InH] \quad (5)$$

Если считать, что индукционный период равен времени уменьшения концентрации $[InH]$ до некоторого значения $[InH]_1$, то величину τ можно найти, интегрируя уравнение (5)

$$\tau = \int_0^\tau dt = - \int_{[InH]_0}^{[InH]_1} \frac{d[InH]}{W_0 + 2k_4[InH]} = \frac{1}{2k_4} [\ln(W_0 + 2k_4[InH]_0) - \ln(W_0 + 2k_4[InH]_1)], \quad (6)$$

где $[InH]_0$ — начальная концентрация ингибитора.

Это выражение неудобно для экспериментальной проверки. Более простое выражение можно получить, предполагая в первом приближении, что в течение индукционного периода антиоксидант расходуется с постоянной скоростью, равной начальной. Величина индукционного периода в этом случае будет определяться выражением

$$\tau = \frac{[InH]_0}{(d[InH]/dt)_0} = \frac{[InH]_0}{W_0 + 2k_4[InH]_0}, \quad (7)$$

т. е.

$$1/\tau = 2k_4 + W_0/[InH]_0 \quad (8)$$

В этом случае экспериментально должны наблюдаться две характерные особенности: 1) ингибитор с самого начала окисления расходуется с боль-

шой скоростью, причем ее величина тем больше, чем выше концентрация (см. уравнение (5)); 2) при увеличении концентрации ингибитора индукционный период сначала быстро увеличивается, но постепенно рост замедляется и при больших концентрациях ингибитора индукционный период перестает изменяться. На рис. 4 в качестве примера приведена зависимость скорости расходования 2,6-ди-трит-бутил-4-метилфенола от его концентрации, а на рис. 3 – зависимость τ от $[InH]_0$ и $1/\tau$ от $1/[InH]_0$. Видно, что зависимости, определяемые уравнениями (5) и (8), выполняются. Особенно хорошо выполняются более точная и экспериментально лучше определяемая зависимость (5). Рассчитанная из данных рис. 3

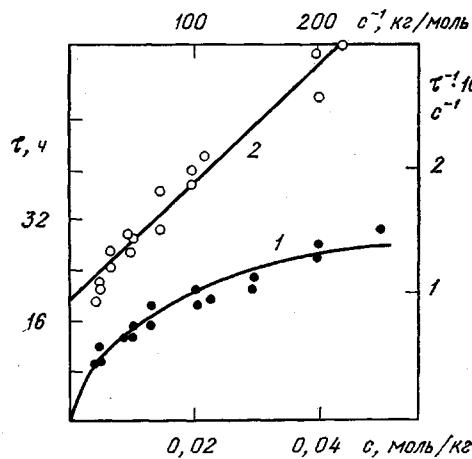


Рис. 3

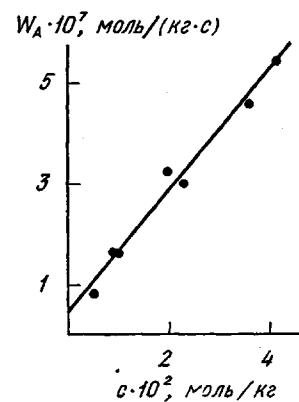


Рис. 4

Рис. 3. Изменение индукционного периода фотоокисления пленки термоэластопласта ИСТ-30 толщиной 170 мкм при облучении светом ртутной лампы ДРШ-120 с $\lambda > 300$ нм при увеличении начальной концентрации 4-метил-2,6-ди-трит-бутилфенола (1) и линейная анамorfоза этой зависимости в координатах уравнения (8) (2)

Рис. 4. Увеличение начальной скорости расходования 4-метил-2,6-ди-трит-бутилфенола при возрастании его начальной концентрации при облучении пленок термоэластопласта ИСТ-30 толщиной 170 мкм светом ртутной лампы ДРШ-120 с $\lambda > 300$ нм

величина k_4 составляет $\sim 7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, а из данных рис. 4 $\sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, т. е. эти величины удовлетворительно совпадают.

Соотношение между теорией и экспериментальными данными по фотоокислению других полимеров. Приведенные выше примеры относились к фотоокислению полидиенов и их сополимеров. Рассмотрим теперь другие полимеры, и в первую очередь полиолефины, где антиоксиданты используются также широко.

Анализ многочисленных данных по фотоокислению полиолефинов свидетельствует о том, что зависимости индукционных периодов от концентрации антиоксидантов соответствуют трем рассмотренным в работе типам. Так, в многочисленных патентах и обзоре [12] показано, что при не очень больших концентрациях пространственно-затрудненных пиперидинов ($\leq 0,5\%$) индукционный период линейно растет с концентрацией стабилизатора. Резко отличается от пиперидинов поведение стабилизаторов класса пространственно-затрудненных фенолов. Хорошо известно, что при концентрациях $\sim 0,03-0,3\%$ ($0,001-0,01$ моль/кг) эффективность их светозащитного действия практически не зависит от концентрации [13]. Так, известно, что фенолы при облучении пленок ПП с самого начала расходуются с большой скоростью [14], и можно полагать, что выход на предел при увеличении их концентрации обусловлен их сенсибилизирующим действием. К сожалению, отсутствие данных по концентрационной зависимости светозащитного действия фенолов в области малых концентраций в патентной и научной литературе не позволяет количественно проверить справедливость теории в приложении к полиолефинам. По-видимому, отсутствие таких данных связано как с малой практической значи-

мостью использования малых концентраций фенолов, так и с трудностью определения концентраций этих стабилизаторов в пленке в этом случае.

Вогнутые кривые для концентрационной зависимости эффективности действия стабилизатора в полиолефинах чаще всего наблюдают для комплексов переходных металлов. В качестве примера можно упомянуть работу [15]. Эти стабилизаторы, кроме ингибиции и экранирования, могут разрушать гидроперекиси без образования свободных радикалов, однако ясно, что форму зависимости эффективности от концентрации вполне можно объяснить в соответствии с представлениями, использованными в данной работе при анализе действия светостойкого ингибитора, сильно поглощающего свет.

О светозащитном действии смесей стабилизаторов, взаимодействующих с радикалами и разлагающими гидроперекиси. Из проведенного анализа концентрационных зависимостей вытекает еще одно важное следствие: ни в каких случаях при фотоокислении полимеров нельзя наблюдать синергизм между соединениями, взаимодействующими со свободными радикалами, и антиоксидантами, разлагающими гидроперекиси без образования свободных радикалов. В самом деле, в соответствии с современными взглядами [16] синергизм в таких системах, наблюдаемый при термоокислении полимеров, обусловлен влиянием вещества, разлагающего гидроперекись, на критическую концентрацию вещества, взаимодействующего со свободными радикалами. Так как фотоокисление полимеров представляет собой процесс с очень слабо выраженным разветвлением на гидроперекиси, разложение гидроперекисей дополнительной добавкой не приводит к снижению скорости расходования антиоксиданта, определяющейся главным образом величиной W_0 и фотораспадом антиоксиданта. Поэтому дополнительное введение вещества, разлагающего гидроперекиси, не приводит к заметному увеличению эффективности действия антиоксиданта, взаимодействующего со свободными радикалами. Синергизм с соединениями, разлагающими гидроперекиси, можно реально наблюдать только в том случае, когда вещество, взаимодействующее со свободными радикалами, является слабым ингибитором, но сильно поглощает свет. В этом случае будет проявляться обычный диффузионный механизм синергизма между УФ-абсорбераами и антиоксидантами, взаимодействующими с гидроперекисями [9].

В заключение отметим, что выше были рассмотрены относительно простые случаи, которые, однако, как показывает анализ экспериментальных данных, наиболее часто встречаются на практике. Возможны, по-видимому, и более сложные системы, в которых ингибитор нельзя считать «сильно» или «слабо» поглощающим, и (или) когда инициирование с участием ингибитора вносит относительно небольшой вклад по сравнению с другими процессами. Формы концентрационных зависимостей для таких систем будут иметь вид, являющийся некоторым наложением зависимостей для рассмотренных крайних случаев.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов В. Б., Ли Ден Су, Лозовская Е. Л. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1711.
2. Ренбиг Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978.
3. Шляпинтох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979. 344 с.
4. Shlyapintokh V. Ya., Ivanov V. B. Developm. Polymer Stab., 1982, v. 5, p. 41.
5. Эмануэль Н. М., Гагарина А. В. Успехи химии, 1966, т. 35, № 4, с. 619.
6. Carlsson D. J., Garton A., Wiles D. M. Macromolecules, 1979, v. 9, № 5, p. 685.
7. Grattan D. W., Carlsson D. J., Wiles D. M. Polymer Degr. and Stab., 1971, v. 1, № 1, p. 69.
8. Иванов В. Б., Буркова С. Г., Морозов Ю. Л., Шляпинтох В. Я. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 5, с. 359.
9. Иванов В. Б., Розенбойм Н. А., Ангерт Л. Г., Шляпинтох В. Я. Докл. АН ССР, 1978, т. 241, № 3, с. 609.
10. Ivanov V. B., Burlatsky S. F., Rozenboim N. A., Shlyapintokh V. Ya. Europ. Polymer J., 1980, v. 16, № 1, p. 65.

11. Иванов В. Б., Ефремкин А. Ф., Арикич Л. В., Горелик М. В., Шляпинтох В. Я. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, № 9, с. 2019.
12. Gugumus F. Developm. Polymer Stab., 1979, v. 1, p. 261.
13. Scott G. Pure and Appl. Chem., 1980, v. 52, № 2, p. 365.
14. Carlsson D. J., Grattan D. W., Suprunchuk T. P., Wiles D. M. J. Appl. Polymer Sci., 1978, v. 22, № 8, p. 2217.
15. Osawa Z., Nakano K. J. Polymer Sci., Symp., 1976, № 57, p. 267.
16. Шляпников Ю. А. Успехи химии, 1981, т. 50, № 6, с. 1105.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
19.I.1982

**CONCENTRATIONAL DEPENDENCE OF EFFICIENCY
OF LIGHT-PROTECTION ACTION OF ANTIOXIDANTS
IN POLYMERS**

Ivanov V. B., Yefremkin A. F., Rozenboim N. A., Shlyapintokh V. Ya.

S u m m a r y

The dependences of induction times of photooxidation of polymers on the concentration of antioxidants interacting with radicals are discussed. The high value of the rate of chains appearance without the participation of hydroperoxides is one of the features of photooxidation resulting in the absence of critical phenomena. The expressions for the dependence of induction time on the concentration of antioxidant are derived for two types of antioxidants: lightfast and strongly light-absorbing and slightly light-absorbing, but photochemically active one. The theory describes well the experimental data on photooxidation of polydienes and corresponds qualitatively to the literature data about the photooxidation of polyolefines. The reasons of the absence of synergism during photooxidation of polymers between antioxidants interacting with free radicals and additives decomposing hydroperoxides without the formation of free radicals are analysed.