

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

№ 12

1967

УДК 678.746:678.01:54

О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ СВЕТОСТАБИЛИЗАТОРОВ
В ПОЛИСТИРОЛЕ

А. П. Пивоваров, А. Ф. Луковников

В литературе [1] установлено мнение, что роль наиболее важных в практическом отношении светостабилизаторов, таких, как производные бензофенона, бензотриазола и др., сводится к поглощению части УФ-радиации и уменьшению тем самым ее действия на полимер. Светостабилизаторы поглощают УФ-радиацию, но во многих случаях одна лишь абсорбция света стабилизирующими добавками не может обеспечить сильное замедление фотодеструктивных процессов. Это было установлено в работе [2] и на примере полипропилена, стабилизированного добавками производных бензотриазола и бензофенона [3].

В данной работе приведены экспериментальные данные исследования механизма действия известных светостабилизаторов для полистирола: *n*-трет.бутилфенилсалцилата (ТБФС), 2-окси-4-метоксибензофенона (МОБФ), 2,2'-диокси-4-метоксибензофенона (ДОБФ), 2-(2'-окси-5'-метилфенил)бензотриазола (ОМБТ) (тинувин П) и тиазолидона (ТИАЗ). Мы исследовали влияние добавок таких соединений на интенсивность люминесценции пленок полистирола толщиной 30 мк при комнатной температуре и при температуре жидкого азота. При этом интенсивность люминесценции мы считаем величиной, пропорциональной числу возбужденных макромолекул полимера, склонных к фотохимическим превращениям. Было показано, что светостабилизаторы не взаимодействуют с полимером. Зависимость оптической плотности от концентрации светостабилизатора в полистироле строго подчиняется закону Ламберта — Бэра. При возбуждении полистирола светом с длиной волны 2483, 2537, 2652 и 2804 Å наблюдается флуоресцентная полоса с максимумом 3250 Å. Помимо этого при температуре жидкого азота наблюдается также фосфоресцентная полоса с колебательной структурой (3970, 4250 и 4580 и 4980 Å).

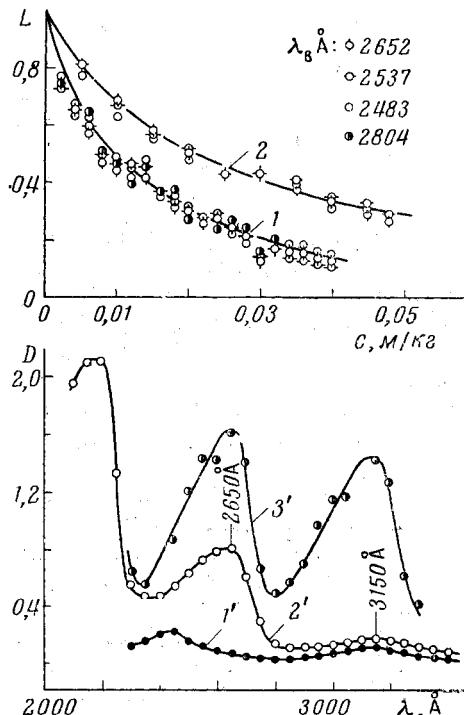
Введение светостабилизаторов приводит к значительному ослаблению интенсивности флуоресценции. Установлено, что общее ослабление флуоресценции для заданной концентрации стабилизатора не зависит от температуры. Это свидетельствует о том, что гашение люминесценции нельзя объяснить химическим взаимодействием или простым столкновением возбужденной макромолекулы со стабилизатором.

Для всех указанных выше светостабилизаторов было исследовано гашение люминесценции в зависимости от концентрации стабилизатора в интервале концентраций от 0,01 до 0,05 моль/кг. Для тинувина П и *n*-трет.бутилфенилсалцилата зависимость интенсивности флуоресценции (в максимуме полосы свечения) от концентрации добавки приведена на рисунке. При построении графика были учтены экранирование и реабсорбция люминесценции светостабилизаторами. Для введения поправок на эти

величины использовано уравнение, легко выводимое из закона Ламберта — Бэра для случая двух независимо поглощающих центров:

$$K_{\text{ep}} = \frac{D_{\text{п}}}{D_{\text{п}} + D_{\text{с}} + D_{\text{сл}}/\cos \alpha} \cdot \frac{1 - 10^{-D_{\text{п}} - D_{\text{с}} - D_{\text{сл}}/\cos \alpha}}{1 - 10^{-D_{\text{п}}}}, \quad (1)$$

где $D_{\text{п}}$ — оптическая плотность полимера; $D_{\text{с}}$ — оптическая плотность светостабилизатора при длине волны возбуждения; $D_{\text{сл}}$ — оптическая плотность светостабилизатора при длине волны люминесценции; α — угол между направлением возбуждения и направлением регистрации люминесценции. В наших опытах $\alpha = 45^\circ$. Данные для расчета K_{ep} для разных длин волн возбуждающего света и экспериментальные данные об интенсивности люминесценции при разных концентрациях светостабилизаторов (c) приведены в табл. 1—3. Эти данные послужили основой для построения рисунка. Из рисунка видно, что гашение люминесценции не зависит от длины волны возбуждающего света. Понижение интенсивности люминесценции (после введения поправки на экранирование и реабсорбцию) с ростом концентрации светостабилизатора свидетельствует о том, что гашение люминесценции не объясняется только экранированием и реабсорбцией. Такое гашение, как мы полагаем, можно объяснить безызлучательным переносом энергии возбуждения макромолекулы полимера на молекулу светостабилизатора. Необходимое условие для переноса энергии — перекрытие спектра люминесценции полимера со спектром поглощения светостабилизатора [4] — соблюдалось во всех исследованных нами случаях. Другим подтверждением такой точки зрения служит проведенное нами исследование спектра действия фотoluminesценции *n*-трет.бутилфенилсалицилата в полистироле. В этих опытах концентрация светостабилизатора составляла 0,05 моль/кг, толщина пленки была



Зависимость интенсивности фотoluminesценции (L) полистирола от концентрации стабилизаторов при разных длинах волн возбуждающего света: 1 — 2-(2'-окси-5'-метилфенил)бензоатриазол; 2 — *n*-трет.бутилфенилсалицилат; 1' — спектр поглощения *n*-трет.бутилфенилсалицилата ($c = 0,05$ моль/кг) в пленке полистирола толщиной < 10 мк; 2' — суммарный спектр поглощения полистирола, содержащего *n*-трет.бутилфенилсалицилат (пленка < 10 мк, $c = 0,05$ моль/кг); 3' — спектр действия фотoluminesценции *n*-трет.бутилфенилсалицилата в полистироле (пленка < 10 мк, $c = 0,05$ моль/кг)

менее 10 мк. *n*-Трет.бутилфенилсалицилат при комнатной температуре люминесцирует при возбуждении светом длиной волны 2000—3300 Å. Максимум люминесценции наблюдается при 4600 Å. Интенсивность люминесценции стабилизатора при исследовании спектра действия регистрировали при длине волны 5300 Å, где флуоресценция полистирола при комнатной температуре не наблюдается.

Если чистый светостабилизатор возбуждать (при условии частичного поглощения) светом в области его поглощения, то зависимость интенсив-

ности люминесценции от длины волны возбуждающей радиации (спектр действия) совпадает со спектром оптической плотности (рисунок, кри-
вая 1), что вполне очевидно.

Однако в спектре действия этого светостабилизатора в пленке поли-
стирола появляется максимум при 2650 Å, принадлежащий первому элек-
тронному переходу полистирола. Этот максимум непосредственно указы-
вает на миграцию энергии электронного возбуждения с макромолекулами
полистирола на светостабилизатор.

Таблица 1

**Оптическая плотность (D) тинуина П в пленке полистирола толщиной 30 мк
и интенсивность люминесценции (L) на длине волны 3250 Å при возбуждении светом
с различными длинами волн**

c, моль/кг	D_{483}	D_{517}	D_{652}	D_{3804}	D_{350}	L_{483}	L_{517}	L_{652}	L_{2650}
0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100	100	100	100
0,002	0,08	0,05	0,01	0,05	0,10	70	70	72	63
0,004	0,11	0,08	0,02	0,08	0,15	60	60	62	54
0,006	0,15	0,12	0,03	0,12	0,22	52	52	54	46
0,008	0,21	0,15	0,04	0,15	0,29	39	42	44	31
0,010	0,21	0,15	0,04	0,15	0,29	37	40	42	30
0,012	0,24	0,17	0,05	0,18	0,34	33	37	40	23
0,014	0,35	0,24	0,07	0,26	0,48	32	35	38	22
0,016	0,33	0,23	0,07	0,24	0,46	25	28	30	18
0,018	0,35	0,28	0,08	0,29	0,56	23	25	27	16
0,020	0,44	0,31	0,09	0,33	0,62	21	22	24	12
0,022	0,46	0,32	0,09	0,34	0,64	17	20	22	12
0,024	0,45	0,32	0,09	0,33	0,63	18	21	23	10
0,026	0,55	0,38	0,11	0,41	0,77	14	16	19	9
0,028	0,60	0,42	0,12	0,44	0,84	11	14	16	9
0,030	0,63	0,45	0,13	0,47	0,89	8	5	9	6
0,032	0,55	0,38	0,11	0,41	0,77	11	13	7	7
0,034	0,75	0,73	0,15	0,56	1,95	9	10	12	0
0,036	0,73	0,51	0,15	0,54	1,92	9	10	10	7
0,038	0,80	0,56	0,16	0,59	1,12	8	8	9	6
0,040	0,83	0,58	0,17	0,61	1,15	8	8	9	6

Таблица 2

**Оптическая плотность (D) ТБФС в пленке полистирола толщиной 30 мк
и интенсивность люминесценции (L) на длине волны 3250 Å при возбуж-
дении светом с различными длинами волн**

c, моль/кг	D_{2483}	D_{517}	D_{652}	D_{350}	L_{483}	L_{517}	L_{652}
0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	100	100	100
0,005	0,12	0,07	0,04	0,03	72	79	80
0,010	0,26	0,15	0,08	0,06	55	63	66
0,015	0,46	0,26	0,15	0,11	44	50	54
0,020	0,48	0,27	0,15	0,12	36	45	47
0,025	0,54	0,30	0,17	0,13	31	37	40
0,030	0,80	0,45	0,26	0,20	30	36	39
0,035	0,86	0,49	0,28	0,21	28	33	34
0,040	1,00	0,56	0,32	0,25	20	28	27
0,045	0,90	0,51	0,29	0,24	20	26	23
0,050	1,22	0,59	0,39	0,30	17	22	2

В соответствии с этим мы полагаем, что в общем защитном действии светостабилизатор выполняет по крайней мере двоякую функцию: он по-
глощает часть возбуждающей радиации (экранирование) и, как следует
из наших данных, принимает на себя энергию возбуждения макромолекул
полимера. Экранирующую эффективность светостабилизатора можно оха-

рактеризовать коэффициентом экранирования, который рассчитывается из закона Ламберта — Бэра по уравнению:

$$K_{\vartheta} = \frac{D_{\text{п}}}{D_{\text{п}} + D_{\text{с}}} \cdot \frac{1 - 10^{-D_{\text{п}}}}{1 - 10^{-D_{\text{п}}}}. \quad (2)$$

Тогда уменьшение интенсивности света, поглощенного полимером за счет экранирующей способности светостабилизатора (ϑ), будет

$$\vartheta = (1 - K_{\vartheta}) 100\%. \quad (3)$$

Рассчитанные по этому уравнению значения ϑ для исследованных светостабилизаторов приведены в табл. 4.

Миграцию энергии возбуждения целесообразно характеризовать квантовым выходом миграции энергии (Φ_m) — отношением числа дезактивированных молекул к общему числу возбужденных молекул полимера. Квантовый выход миграции энергии находится из выражения

Таблица 3
Оптическая плотность пленки полистирола толщиной 30 мк

$\lambda, \text{ \AA}$	2483	2557	2652	2804
D	2,1	2,7	3,6	0,5

$$\Phi_m = 1 - L_{\text{п}}^c / L_{\text{п}}^0 K_{\vartheta}, \quad (4)$$

где $L_{\text{п}}^c$ и $L_{\text{п}}^0$ — интенсивности люминесценции полимера со светостабилизатором и без него соответственно; K_{ϑ} находится из уравнения (1). Из значений Φ_m и K_{ϑ} по уравнению

$$M = \Phi_m K_{\vartheta} \cdot 100\% \quad (5)$$

можно определить долю молекул, дезактивированных за счет миграции энергии — вклад миграции энергии в общее защитное действие светостабилизатора (M). Соответствующие значения величин Φ_m и M для одной из длин волн возбуждающего света ($\lambda_v = 2652 \text{ \AA}$) и разных концентраций исследованных светостабилизаторов представлены в табл. 4. Из табл. 4 видно, что для исследованных светостабилизаторов полистирола защитное

Таблица 4

Значения ϑ , M и Φ_m полистирола для $\lambda_v = 2652 \text{ \AA}$ при разных концентрациях светостабилизаторов

$c, \text{ моль/кг}$	ТБФС			МОВФ			ДОБФ			ОМБТ			ТИАЗ		
	$\vartheta, \%$	$M, \%$	$\Phi_m, \%$	$\vartheta, \%$	$M, \%$	$\Phi_m, \%$	$\vartheta, \%$	$M, \%$	$\Phi_m, \%$	$\vartheta, \%$	$M, \%$	$\Phi_m, \%$	$\vartheta, \%$	$M, \%$	$\Phi_m, \%$
0,01	2	30	31	3	41	42	3	42	43	1	51	52	7	39	42
0,02	4	46	48	6	63	67	7	57	61	2	69	70	13	57	65
0,03	7	51	55	9	71	78	10	65	73	3	83	86	19	70	86
0,04	8	61	66	11	76	85	12	70	80	4	83	86	—	—	—
0,05	10	64	71	14	74	86	14	72	84						

действие осуществляется главным образом за счет миграции энергии, а не за счет абсорбции света — экранирования, как это считается в литературе.

Такое представление о механизме светостабилизации предъявляет новые требования к их подбору: светостабилизатор должен максимально поглощать в области спектра люминесценции полимера.

Выходы

Механизм защитного действия известных светостабилизаторов — производных бензофенона, бензотриазола, тиазолидона и эфиров салициловой кислоты — в полистироле в основном сводится к переносу энергии элект-

ронного возбуждения макромолекул полимера на молекулы светостабилизатора.

Филиал Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
21 I 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Я. Гордон, Стабилизация синтетических полимеров, Госхимиздат, М., 1963.
2. R. Schmitt, R. Hirt, J. Appl. Polymer Sci., 7, 1565, 1963.
3. А. П. Пивоваров, Ю. А. Ершов, А. Ф. Луковников, Пласт. массы, 1966, № 10, 7.
4. С. И. Бавилов, Собрание сочинений, т. 2, Изд-во АН СССР, 1952.

MECHANISM OF ACTION OF LIGHTSTABILIZERS IN POLYSTYRENE

A. P. Pivovarov, A. F. Lukovnikov

Summary

The observed suppressing of polystyrene luminescence with known lightstabilizers (benzophenone derivatives, thiazolidone, esters of salicilic acid) cannot be explained with only shielding effect, but the main rôle in decrease of the number of excited macromolecules belongs to migration of electron excitation energy on stabilizer. Energy on singlet levels has been confirmed with spectra of the lightstabilizers action. Using the found energy transfer mechanism the new additional requirement to lightstabilizers has been formulated.