

УДК 541.64:547.565

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СТАБИЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИЕ ФРАГМЕНТЫ ГИДРОКСИБЕНЗОФЕНОНА И ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННОГО ФЕНОЛА

© 1998 г. Н. А. Мукменева*, С. В. Бухаров*, Г. Н. Нугуманова*,
Н. В. Лысун**, В. Б. Иванов**

*Казанский государственный технологический университет
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

**Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

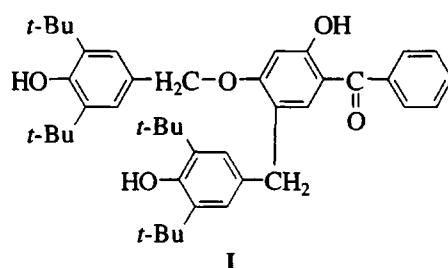
Поступила в редакцию 12.01.98 г.
Принята в печать 20.04.98 г.

Изучена эффективность новых полифункциональных стабилизаторов полимеров, содержащих фрагменты гидроксибензофенона и пространственно затрудненного фенола. Показано, что данные соединения являются комплексными стабилизаторами, эффективно защищающими легко окисляющиеся полимеры от действия света и тепла.

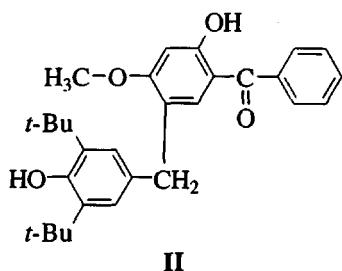
Для защиты полимеров от действия света широко используют стабилизаторы классов УФ-абсорберов и антиоксидантов [1–3]. В частности, в качестве светостабилизаторов полиолефинов особенно эффективны производные 2-гидроксибензофенона [3], а также бензоаты (например, цетил-3,5-ди-*трем*-бутил-4-гидроксибензоат [4]), обладающие более высокой по сравнению с обычными пространственно затрудненными фенолами светостойкостью. Эффективны и синергические смеси 2-гидроксибензофенонов и фенольных антиоксидантов, которое могут действовать как по диффузионному механизму [5], так и по механизму тушения возбужденных состояний фенола светостабилизаторами [6]. В этой связи представляет значительный интерес исследование полифункциональных стабилизаторов, сочетающих в одной молекуле фрагменты УФ-абсорбера и антиоксиданта, которые могут действовать как автосинергические стабилизаторы. О перспективности такого подхода свидетельствует высокая эффективность 2,3',5,5'-тетра-

трем-бутил-4-гидроксибензоата [7], поскольку предполагают, что его светозащитное действие в значительной мере обусловлено образованием 3,3',5,5'-тетра-*трем*-бутил-2,4'-дигидроксибензофенона, содержащего в одной молекуле структуру 2-гидроксибензофенона и пространственно затрудненных фенолов [8].

Цель настоящей работы – изучить эффективность светозащитного действия новых стабилизаторов этого класса – 2-гидрокси-4-(3',5'-ди-*трем*-бутил-4'-гидроксибензилокси)-5-(3",5"-ди-*трем*-бутил-4"-гидроксибензил)бензофенона



и 2-гидрокси-4-метокси-5-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензил)бензофенона



Основная отличительная особенность новых стабилизаторов состоит в том, что их фрагменты могут действовать независимо, поэтому превращение, например, фенольного фрагмента может и не приводить к превращению фрагмента 2-гидроксибензофенона. Это в принципе позволяет повысить устойчивость светостабилизаторов в условиях переработки и старения по сравнению с 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-2,4'-дигидроксибензофеноном, что в свою очередь может приводить к более высокой эффективности таких светостабилизаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали новые стабилизаторы I и II, полученные по методике [9], а также 2,4-дигидроксибензофенон (III) и 2-гидрокси-4-октаксибензофенон (марки Ongrostab, Венгрия) (IV).

Трехблочный бутадиен-стирольный термоэластопласт (ТЭП) марки ДСТ-30 опытного производства Воронежского филиала ВНИИСК с $\bar{M}_n = 1 \times 10^5$ и с содержанием связанного стирола 30% очищали трехкратным переосаждением этианолом из раствора в хлороформе. ПЭВП ($\bar{M}_n = 1 \times 10^5$, показатель текучести расплава равен 5) производства Новополоцкого химического завода и изотактический ПП производства фирмы "Himont" использовали без дополнительной очистки.

Пленки полиолефинов получали прессованием в вакууме при 200°C и давлении 15 МПа в течение 6 мин. Толщину пленок определяли микрометром и контролировали по ИК-спектрам.

Добавки стабилизаторов в концентрации 0.5 мас. % вводили в полиолефины путем обработки порошков, полученных из их растворов в ацетоне. Перед прессованием пленок порошки полиолефинов тщательно высушивали и перемешивали для равномерного распределения стабилизаторов.

Пленки ТЭП толщиной около 150 мкм готовили путем медленного испарения растворителя из раствора полимера в хлороформе, нанесенного на целлофановую подложку, которую затем отсливали водой. Необходимые добавки в концентрации 0.5 мас. % вводили в раствор полимера.

При изучении фотоокисления пленки облучали светом ксеноновой лампы в Ксенотесте-150С (фирма "Heraeus") при 30–35°C. Интенсивность падающего на образец света составляла 1030 Вт/м².

При изучении термоокисления пленки ТЭП выдерживали на воздухе в термостате при 50°C.

За окислением полимеров при фото- и термоокислении следили по накоплению карбонильных (1720 см⁻¹, для ПП и ПЭ), гидроксильных и гидропероксидных (3450 см⁻¹, для ТЭП) групп. При представлении результатов по окислению ТЭП учитывали, что гидроксильные и гидропероксидные группы являются основными продуктами окисления этих полимеров.

Спектры поглощения образцов в ИК-области регистрировали на спектрофотометре "Specord IR-75", в УФ- и видимой области – на спектрофотометре "Specord UV-VIS".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления карбонильных групп (по поглощению при 1720 см⁻¹) при фотоокислении пленок ПП, содержащих стабилизаторы I и II, а также промышленные светостабилизаторы класса 2-гидроксибензофенона – III и IV. Видно, что стабилизаторы I, а особенно II, существенно повышают стойкость ПП, однако по эффективности заметно уступают промышленным светостабилизаторам. Качественно аналогичные результаты получены при испытании стабилизаторов I и II в ПЭ (рис. 2).

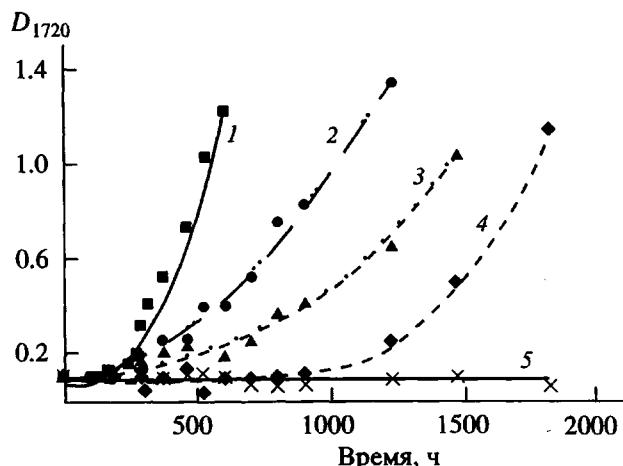


Рис. 1. Кинетические кривые накопления карбонильных групп при фотоокислении пленок ПП толщиной 0.3 мм: 1 – нестабилизированный ПП; 2–5 – ПП, содержащий 0.5 мас. % стабилизатора I (2), II (3), III (4) и IV (5).

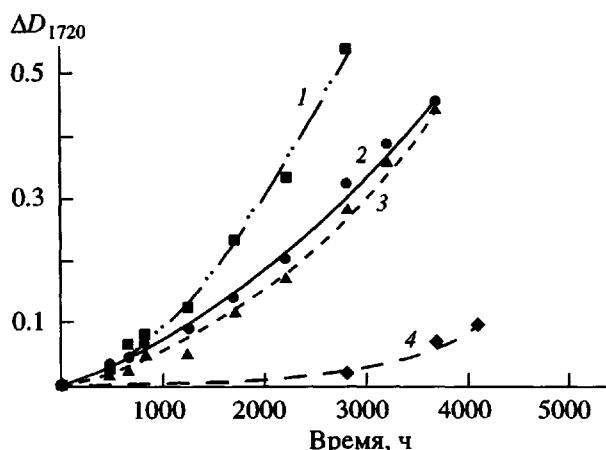


Рис. 2. Кинетические кривые накопления карбонильных групп при фотоокислении пленок ПЭВП толщиной около 80 мкм: 1 – нестабилизированный ПЭВП; 2–4 – ПЭВП, содержащий 0.5 мас. % стабилизатора I (2), II (3) и IV (4).

Низкую эффективность светозащитного действия стабилизаторов I и II в полиолефинах лишь в некоторой степени можно связать с их более низкой мольной концентрацией (вследствие существенно большей ММ этих веществ). Учитывая, что концентрация стабилизатора IV в данных экспериментах составляет 2.3×10^{-2} моль/кг, а I и II – 7.7×10^{-3} и 1.1×10^{-2} моль/кг соответственно, а также то обстоятельство, что эффективность

2-гидроксибензофенонов в ПП линейно зависит от их концентрации [10], время облучения до достижения оптической плотности 0.2 для образцов, содержащих 2.3×10^{-2} моль/кг стабилизаторов I и II должно было бы составлять 870 или 1200 ч соответственно. Таким образом, и при мольной концентрации, равной концентрации стабилизатора IV, стабилизаторы I и II значительно уступают в ПП этому промышленному стабилизатору, хотя и находятся на уровне стабилизатора III.

Из сопоставления данных рис. 1 и 2 следует, что стабилизаторы I и II более эффективны в ПП, чем в ПЭ, что соответствует более высокой светостойкости нестабилизированного ПЭ по сравнению с ПП. Поэтому можно предположить, что относительная низкая эффективность светозащитного действия I и II обусловлена их собственной низкой светостойкостью. Изучение кинетики расходования стабилизаторов при испытаниях светостойкости подтвердило данное предположение. Анализ изменения спектров поглощения стабилизованных пленок в УФ-области в процессе облучения указывает на то, что стабилизаторы I и II заметно расходуются уже на ранних стадиях (рис. 3), в то время как промышленные стабилизаторы существенно более устойчивы. Менее эффективный из промышленных стабилизаторов III начинает заметно расходоваться лишь после продолжительного облучения, когда заканчивается индукционный период фотоокисления. Стабилизатор IV еще более устойчив и не расходуется в заметной степени в течение всего периода испытаний.

Приведенные выше результаты, свидетельствующие о недостаточной светостойкости соединений I и II для эффективной стабилизации полиолефинов, позволяют предположить, что данные соединения проявят заложенные в их структуре светостабилизирующие возможности в более легко окисляющихся полимерах.

Действительно, как показано на рис. 4, стабилизаторы I и II значительно превосходят в ТЭП наиболее эффективный промышленный стабилизатор IV.

Дополнительным преимуществом соединений I и II является высокая эффективность их как термостабилизаторов полимеров, в частности в ТЭП (рис. 5, кривая 4). Важно, что в качестве термостабилизаторов соединения I и II существенно

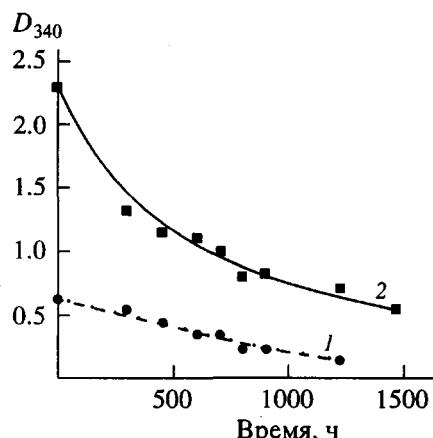


Рис. 3. Кинетические кривые расходования стабилизаторов в процессе термоокисления пленок ПП толщиной 0.3 мм, содержащих первоначально 0.5 мас. % стабилизатора I (1) или II (2).

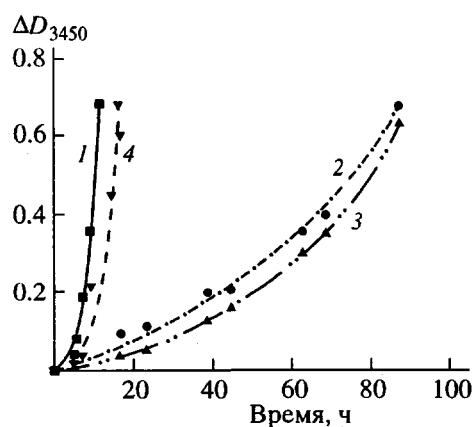


Рис. 4. Кинетические кривые накопления гидроксильных групп при фотоокислении пленок ТЭП толщиной около 150 мкм: 1 – нестабилизированный ТЭП; 2–4 – ТЭП, содержащий 0.5 мас. % стабилизатора I (2), II (3) и IV (4).

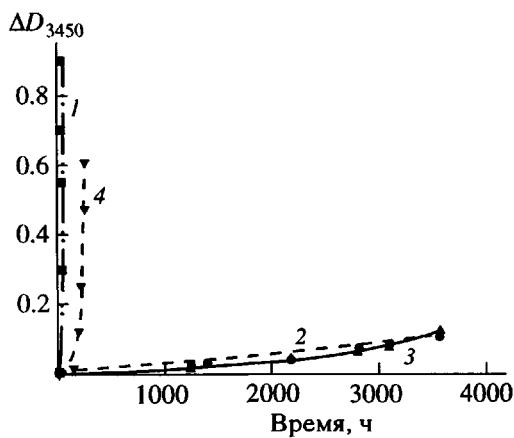


Рис. 5. Кинетические кривые накопления гидроксильных групп при термоокислении при 50°C пленок ТЭП толщиной около 150 мкм: 1 – нестабилизированный ТЭП; 2–4 – ТЭП, содержащий 0.5 мас. % стабилизатора I (2), II (3) и IV (4).

превосходят промышленный антиоксидант 2,6-ди-трем-бутил-4-метилфенол (ионол) главным образом благодаря низкой летучести.

Таким образом, соединения I и II являются эффективными (для ТЭП) комплексными стабилизаторами, защищающими полимеры одновременно от действия света и тепла. В то же время приходится констатировать, что в структурах I и II еще не достигнуто оптимального сочетания фотокинетических и фотофизических принципов стабилизации [11], вследствие чего их собственная светостойкость ниже, чем у известных УФ-абсорберов. Этот недостаток сказывается при использовании стабилизаторов I и II в качестве светостабилизаторов таких светостойких полимеров, как полиолефины.

Тем не менее результаты работы показывают перспективность исследований в области создания полифункциональных стабилизаторов, сочетающих в одной молекуле относительно независимые фрагменты УФ-абсорбера и антиоксиданта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление и фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1976.
- Иванов В.Б., Самсонова Л.В. // Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолек. соед. 1988. Т. 24. С. 3.
- McMurrer M. // Plast. Comp. 1985. V. 8. № 1. P. 40.
- Allen N.S., Parkinson A., Loffelman F.F., Rauhut M.M., Susi P.V. // Polym. Degrad. and Stab. 1984. V. 7. № 3. P. 153.
- Efimov A.A., Ivanov V.B., Kutimova G.V., Losovskaya E.L., Shlyapintokh V.Ya. // Polym. Photochem. 1983. V. 3. № 3. P. 231.
- Лозовская Е.Л., Иванов В.Б., Шляпинтох В.Я. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1589.
- Moss J.A. // Plast. Eng. 1982. V. 38. № 4. P. 35.
- Иванов В.Б., Ефимов А.А., Кутимова Г.В. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 1. С. 42.
- Мукменова Н.А., Кадырова В.Х., Бухаров С.В., Нугуманова Г.Н. // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66. № 10. С. 1725.
- Vink P., van Veen Th.J. // Eur. Polym. J. 1978. V. 14. № 7. P. 533.
- Эмануэль Н.М., Бучаченко А.А. Химическая физика молекулярного разрушения и старения полимеров. М.: Наука, 1988. С. 367.

Polyfunctional Polymer Stabilizers Containing Fragments of Hydroxybenzophenone and a Sterically Hindered Phenol

N. A. Mukmeneva*, S. V. Bukharov*, G. N. Nugumanova*,
N. V. Lysun**, and V. B. Ivanov**

* Kazan State Technological University,
ul. Karla Marks 68, Kazan, 420015 Tatarstan, Russia

** Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract—The efficiency of new polyfunctional polymer stabilizers containing fragments of hydroxybenzophenone and a sterically hindered phenol was studied. It was shown that these compounds act as complex stabilizers, which effectively protect easily oxidizing polymers from the action of light and heat.