

АЗОФЕНОЛЫ КАК СВЕТОСТАБИЛИЗАТОРЫ ПОЛИДИЕНОВ

Ефремкин А.Ф., Батанов И.А., Иванов В.Б.

Светостабилизация полидиенов — важная техническая задача, так как полидиены и модифицированные ими пластики очень нестойки к действию УФ-света [1, 2]. Процесс фотоокисления полидиенов протекает по радикально-цепному механизму, поэтому для их светостабилизации используют антиоксиданты, а также синергические смеси ряда стабилизаторов с УФ-абсорбераами [3]. К сожалению, использование традиционных стабилизаторов и даже их синергических смесей не всегда обеспечивает достаточную светостойкость полимеров, а использование в качестве светостабилизатора сажи часто недопустимо. В связи с этим определенный интерес представляют азосоединения, некоторые из которых, в частности азофенолы, проявили себя как весьма эффективные светостабилизаторы полидиенов [4]. В ряду исследованных в работе [4] азофенолов наибольшей светостабилизирующей способностью обладают соединения, имеющие оксигруппу в *пара*-положении к азогруппе, причем светостабилизирующее действие таких веществ возрастает при введении алкильной группы в *орто*-положение к оксигруппе фенола.

Цель настоящей работы — показать, как изменяется светостабилизирующая способность азофенолов при изменении степени пространственного затруднения гидроксильной группы азофенола алкильными заместителями.

Опыты проводили на изопрен-стирольном термозластопласте марки ИСТ-30 с содержанием связанного стирола 28% и с $M \sim 100\,000$. Полимер очищали трехкратным переосаждением изопропанолом из раствора в бензоле. Азосоединения, содержащие фрагменты пространственно-затрудненных фенолов, синтезировали по методике, описанной в работе [5]. Все азофенолы были очищены хроматографически, а затем перекристаллизованы из этанола. Добавки вводили в раствор полимера в хлороформе. Пленки получали медленным испарением раствора полимера на подложке из целлофана. После высыхания пленки подложку отсливали водой. Термоокисление образцов проводили, выдерживая их в термошкафу на воздухе при 86°. Пленки полимера получали и испытывали на пластинках из хлористого натрия. Для испытания светостойкости пленки облучали на воздухе при температуре ~25° светом ртутной лампы высокого давления ДРШ-120 с $\lambda > 300$ нм. За окислением полимера следили методом ИК-спектроскопии по изменению интенсивности полосы валентного колебания гидроксильных групп основного кислородсодержащего продукта в области 3450 см^{-1} , за расходованием азофенолов — по изменению интенсивности полос поглощения в УФ- и видимой области. Индукционный период окисления определяли, как показано на рис. 1.

Таблица 1

Индукционные периоды при фото- и термоокислении на воздухе пленок полимера, содержащих незамещенные в 4'-положении азофенолы (концентрация 0,0053 моль/кг)

Азофенол	τ , ч	
	фотоокисление	термоокисление
4-Оксиазобензол (I)	14(40) *	20
4-Окси-3- <i>трет</i> -бутилазобензол (II)	19(76)	120
4-Окси-3,5-ди- <i>трет</i> -бутилазобензол (III)	15(16)	1100
Без добавок	3	9

* В скобках указаны значения τ при концентрациях I—III, равных 0,027 моль/кг.

В табл. 1 приведены данные по величинам индукционных периодов фотоокисления полимера при концентрациях азофенолов 0,0053 и 0,027 моль/кг, а также при термоокислении при концентрациях азосоединений 0,0053 моль/кг, а в табл. 2 — величины индукционных периодов, полученные при фотоокислении пленок, содержащих 0,01 моль/кг замещенных 4'-нитроазофенолов.

Анализируя данные, представленные в табл. 1 и 2, можно сделать ряд выводов о связи между эффективностью свето- и термозащитного действия азофенолов и их химическим строением.

Таблица 2

Индукционные периоды при фотоокислении на воздухе ($\lambda > 300$ нм) * пленок полимера, содержащих 0,01 моль/кг стабилизатора

Азофенол	$\tau, \text{ч}$	Азофенол	$\tau, \text{ч}$
4-Окси-4'-нитробензол (IV)	180	4-Окси-3-метил-5-трет-бутил-4'-нитроазобензол (VII)	100
4-Окси-3-трет-бутил-4'-нитроазобензол (V)	180	4-Окси-3,5-ди-трет-бутил-4'-нитроазобензол (VIII)	26
4-Окси-3,5-ди-метил-4'-нитроазобензол (VI)	140	Без добавок	10

* Интенсивность света в опытах с соединениями IV—VIII в несколько раз меньше, чем в опытах с соединениями I—III.

1. Все изученные азосоединения являются термо- и светостабилизаторами.

2. Эффективность действия замещенных азофенолов как термостабилизаторов растет с увеличением степени пространственного экранирования гидроксильной группы (ср. I—III).

3. У азофенолов, не имеющих заместителей в 4'-положении, зависимость эффективности светозащитного действия от степени пространственного экранирования гидроксильной группы носит экстремальный характер (соединение II обладает более высокой светостабилизирующей способностью, чем соединения I и III).

4. При введении в *ортого*-положение к гидроксильной группе 4'-нитроазофенола третичной бутильной группы светостойкость полимера практически не изменяется по сравнению со светостойкостью полимера, содержащего азофенол без алкильных заместителей (ср. IV и V). При дальнейшем увеличении степени пространственного затруднения светостойкость стабилизированного полимера уменьшается, причем для образца, содержащего соединение VIII, светостойкость уменьшается в ~7 раз по сравнению с образцом, содержащим соединение V.

5. При увеличении концентрации азофенола III в 5 раз индукционный период фотоокисления полимера практически не изменяется; такое поведение стабилизатора не связано с его низкой растворимостью в полимере.

Отличие в светостабилизирующей способности сильно алкилированных азофенолов от неалкилированных нельзя объяснить различием в спектрах поглощения, так как в неполярном полимере внутри каждого ряда соединения I—III и IV—VIII поглощают свет почти одинаково.

Поскольку увеличение степени алкилирования повышает ингибирующую способность азофенолов, причину низкой светостабилизирующей способности сильно алкилированных азофенолов следует, вероятнее всего, искать в том, что они являются фотохимически активными антиоксидантами. Согласно данным работы [6], для фотохимически активного антиоксиданта должны наблюдаться следующие характерные особенности: антиоксидант с самого начала окисления расходуется с большой скоростью, причем ее величина тем больше, чем выше концентрация антиоксиданта; при увеличении концентрации антиоксиданта величина индукционного периода сначала быстро растет, но постепенно рост замедляется, и при больших концентрациях антиоксиданта индукционный период перестает меняться.

Соответствующие зависимости для азофенола III приведены на рис. 1 и 2. Из рис. 1 видно, что в процессе фотоокисления азофенол III расходуется с самого начала облучения с относительно высокой ско-

ростью, которая намного превосходит начальную скорость расходования менее алкилированного азофенола II. Важную роль в процессе расходования азофенола III при фотоокислении играет кислород, в отсутствие

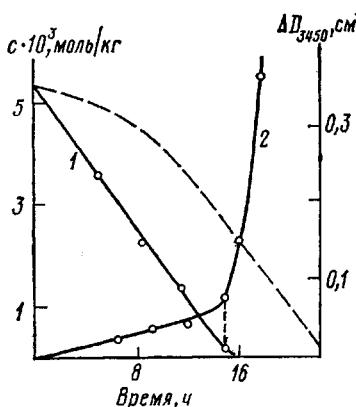


Рис. 1

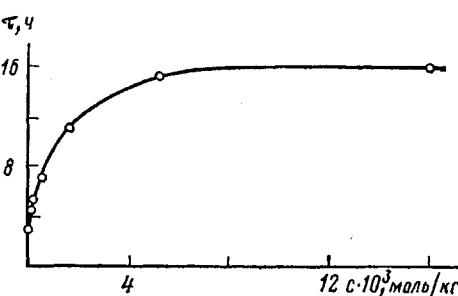


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые расходования азофенола (1) и окисления полимера (2) при облучении на воздухе пленки, содержащей 0,0053 моль/кг 4-окси-3,5-ди-трит-бутилазобензола. Штриховая линия — кинетическая кривая расходования 4-окси-3-трит-бутилазобензола при облучении аналогичного образца в тех же условиях, стрелкой указанна величина индукционного периода

Рис. 2. Зависимость индукционного периода при фотоокислении пленок, содержащих 4-окси-3,5-ди-трит-бутилазобензол, от концентрации стабилизатора в полимере

которого азофенол существенно более стабилен. Ясно, что скорость процесса сенсибилизации азофенолом фотоокисления полидиена будет зависеть от концентрации азофенола. Так, при увеличении концентрации азофенола III возрастает начальная (в периоде индукции) скорость фотоокисления полимера. Кривая зависимости величины индукционного периода фотоокисления полимера от концентрации азофенола, приведенная на рис. 2, свидетельствует о том, что причина невысокой светостабилизирующей способности сильно алкилированных азофенолов при использовании их в больших ($>0,01$ моль/кг) концентрациях — фотохимическая активность в полимере. Эта кривая выходит на насыщение при концентрации азофенола, которая в десятки раз меньше предела его растворимости в полимере.

В заключение необходимо отметить, что соотношение между вкладом процессов ингибирования и инициирования у пространственно-затрудненных азофенолов будет зависеть от химического строения азофенола, его концентрации, типа полимера, давления кислорода, а также спектрального состава света.

ЛИТЕРАТУРА

- Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978, с. 234.
- Scott G. In: Developments in Polymer Stabilisation/Ed. Scott. G. L.: Appl. Sci. Publ., 1979, v. 1, p. 309.
- Фойёт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л.: Химия, 1972, с. 403.
- Иванов В. Б., Ефремкин А. Ф., Аринич Л. В., Горелик М. В., Шляпинтох В. Я. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, № 9, с. 2019.
- Гейдыш Л. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1970. 142 с.
- Иванов В. Б., Ефремкин А. Ф., Розенбойм Н. А., Шляпинтох В. Я. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 6, с. 1209.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
22.VI.1982