

УДК 541(14+64)

## О МЕХАНИЗМЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ДИСПЕРСНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ФОТОДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИАМИДА

Лысун Н. В., Анисимов В. М., Анисимова О. М., Кричевский Г. Е.

Светостабилизацию ПА дисперсными красителями объясняют тушением фотохимически активных возбужденных состояний полимера. Центры люминесценции ПА, ответственные за инициирование деструктивных процессов, распределены в локальных зонах полимерной матрицы, объем которых  $<1\%$  от общего объема полимера. Красители, оказывающие светостабилизирующее действие на ПА, преимущественно локализуются в тех же зонах полимерной матрицы, что и центры люминесценции ПА, при этом концентрация красителя в зонах локализации инициирующих центров может на два порядка превышать среднюю концентрацию красителя.

Известно, что некоторые красители оказывают стабилизирующее действие на фотодеструкцию ПА материалов. В литературе высказывались различные предположения о возможном механизме такого действия красителей — УФ-экранирование [1, 2], тушение возбужденных состояний полимера [3]. В работе [4] были определены константы скорости реакции некоторых красителей с алкильными радикалами, величины которых показывают, что красители могут являться также ингибиторами радикальных процессов деструкции полимеров. Исследование [5] показало, что УФ-экранирование не вносит заметного вклада в суммарный эффект стабилизирующего действия красителей на фотодеструкцию ПА.

Настоящая работа посвящена изучению возможности действия красителей как тушителей фотохимически активных возбужденных состояний полимера.

Исследование проводили на промышленной ПА пленке (ПК-4) толщиной 60 мкм и капроновой ткани, артикул 52 225. Перед использованием образцы пленок отмывали от добавок кипячением в дистиллированной воде в течение 1 ч. Пленку и ткань окрашивали по следующей методике: технические дисперсные красители предварительно затирали в водном растворе диспергатора (ОП-10, 0,5 г/л) и вводили в красильный раствор. Крашение начинали при 30–40° и продолжали при 100° в течение 1 ч. Контрольные неокрашенные образцы подвергали такой же обработке в отсутствие красителя.

За концентрацией красителя в пленке следили спектрофотометрически с использованием прибора «Specord UV-VIS». Люминесцентные измерения проводили на спектрофлуориметре, аналогичном описанному в работе [6].

Изучали влияние красителей на интенсивность люминесценции ПА, которая характеризуется  $\lambda_{\text{макс}}$  возбуждения и флюoresценции 365 и 445 нм соответственно. Природа люминесцирующих центров широко обсуждается в литературе. Существуют данные [7, 8], что естественная люминесценция ПА обусловлена наличием непредельных кетонов и кетоимидных группировок в полимерной цепи. В этих же работах обсуждается фотоинициирующая роль указанных соединений.

В присутствии дисперсных красителей интенсивность люминесценции ПА уменьшается. В известной мере это связано с экранирующим действием красителей. Так, на рис. 1 приведены спектр люминесценции ПА и спектры поглощения красителей. Как видно, большинство красителей эффективно поглощает как свет, возбуждающий люминесценцию, так и собственную люминесценцию полимера. В соответствии с этим в полу-

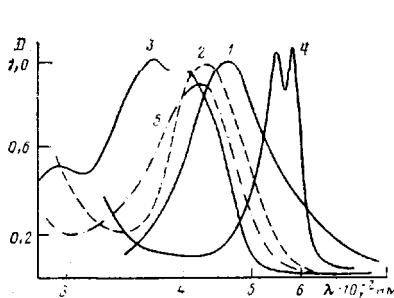


Рис. 1

Рис. 1. Спектр люминесценции полиамидной пленки (1) и спектры поглощения красителей дисперсного желтого МП (4), дисперсного бордо (2), дисперсного желтого прочного 4К (5) и дисперсного фиолетового К (3)

Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности люминесценции пленки ПК-4, окрашенной дисперсными красителями от концентрации красителей ярко-оранжевого Ж (1), синего (2), бордо (3), фиолетового 2С (4), желтого прочного 4К (5), фиолетового К (6), желтого З (7) и желтого МП (8)

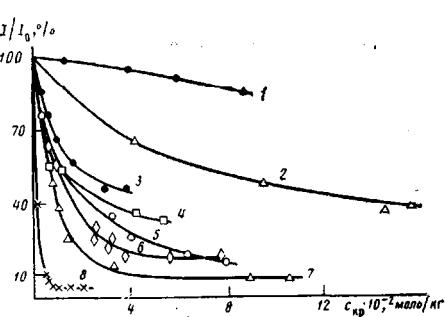


Рис. 2

ченную на рис. 2 зависимость относительной люминесценции ПА от концентрации красителя были введены коэффициенты экранирования при  $\lambda=365$  и  $445$  нм, вычисленные по формуле

$$i_\Phi = \frac{(D_n + D_{kp})(1 - 10^{-D_n})}{D_n [1 - 10^{-(D_n + D_{kp})}]},$$

где  $D_n$  и  $D_{kp}$  — оптические плотности неокрашенной и окрашенной пленок соответственно.

В табл. 1 представлены результаты испытаний светостойкости капроновой ткани, окрашенной дисперсными красителями ( $\sim 3\%$  от веса полимера). Светостойкость образцов оценивали по величине остаточной прочности на разрыв после месячной инсолиации в естественных условиях (ГОСТ 9.022-74). Сравнение данных рис. 2 и табл. 1 показывает, что значительное стабилизирующее действие оказывают те красители, которые эффективно тушат люминесценцию ПА.

Более детально связь между тушением и стабилизирующими свойствами красителей исследовали на примере четырех красителей. В табл. 2 приведены результаты натурных испытаний светостойкости ПА ткани, которую оценивали по величине остаточной прочности на разрыв  $P/P_0$  после 0,5 и 1 мес. облучения, а также величина, принимаемая за меру эффективности тушения люминесценции —  $(1 - I/I_0)$ . Люминесцентные измерения проводили на ПА-пленке, окрашенной одновременно с тканью.

Как видно из табл. 2, существует достаточно полная корреляция между эффективностью тушения люминесценции ПА и стабилизирующим действием исследуемых красителей. Однако количественная обработка результатов затруднена в силу того, что при рассмотрении светостабилизирующего действия красителей на ткани требуется учитывать светостойкость

Таблица 1

## Влияние красителей на светостойкость капроновой ткани

Краситель	Остаточная прочность на разрыв, $P/P_0$ , %	Краситель	Остаточная прочность на разрыв, $P/P_0$ , %
Ярко-оранжевый Ж	33	Желтый З	77
Желтый прочный 4К	79	Желтый МП	80
Фиолетовый К	71	Неокрашенная ткань	36
Бордо	70		

кость самого красителя, т. е. изменение концентрации красителя в процессе светостарения образцов.

Полученные данные согласуются с результатами работы [8]. Согласно схеме фотоокисления, предложенной в работе [8], стадия инициирования радикальных превращений полиамида протекает с участием промежуточного продукта, ответственного за люминесценцию ПА, причем этому продукту приписывается  $\alpha$ -кетоимидная структура. Следовательно, наблюдаемое уменьшение интенсивности люминесценции ПА в присутствии красителей (рис. 2) может быть связано с тушением фотохимически активного состояния инициатора.

В случае перекрывания спектров испускания донора со спектром поглощения акцептора (рис. 1) передача энергии наиболее эффективно идет по индуктивно-резонансному механизму и описывается теорией Ферстера [9], которая позволяет вычислять характеристические радиусы переноса энергии по известной формуле Ферстера

$$R_0 = \frac{9000 \ln 10 \chi^2 n_0}{128\pi^5 n^6 N_A} \int_0^\infty f_g(\bar{v}) \epsilon_A(\bar{v}) \frac{d\bar{v}}{\bar{v}^4},$$

где  $\epsilon_A$  — коэффициент экстинкции красителя,  $f_g(\bar{v})$  — спектральное распределение интенсивности люминесценции,  $n$  — коэффициент преломления среды,  $\chi^2$  — ориентационный фактор,  $N_A$  — число Авогадро,  $\eta_0$  — квантовый выход люминесценции донора в присутствии акцептора.

Поскольку предполагается, что центрами люминесценции ПА являются карбонильные соединения [8], использовали значение  $\eta_0$  для карбонильных соединений, указанное в работе [10]. Таким образом были рассчитаны  $R_{0,t}$ .

В предположении о равновероятном распределении молекул тушителя по объему существует однозначная связь между характеристическим радиусом переноса энергии  $R_0$  и концентрацией половинного тушения  $c^{1/2}$

$$R_0 = \left( \frac{7,35}{c^{1/2}} \right)^3,$$

где  $c^{1/2}$  — концентрация красителя, которая требуется, чтобы уменьшить люминесценцию ПА вдвое.

По этой формуле рассчитывали характеристические радиусы переноса энергии  $R_{0,t}$ . Значения  $R_{0,t}$ , вычисленные по формуле Ферстера, и  $R_0$ , приведены в табл. 3. Как видно, значения характеристических радиусов переноса, определенные теоретически  $R_{0,t}$ , систематически меньше  $R_0$ .

Таблица 2

Сопоставление светозащитных свойств дисперсных красителей с их способностью тушить люминесценцию полиамида

Краситель	$c \cdot 10^{-2}$ , моль/кг	$P/P_0$ *, %	$(1 - I/I_0)$ , %	Краситель	$c \cdot 10^{-2}$ , моль/кг	$P/P_0$ *, %	$(1 - I/I_0)$ , %
Желтый МП	0,14	62/44	63	Фиолетовый К	0,7	57/40	37
	0,67	75/55	93		2,5	71/49	79
	1,00	76/57	97		3,3	75/57	80
	1,95	73/59	97		3,8	74/58	89
Желтый З	1,00	67/63	67	Фиолетовый 2С	0,7	65/44	56
	3,7	76/67	81		2,9	71/61	56
	9,7	85/76	96		4,7	79/64	72
	10,7	87/74	96		5,4	81/61	75
				Неокрашенная ткань	—	45/26	—

\* В числителе за 0,5, в знаменателе за 1 мес. облучения.

Превышение экспериментально определенной эффективности тушения люминесценции ПА рядом красителей над расчетом, проведенным в соответствии с теорией индуктивно-резонансного механизма переноса энергии, указывает на нарушение равновероятного по объему полимерной матрицы распределения центров-эмиттеров люминесценции и молекул-тушителей. Увеличение эффективности тушения связано с уменьшением среднего расстояния между этими частицами по отношению к расстоянию, определяемому равновероятным по объему распределением. Представления об очаговой микрореакторной природе процессов деструкции ПА [12] позволяют предположить локализацию центров, ответственных за фотоиницирование свободнорадикальных превращений ПА в определенных зонах полимерной матрицы. В этом случае для количественного описания взаимного пространственного распределения молекул красителя и центров-эмиттеров люминесценции логично использовать следующую модель подобного распределения: центры-эмиттеры люминесценции равновероятно распределены в некоторых зонах полимерной матрицы суммарным объемом  $V = \alpha^{-1}V$ , где  $V$  — объем полимерной матрицы,  $\alpha$  — степень локализации этих центров ( $\alpha > 1$ ).

Молекулы красителя распределяются в полимерной матрице, частично локализуясь в тех же зонах; относительное содержание молекул красителя в указанных зонах  $\beta$ .

В данном случае эффективность тушения будет определяться концентрацией молекул красителя в зонах полимерной матрицы, содержащих центры люминесценции ПА и соответственно равна  $c_{\text{ф}} = \beta c$ , где  $c$  — концентрация красителя, рассчитанная на весь объем полимера. Соответственно значение параметра  $\beta$  будет определять благоприятное ( $\beta > 1$ ) или неблагоприятное ( $\beta < 1$ ) пространственное расположение молекул красителя по отношению к центрам люминесценции ПА. Оценка объема зон распределения центров люминесценции ПА (или степени локализации этих центров) может быть проведена на основе максимального из данного ряда значения параметра  $\beta$ , если предположить, что все молекулы красителя распределены в зонах локализации центров люминесценции. Тогда значения параметров  $\alpha$  и  $\beta$  должны совпадать.

Для наглядности вместо параметра  $\beta$  можно использовать значение эффективного объема зон распределения красителя в полимерной матрице, считая, что эти зоны включают в себя зоны распределения центров люминесценции ПА. Тогда относительный объем зон по отношению к полному объему полимерной матрицы  $V = \beta^{-1}$  определяется из экспериментальных данных в соответствии с выражением

$$V = \left( \frac{R_{0T}}{R_{03}} \right)^3 \cdot 100\%$$

Данные для расчета представлены в табл. 3. Например, для красителя желтого МП эффективный объем зон, в котором распределены центры красителя, составляет 1%.

В соответствии со сделанным выше предположением и полученными результатами можно также заключить, что центры люминесценции рас-

Таблица 3

Значения характеристических радиусов переноса энергии в объем зон равновероятного распределения красителей

Краситель	$R_{0T}$	$R_{03}$	$V, \%$	Краситель	$R_{0T}$	$R_{03}$	$V, \%$
	Å	Å			Å	Å	
Ярко-оранжевый Ж	13,0	12,2	~100	Фиолетовый К	17,2	30	~18,5
Бордо	18,6	25	~40	Желтый З	16,4	36	~9
Желтый прочный 4К	18,6	30	~24	Желтый МП	16,4	79	~1
Фиолетовый 2С	19,1	30	~26				

пределены в локальных зонах полимерной матрицы, объем которых <1% от общего объема полимера.

Очевидно красители, способные светостабилизировать, локализуются именно в тех зонах полимерной матрицы, где наиболее вероятно накопление продуктов, сенсибилизирующих фотостарение ПА.

Представление о локализации центра люминесценции и акцептора позволяет объяснить светостабилизирующее действие ацетилацетоната меди — наиболее эффективного светостабилизатора полиамида. Защитное действие ацетилацетоната меди ( $Cu(AcAc)_2$ ) проявляется уже при концентрации 0,12 вес. %, что соответствует  $5 \cdot 10^{-4}$  молям на 1 моль полимера, и дальнейшее повышение концентрации существенно не увеличивает защитный эффект [11]. Очевидно,  $Cu(AcAc)_2$ , как и краситель, распределен неравномерно, поэтому даже в небольшой концентрации он блокирует фотоинициирующие центры. Дальнейший рост концентрации не приводит к увеличению стабилизирующего эффекта, так как распределение происходит в других зонах и в процессе стабилизации участия не принимает.

Таким образом, красители, оказывающие стабилизирующее действие на ПА локализуются преимущественно в тех же зонах полимерной матрицы, в которых сосредоточены центры люминесценции ПА, фотоинициирующие деструкцию ПА по свободнорадикальному механизму. Концентрация красителя в зонах локализации инициирующих центров может на два порядка превышать среднюю концентрацию красителя, рассчитанную на весь объем образца.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Okoniewski M. // Deutsch. Textiltechn. 1968. № 13. S. 434.
2. Little A. // J. Soc. Dyers and Colourists. 1964. V. 80. № 10. P. 527.
3. Казилюнас А. Д., Паулаускас А. П. // Текстил. пром-сть. 1974. № 9. С. 65.
4. Анисимова О. М., Беликова Н. А., Джанашвили М. Е., Кричевский Г. Е. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 6. С. 1402.
5. Лысун И. В., Марголин А. Л., Кричевский Г. Е. // Известия вузов. Технология текстил. пром-сти. 1982. № 3. С. 62.
6. Анисимов В. М., Жуккова Т. Н., Карпухин О. Н., Кринский И. В., Петухов С. М., Хохлов А. А. // Приборы и техника эксперимента. 1974. № 5. С. 154.
7. Allen N. S., McKellar J. F., Wilson D. // J. Photochem. 1977. V. 7. № 6. P. 405.
8. Постников Л. М., Вичутинская Е. В., Лукомская И. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2175.
9. Forster T. H. // Disc. Faraday Soc. 1959. V. 27. P. 7.
10. Беккер Г. О. Введение в фотохимию органических соединений. Л., 1976. С. 372.
11. Марголин А. Л., Сорокина А. В., Постников Л. М. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 6. С. 472.
12. Бучаченко А. Л., Эманэль Н. М. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., 1982. 359 с.

Московский текстильный  
институт им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию  
9.VII.1986

#### ON MECHANISM OF STABILIZING ACTION OF DISPERSED DYES ON PHOTODEGRADATION OF POLYAMIDE

Lysun N. V., Anisimov V. M., Anisimova O. M., Krichevskii G. Ye.

#### Summary

Light stabilization of polyamide materials with dispersed dyes is explained by quenching of photochemically active excited states of a polymer. The luminescence centres of PA being responsible for initiation of degradation processes are distributed in local zones of the polymer matrix of the volume not exceeding 1% of the total polymer volume. Dyes having the light stabilizing action on PA are localized predominantly in the same zones of the polymer matrix, the dye concentration in these zones can be two order higher than its average concentration.