

УДК 678.019.36+541.144.8

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Г. БАТЕХА, Ю. Б. ШЕКК, С. А. КРЫСАНОВ, М. В. АЛФИМОВ

## ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ С ВЫСШИХ ТРИПЛЕТНЫХ УРОВНЕЙ КАК ПРИЧИНА ФОТОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 10 VIII 1970)

При освещении твердых стеклообразных растворов ароматических молекул вследствие большого времени жизни триплетных состояний  $T_0$  возбужденная молекула может поглотить еще один фотон ( $T^* \leftarrow T_0$ -поглощение) и перейти в высоковозбужденное триплетное состояние  $T^*$  (рис. 1).

В работах (<sup>1, 2</sup>) показано, что в том случае, если молекулы растворителя обладают двойными связями, то эффективность триплет-триплетного переноса между высоковозбужденной триплетной молекулой и окружающими молекулами растворителя довольно велика и в некоторых случаях достигает 0,05—0,13. В результате переноса энергии от высоковозбужденной триплетной молекулы ( $E \approx 5-6$  эв) на растворитель в нем могут происходить различные фотохимические превращения. Подобного типа процессы представляют значительный интерес для понимания причин фотодеструкции полимеров. Очищенные полимеры обычно начинают поглощать свет в области 300—330 мμ, т. е. в той спектральной области, где интенсивность солнечного излучения у поверхности Земли очень мала (<sup>3</sup>). Однако применяемые на практике полимеры всегда содержат в качестве добавок различные ароматические молекулы (термо- и светостабилизаторы, пластификаторы, антиоксиданты, и пр.), собственное поглощение которых доходит до 400 мμ. Известно, что многие ароматические молекулы обладают полосами  $T^* \leftarrow T_0$ -поглощения в видимой области спектра (<sup>6, 7</sup>) и долгоживущим ( $\sim 1$  сек.) в полимерах нижним триплетным состоянием (<sup>4, 5</sup>), а большинство из практически важных полимеров имеют двойные связи в боковых группах или главных цепях. Поэтому при действии солнечного света на изделия из полимеров некоторые из добавок, призванных защитить полимер, могут стать сенсбилизаторами фотодеструкции. Такие случаи уже отмечены в литературе (см. обзоры (<sup>8, 9</sup>)). В настоящей работе на модельной системе полиметилметакрилат (ПММА) + нафталин- $d_8$  показано, что под действием света  $\lambda > 290$  мμ, не поглощаемого чистым полимером, имеет место фотодеструкция ПММА вследствие переноса энергии с высших триплетных уровней сенсбилизатора.

Образцы получали путем радикальной полимеризации очищенного и обезгаженного мономера с добавкой  $5 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup> нафталина- $d_8$  и  $10^{-3}$  г/см<sup>3</sup> инициатора ( $\alpha, \alpha'$ -азодиизобутиронитрил). Из полимерного блока готовили тонкие полированные пластинки (диаметром 10 и толщиной 0,3 мм), которые подвергали облучению сфокусированным светом стоящих один против другого двух источников света. Спектральный состав первого (I) источника света (ДРШ-500 с набором светофильтров)  $\lambda \lambda$  290—350 мμ соответствовал первой полосе поглощения нафталина, а спектральный состав второго (II) (лампа ДРШ-1000 с фильтрами)  $\lambda \lambda$  370—600 мμ — спектру  $T^* \leftarrow T_0$ -поглощения нафталина в ПММА (<sup>10</sup>). Измерения интенсивности света проводили с помощью откалиброванного болометра. Спектры оптического поглощения образцов регистрировались на спектрофотометре Unicam SP-800, а спектры э.п.р. — на приборе РЭ-1301. После облучения образцы растворяли в ацетоне и при помощи вискози-

метра Убеллоде и соотношения <sup>(11)</sup>  $[\eta] = 9,6 \cdot 10^{-3} M^{0,69}$  определяли молекулярный вес полимера  $M$ . Измерения флуоресценции проведены на стандартной люминесцентной установке (монокроматор и фотоэлектрическая регистрация). Абсолютные концентрации триплетных молекул определяли методами, описанными в <sup>(12)</sup> при комнатной температуре в атмосфере воздуха, поскольку контрольные опыты с вакуумированными образцами дали те же результаты.

Перенос энергии с высоких триплетных уровней нафталина- $d_8$  на ПММА изучался методом, описанным в работе <sup>(1)</sup>. Согласно этой работе, наличие и эффективность такого переноса энергии можно установить по уменьшению интенсивности флуоресценции добавки, возбуждаемой I источником света, при включении II источника света, который переводит

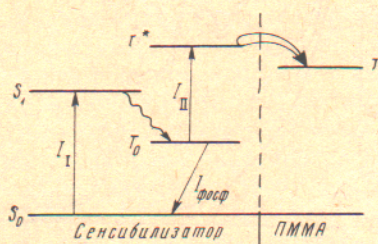


Рис. 1

Рис. 1. Взаимное расположение уровней и переходы между ними при  $T^* \rightarrow T$ -переносе энергии

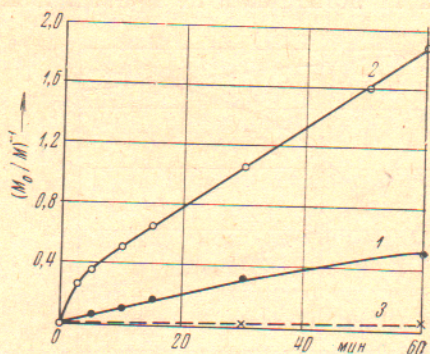


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика фотодеструкции ПММА: 1 — под действием I источника; 2 — под действием I и II источников света; 3 — под действием I и II на полимер без сенсibilизатора; исходный молекулярный вес  $M_0 = 9,76 \cdot 10^6$

добавку на высокий триплетный уровень. Для раствора нафталина- $d_8$  в ПММА наблюдали значительное уменьшение флуоресценции нафталина- $d_8$  при включении II источника, спектр которого соответствовал полосе триплет-триплетного поглощения. Это указывает на эффективный перенос энергии с высших триплетных уровней добавки на полимер. Из величины этого уменьшения, абсолютной интенсивности второго источника и коэффициента экстинкции  $T^* \leftarrow T_0$ -поглощения была вычислена <sup>(2)</sup> эффективность  $T^* \rightarrow T$  переноса энергии  $\beta = 0,05$ . Это означает, что из 100 возбужденных на уровень  $T^*$  молекул нафталина каждые 5 безвозвратно отдают свою энергию на окружающие молекулы полимера.

Поскольку энергия уровня  $T^*$  составляет величину 5,7 эв, то перенос таких больших квантов энергии на полимер должен вызывать те же последствия, что и облучение ПММА жестким у.ф. светом ( $\lambda$  254 мμ) <sup>(13-15)</sup>, т. е. деструкцию полимера.

Облучение образцов светом I и II источников, который практически не поглощается полимером, приводит к значительному (в 3 раза после 60 мин. облучения) уменьшению средневязкостного молекулярного веса  $M$ .

На рис. 2, 2 показано изменение при облучении величины  $\frac{M_0}{M} - 1$ , ко-

торая пропорциональна числу актов деструкции в предположении неизменности молекулярновесового распределения. В случае, если молекулярновесовое распределение изменяется в процессе деструкции, пропорциональность величины  $\frac{M_0}{M} - 1$  числу актов деструкции выполняется лишь приблизительно.

Как видно из рис. 2, 1, при облучении образцов только I источником скорость деструкции была в 4—6 раз ниже, а облучение полимера, не содержащего нафталин, не приводило к заметным изменениям  $M$  (кривая 3, рис. 2).

Наряду с деструкцией ПММА, имело место также и фотохимическое разложение нафталина, обнаруживаемое по спектрам оптического поглощения (рис. 3, 4). Скорость разложения нафталина была одинаковой при облучении образца как I, так и I + II источниками света, в отличие от деструкции, скорость которой возрастала в 4—6 раз при включении II источника; следовательно, наблюдаемая фотодеструкция не связана с разложением сенсбилизатора.

Дополнительное освещение облученного I или двумя источниками образца II источником не приводило к дополнительному уменьшению  $M$ ,

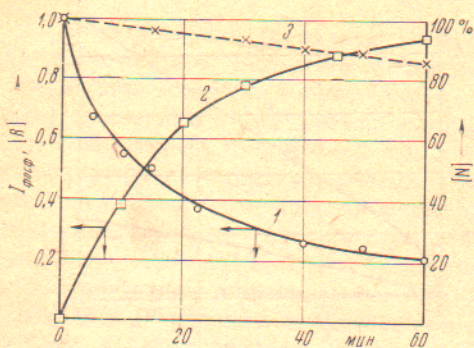


Рис. 3

Рис. 3. Кинетика тушения фосфоресценции нафталина  $I_{\text{фосф}}$  (1), накопления радикалов  $[R]$  (2) и разложения нафталина  $[N]$  (3)

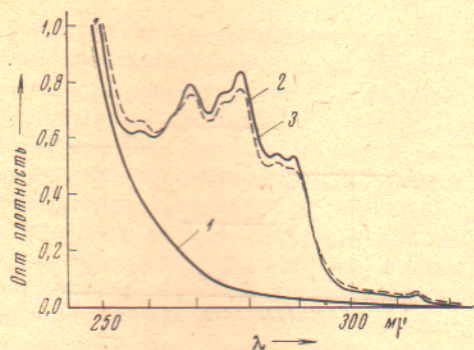


Рис. 4

Рис. 4. Спектры оптического поглощения образцов ПММА: 1 — без сенсбилизатора, 2 — необлученного с сенсбилизатором, 3 — облученного с сенсбилизатором (пунктир). Длина оптического пути 0,3 мм

т. е. наблюдаемое увеличение скорости деструкции под действием II источника не является результатом «цепных» фотопревращений продуктов фотолиза. Полученные экспериментальные данные позволяют, таким образом, утверждать, что основной причиной фотодеструкции ПММА является перенос энергии с высших триплетных уровней нафталина на полимер.

Как видно из рис. 2, скорость деструкции ПММА изменяется в три раза за первые 15—20 мин. облучения. Этот эффект не связан ни с расходом сенсбилизатора, ни с появлением новых поглощающих центров (рис. 3, 4). Для выяснения причин изменения скорости деструкции были измерены (при комнатной температуре) зависимости концентрации радикалов  $\sim \text{CH}_2 - \dot{\text{C}}(\text{CH}_3) - \text{COOCH}_3$ , спектр э.п.р. которых описан в (16), и интенсивности фосфоресценции нафталина от времени облучения.

Эти результаты представлены на рис. 3. Наблюдающееся уменьшение  $I_{\text{фосф}}$  не связано ни с расходом нафталина, ни с фильтровым действием продуктов фотолиза. Корреляция кривых тушения фосфоресценции и накопления радикалов, а также тот факт, что число потушенных молекул нафталина и число образовавшихся радикалов были приблизительно одинаковыми, указывают на наличие тушения фосфоресценции свободными радикалами (17).

Таким образом, уменьшение скорости деструкции в процессе фотолиза связано с уменьшением стационарной концентрации триплетных молекул в результате тушения радикалами. Это подтверждает предложенный механизм первичного акта деструкции.

Имеющиеся экспериментальные данные позволили также вычислить квантовый выход числа разрывов в расчете на один акт переноса с высоко-го триплетного уровня. Эта величина равна  $(2 \div 6) \cdot 10^{-3}$ , что находится в хорошем согласии с результатом работы <sup>(13)</sup> по «однофотонной» де-струкции чистого ПММА жестким у.-ф. светом:  $q = 2,3 \cdot 10^{-3}$ . Такое сов-падение представляется нам естественным, поскольку как при прямом фотолизе ПММА (см. обзор <sup>(9)</sup>), так и при  $T^* \rightarrow T$ -переносе энергия пер-воначально локализуется на C=O-связи, после чего разворачиваются, по-видимому, однотипные вторичные реакции.

Процессы фотосенсибилизированного образования свободных радика-лов в системе ПММА + нафталин и реакции между ними были исследова-ны в <sup>(16)</sup>. Причиной появления радикалов в полимере авторы предполо-жительно считали двухфотонную фотоионизацию сенсибилизатора и после-дующую реакцию диссоциативного захвата электрона. Из полученных в настоящей работе результатов следует, что фотодеструкция ПММА обус-ловлена переносом энергии с высших триплетных уровней добавки. Мож-но предполагать, что и образование полимерных радикалов связано с пе-реносом энергии, а не ионизацией добавки.

Таким образом, ароматические примеси, находящиеся в ненасыщенных (т. е. имеющих  $\pi$ -связи) полимерах и обладающие долгоживущим три-плетным уровнем и интенсивным  $T^* \leftarrow T_0$ -поглощением при действии сол-нечного света на полимер, могут оказаться сенсибилизаторами фотоде-струкции полимеров. Поэтому для уменьшения приводящего к деструк-ции эффекта  $T^* \rightarrow T$ -переноса энергии при выборе технологических доба-вок к ним следует предъявить следующие требования: а) желательно, чтобы квантовый выход их флуоресценции был близок к 1, т. е. эффектив-ность  $S_1 \rightarrow T_0$  интеркомбинационной конверсии стремилась к 0; б) по возможности наименьшее время жизни триплетного состояния  $T_0$  и в) от-сутствие  $T^* \leftarrow T_0$ -поглощения в видимой и ближней у.-ф. областях.

Наблюдавшиеся в работах <sup>(18, 19)</sup> процессы двухступенчатого фотосен-сibilizированного образования радикалов в насыщенных (т. е. не имею-щих  $\pi$ -связей) полимерах, скорее всего, связаны с процессами ионизации или диссоциации сенсибилизаторов, поскольку в этих системах эффектив-ность  $T^* \rightarrow T$ -переноса энергии чрезвычайно низка <sup>(2)</sup>.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
30 VI 1970.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. В. Алфимов, И. Г. Батеха, В. А. Смирнов, ДАН, **185**, 626 (1969).
- <sup>2</sup> В. И. Герко, Ю. Б. Шекк и др., Оптика и спектроскопия, **30**, № 3 (1971).
- <sup>3</sup> К. Я. Кондратьев, Лучистая энергия Солнца, Л., 1954, стр. 209.
- <sup>4</sup> G. Oster, N. Geacintov, A. Khan, Nature, **196**, 1089 (1962).
- <sup>5</sup> G. Oster, N. Geacintov, T. Cassen, Acta Phys. Polonica, **26**, 489 (1964).
- <sup>6</sup> G. Porter, M. W. Windsor, Proc. Roy. Soc. A, **245**, 238 (1958).
- <sup>7</sup> D. P. Craig, I. G. Ross, J. Chem. Soc., 1954, 1589.
- <sup>8</sup> R. V. Fox, Progress in Polymer Science, **1**, Oxford, 1967, p. 47.
- <sup>9</sup> Ю. А. Ершов, С. И. Кузина, М. Б. Нейман, Усп. хим., **38**, 289 (1969).
- <sup>10</sup> W. H. Melhuish, J. Chem. Phys., **50**, 2779 (1969).
- <sup>11</sup> S. N. Chinai, J. D. Matlack et al., J. Polymer Sci., **17**, 391 (1955).
- <sup>12</sup> В. А. Смирнов, М. В. Алфимов, Кинетика и катализ, **7**, 583 (1966).
- <sup>13</sup> A. R. Schultz, J. Phys. Chem., **65**, 967 (1961).
- <sup>14</sup> D. G. Gardner, L. M. Epstein, J. Chem. Phys., **34**, 1653 (1961).
- <sup>15</sup> R. V. Fox, L. G. Isaacs, S. Stokes, J. Polymer Sci. A, **1**, 1079 (1963).
- <sup>16</sup> В. Г. Виноградова, Б. Н. Шелимов, Н. В. Фок, Хим. высоких энергий, **2**, 136 (1968).
- <sup>17</sup> Ю. И. Кириухин, Х. С. Багдасарьян, там же, **3**, 179 (1969).
- <sup>18</sup> S. Siegel, H. Judeikis, J. Chem. Phys., **43**, 343 (1965).
- <sup>19</sup> В. П. Малинская, Л. М. Байдер, Н. В. Фок, Хим. высоких энергий, **3**, 91 (1969).