

УДК 678.01 : 53

ПРИМЕНЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО МЕТОДА
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТОЯНИЯ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ
ДОБАВОК В ПОЛИМЕРЕ

*Р. Н. Нурмухаметов, Л. В. Бондарева, Д. Н. Шигорин,
Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева*

Как известно, полимеры под действием света и тепла постепенно разрушаются [1]. Введение различных добавок в небольших количествах (0,5—5%) позволяет замедлить процесс деструкции [1—4]. Обычно эти добавки являются хорошими люминофорами [5]. В этом случае удобно применить люминесцентный метод для определения состояния молекул, участвующих в процессах фото- и термодеструкции полимеров. Спектральные измерения могут способствовать выяснению механизма защиты. Люминесцентный метод удобен тем, что он не налагает специальных условий на исследуемые образцы (они могут быть различной формы и непрозрачные) и чувствителен к малым количествам добавок.

В настоящей работе исследованы изменения спектров люминесценции и поглощения ди- β -нафтил- n -фенилендиамина (ДНФД) в полипропиленовом волокне и растворах, подвергнутых прогреву, фото- и γ -облучению. Это вещество является хорошим стабилизатором для полипропиленового и полиамидного волокон [4].

Люминесцентная характеристика ДНФД. Кристаллический порошок стабилизатора имеет голубую флуоресценцию при комнатной температуре, усиливающуюся при понижении температуры. Интенсивность флуоресценции в процессе облучения УФ-светом падает. При 77° К кроме флуоресценции наблюдается слабая розовая фосфоресценция.

Растворы ДНФД в гексане, бензоле, ксиоле, спирте имеют два максимума поглощения в области 300—400 мк (рис. 1) и ярко флуоресцируют голубым светом. Раствор ДНФД и полипропиленовое волокно с той же добавкой при 77° К обнаруживают еще яркую желтовато-зеленую фосфоресценцию ($\tau \sim 5$ сек).

Из идентичности люминесценции растворов и волокна со стабилизатором вытекает, что при опудривании полимера порошком стабилизатора и последующем расплавлении полимера часть порошка оказывается молекулярно растворенной в волокне.

ДНФД относится к фотонеустойчивым ароматическим аминам. Под действием света они легко отдают электрон и образуют положительные ионы и ион-радикалы, обладающие полосами поглощения в видимой области. По спектрам поглощения при низких температурах были идентифицированы первичные продукты фотораспада — дифенил, трифениламина и некоторых других аминов [6—8].

Волокна и растворы, содержащие ДНФД, были подвергнуты фото- и γ -облучению, а также прогреву при комнатной температуре. Зарегистрированы изменения их спектров поглощения и люминесценции, при этом

визуально наблюдалось появление у волокна буровато-желтой окраски. Этот эффект проявляется значительно быстрее с повышением концентрации добавки в волокне. Интенсивность флуоресценции быстро падает со временем облучения (рис. 2, кривая 3). При 77° К падение происходит медленнее (кривая 1, рис. 2). Примерно такое же падение яркости флуоресценции наблюдается в полипропиленовом волокне. Идентификация продуктов фотохимического изменения добавки по спектральным изменениям не производилась, так как сравнительно сложный амин (ДНФД)

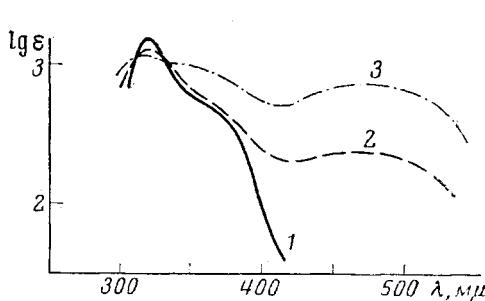


Рис. 1

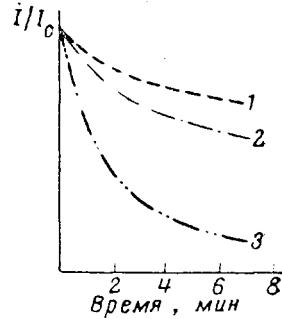


Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения ДНФД при 20° С:

1 — в этиловом спирте до облучения; 2 — то же, после облучения 2 часа;
3 — то же, после облучения 4 часа

Рис. 2. Падение яркости флуоресценции ДНФД:

1 — в этиловом спирте, 77° К; 2 — в полипропилене, 77° К; 3 — в гексане, 20° С

распадается с образованием различных частиц, рекомбинирующих при комнатной температуре и образующих различные продукты, спектры которых накладываются друг на друга. Попытка использовать для этой цели спектры ЭПР не дала положительных результатов, вероятно, вследствие малого содержания добавки в полимере. Наблюдались лишь сигналы ЭПР радикалов, образующихся и при облучении полимера без добавки.

При облучении УФ-светом раствора добавки в спирте (первоначально бесцветного) наблюдается появление окраски от желтой (2 часа облучения), до желтовато-красной (4 часа облучения). В спектре поглощения появляется широкая полоса в видимой области (рис. 1). Спектр флуоресценции (записанный при 77° К) сохраняет свое положение, несколько уменьшаясь по интенсивности (рис. 3). Это указывает на возможность уменьшения концентрации исходного стабилизатора (ДНФД) и, следовательно, о распаде его в полимере под действием УФ-облучения. Действительно, проведенные опыты подтвердили, что фотооблучение волокна с исследуемой добавкой также приводит к ослаблению интенсивности первоначальной флуоресценции. Продукты распада добавки не обладают флуоресценцией в видимой области. Кроме того, наблюдается заметное усиление относительной интенсивности длинноволнового максимума. Как известно, облучение волокна без добавки УФ-светом в течение 8—10 час. приводит к разрушению полимера, в то время как с добавкой оно сохраняется сравнительно долго. Подобные изменения наблюдаются также при прогреве волокна при 150°. Интенсивность первоначального спектра флуоресценции при прогреве падает, максимум 504 м μ немного увеличивается, но при дальнейшем прогреве от 8 до 100 час. этот максимум испытывает уменьшение. При прогреве полипропиленового волокна без добавки оно разрушается через 3—4 часа (150°), в то время как с добавкой оно сохраняется в течение продолжительного времени. При γ -облучении образцов в жидким азоте наблюдается монотонное падение интенсивности голубой флуоресценции и увеличение интенсивности максимума в длинноволновой области со временем облучения (рис. 4).

Для выяснения механизма защиты полимера стабилизирующими добавками необходимо знать химические процессы в волокнах, приводящие к деструкции. Они достаточно сложны и, по-видимому, различны в различных полимерах [1—3]. Первичной стадией этих процессов является образование свободных радикалов. Здесь уместно отметить, что полимеры всегда содержат примеси, поглощающие в более длинноволновой области [2, 5]. Такие примеси могут способствовать образованию радикалов полимеров при облучении светом вне полосы поглощения полимера.

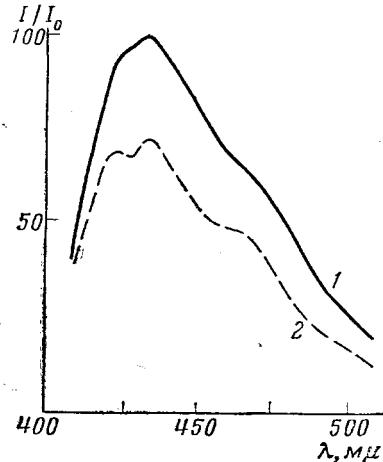


Рис. 3

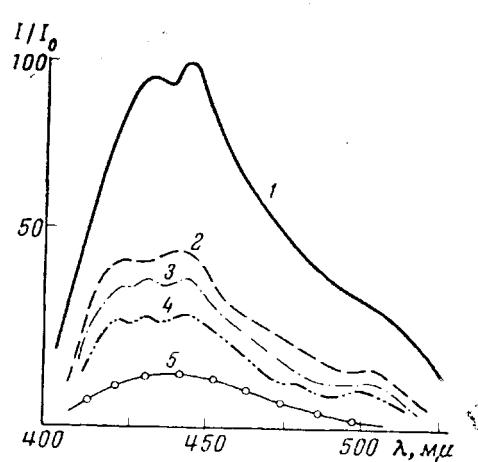


Рис. 4

Рис. 3. Спектры флуоресценции ДНФДА в этиловом спирте:
1 — в этиловом спирте до облучения; 2 — то же, после облучения 4 часа. По оси ординат — интенсивность в относительных квантовых единицах

Рис. 4. Флуоресценция:

1 — полипропиленовое волокно с добавкой 5% ДНФДА; 2 — то же, облучено ультрафиолетом 5 час.; 3 — то же, прогрето 8 час. при 150°; 4 — то же, облучение 10⁶ рентген; 5 — без добавки.
По оси ординат — интенсивность в относительных квантовых единицах

В работах Михайлова, Токаревой и др. [3, 4] исследовалось защитное действие различных антиоксидантов. Согласно представлениям Семенова [9], действие ингибиторов основано на обрыве реакционной цепи. Одним из известных фотопроцессов в полимерах является фотоокисление [1, 2, 10]. С другой стороны, в работе [11] показано, что ароматические амины подавляют фотоокисление ароматических соединений. Согласно данным Багдасарьяна, Кронгауза и Кардаш [12], ароматические амины (β -нафтиламин, трифениламин, дифениламин и фенил- β -нафтиламин) являются хорошими антирадами.

При облучении полиметилметакрилата γ -лучами энергия поглощенных квантов передается антирадным добавкам, разрушая молекулы последних, при этом образуются те же продукты распада, что и при фотолизе аминов.

Анализ приведенных данных позволяет сделать следующее предположение о механизме действия стабилизатора ДНФД. Стабилизатор находится в волокне в состоянии твердого молекулярного раствора и под действием света он разрушается так же, как и в обычных растворах. Растворы ДНФД обладают полосами поглощения в ближней УФ-области (300—400 мкм). Следовательно, первый защитный эффект связан с работой добавки как фильтра: она поглощает УФ-часть дневного света. При поглощении световых- и γ -квантов, а также под действием тепла, из молекулы ДНФД легко выделяется электрон и образуются различные положительные ионы и ион-радикалы.

Легкость фотоокисления молекулы добавки означает, что она является сильным антиоксидантом, способным затормозить фотоокислительные

процессы в полимере. Наличие яркой фосфоресценции свидетельствует об эффективном заселении метастабильного триплетного состояния.

По-видимому, фотоионизация молекулы стабилизатора идет через триплетное состояние, как это показано на примере дифениламина [13] и некоторых других соединений [14].

Наблюдавшееся подобие в изменении флуоресценции волокна с добавками стабилизатора при УФ- и γ -облучении, а также при прогреве в азоте, показывает далеко идущую аналогию в механизме фотохимической и термической деструкции полимеров.

Выводы

Исследованы спектры поглощения и люминесценции ди- β -нафтил- n -фенилендиамина, обладающего свето- и термозащитным действием в полипропиленовом и полиамидном волокнах. По идентичности спектров люминесценции растворов и волокон с добавкой показано, что при введении ДНФДА в полимер образуется твердый раствор. Расход добавки в полимерах, подвергнутых прогреву, γ -облучению и облучению ультрафиолетовым светом, регистрировался по интенсивности первоначальной полосы флуоресценции. Показано, что в результате указанных воздействий из ДНФДА образуются окрашенные продукты. Предполагается, что первичным фотохимическим актом в ДНФДА является фотоионизация, идущая, по-видимому, через триплетное состояние.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
15 VIII 1963

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Я. Гордон, Стабилизация синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963.
- Сб. Старение и стабилизация полимеров, (под ред. М. Б. Неймана), изд. Наука, М., 1964.
- Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева, М. В. Ковалева, Высокомолек. соед., 2, 581, 1960.
- Л. Г. Токарева, Н. В. Михайлов, З. И. Потемкина, Высокомолек. соед., 2, 1728, 1960.
- В. П. Лаврищев, Диссертация, 1961 г.
- А. П. Теренин, Фотохимия красителей, Изд. АН СССР, 1948 г.
- G. N. Lewis, D. Lipkin, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2801, 1942.
- G. N. Lewis, D. Lipkin, J. Amer. Chem. Soc., 65, 520, 1144, 2413, 1945.
- Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1954 г.
- Сюй Цзи-пин, Диссертация, 1961 г.
- Т. Н. Вембер, Докл. АН СССР, 147, 123, 1960.
- Х. С. Багдасарьян, В. А. Кронгауз, И. Г. Кардаш, Докл. АН СССР, 144, 101, 1962.
- Х. С. Багдасарьян, В. И. Муромцев, З. А. Синицына, Докл. АН СССР, 152, 349, 1963.
- Ю. И. Козлов, В. И. Муромцев, Д. Н. Шигорин, А. К. Пискунов, Г. А. Озерова, Н. В. Верейн, Ж. физ. химии, 37, 2800, 1963.

APPLICATION OF THE LUMINESCENCE METHOD TO DETERMINE THE STATE OF STABILIZING ADDITIVES IN POLYMERS

R. N. Nurmukhametov, L. V. Bondareva, D. N. Shigorin, N. V. Mikhailov
L. G. Tokareva

Summary

The absorption and luminescence spectra of di- β -naphthyl- n -phenylenediamine, possessing light and heat protective action on polypropylene and polyamide fibers have been investigated. From the identity of the luminescence spectra of the solutions and the fibers with additive it has been concluded that a solid solution is formed on addition of DNPDA to the polymer. The consumption of the additive in polymers subjected to heat treatment, γ -irradiation, and ultraviolet irradiation was determined by recording the intensity of the initial fluorescence band. It has been shown that as a result of these treatments colored products are formed from the DNPDA. The primary photochemical act in DNPDA is assumed to be photoinitiation, proceeding apparently via the triplet state.