

# Fotofalming af farvede materialer

## Resume

Når organiske farver påvirkes af naturligt eller kunstigt lys samt andre stressfaktorer, ændres deres egenskaber så de enten falmer eller skifter farve. Denne artikel belyser de vigtigste fotokemiske reaktioner hos organiske farver i en polymerisk masse. Eftersom farvernes kemiske udvikling og massen påvirker hinanden indbyrdes, kan de ikke studeres individuelt. Ud fra disse generelle ud-sagn skabes retningslinjer for hvordan man foretager pålidelige accelererede test af farvede materialer.

## Indledning

Et farvet polymerisk emne er et komplekst kemisk system bestående af en makromolekylær masse (inklusive fabrikationsmidler), fyldstoffer, stabilisatorer og farver (pigmenter eller farvestoffer<sup>1</sup>). Naturlige eller kunstige stressfaktorer (UV-lys, varme, oxygen og fugt) udløser kemiske processer der ikke kan udredes ved visuel eller kolorimetrisk vurdering alene. Massens kemiske udvikling med diverse additiver samt udviklingen i de farvede produkter der dannes og omdannes, skal analyseres på molekylært niveau da to eller flere af de fire følgende processer kan forekomme samtidigt<sup>2</sup>.

- a) Når massen fotooxyderes, genereres kædespaltninger og retikulære reaktioner som kan ændre de mekaniske egenskaber og medføre forandringer i udseendet (fx glanstab og affarvning) efterhånden som der opstår mikrovner i overfladen<sup>3</sup>. I mellemtiden sker en lineær akkumulering af inaktivt nedbrydelige fotoprodukter som kan måles med spektroskopiske teknikker.
- b) Ved dannelsen af kemiske grupper som kan absorbere synligt lys, affarves det polymeriske system – fra gulning eller brunering til sværtning afhængigt af absorptionens bølglængdeområde<sup>4</sup>. Disse farvede produkter (oftest umættede molekyler) er ikke fotostabile, og akkumulerer ikke lineært. Relativt tidligt i et polymerisk produkts levetid konkurrerer fotoblegningsreaktioner (nedbrydning af farvede produkter til farveløse produkter) med fotomisfarvningsprocesser. Farvede produkter kan derfor ikke bruges til langtidsevaluering af et polymerisk system, og kan ikke korrelere med udviklingen af de mekaniske egenskaber.
- c) Når der dannes fluorescerende produkter som absorberes i UV-området og udsender synligt lys (hyppigt i aromatiske masser), ændres udseendet ved tilstedeværelsen af UV-lys. Men fluorescerende fotoprodukter akkumulerer ikke i systemet da de nemt fotooxyderes i ikke-fluorescerende typer og dermed ikke kan være ansvarlige for den langsigtede nedbrydning i et polymerisk system.
- d) Fotofalmingen hos organiske pigmenter og farvestoffer (behandles i næste afsnit) påvirker systemets udseende. Uorganiske pigmenter er generelt fotostabile, og udviser sjældent en fotokatalytisk aktivitet som kan få massen til at fotooxydere med de konsekvenser der beskrives i a). I meget stabile masser – dvs. masser der ikke undergår en kemisk udvikling når farverne udvikles – kan ændringen i farvekoncentrationen (forskellig fra ændringen af en kolorimetrisk værdi) bruges som et kriterium for nedbrydning og konvertere accelereret levetid til aktiv levetid.

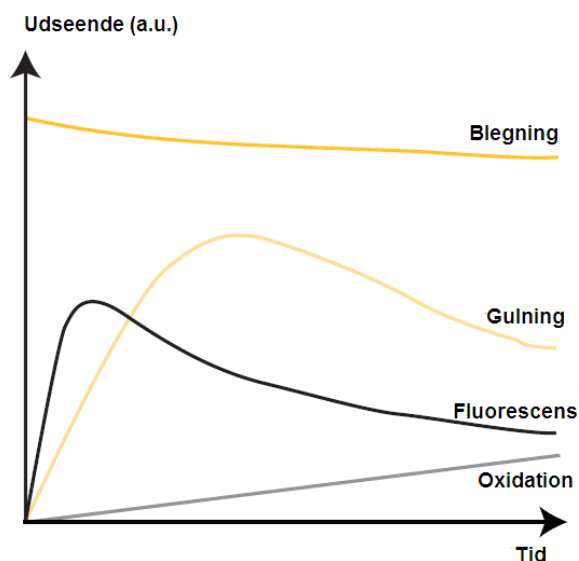
<sup>1</sup> Pigmenter er organiske eller uorganiske farvestoffer som ikke opløses i værtsmidler hvorimod farvestoffer er organiske farvestoffer som er opløselige i værtsmidlet. Se fx Harris, R.M., *Coloring Technology for Plastics*, New York: Plastics Design Library, 1999.

<sup>2</sup> Haillant, O., *SunSpots*, 76, 2006, 1.

<sup>3</sup> Når mikrovner udvikles på overfladen, øges forholdet mellem spredt lys og spejlende lys der reflekteres af overfladen hvilket resulterer i et mere mat og hvidligt udseende.

<sup>4</sup> Fx vil stoffer der absorberer lys mellem 400 nm og 440 nm se gullige ud.

Mens evolutionen beskrevet i proces a) først og fremmest berører de mekaniske egenskaber, påvirker alle fire processer helhedsindtrykket af det polymeriske system, og overholder de forskellige kinetiske love der fremstilles i "Figur 1". Medmindre det er tilfældigt, er disse processers relative hastigheder desuden forskellige i faktisk brug og i laboratorietest.



**Figur 1:** De kemiske udviklingstendenser som er ansvarlige for en farvet polymermasses udseende.

## Vurdering af hvordan farver medvirker til at ændre polymermaterialers udseende

Hvordan et objekts farve opfattes, bestemmes af spektralfordelingen i enten det reflekterede eller det udsendte synlige lys<sup>5</sup>. Hvis der tilsættes et pigment eller et farvestof, ændres fordelingen ved at der absorberes mere synlig stråling og, især hvis der er tale om fluorescerende farvestoffer, ved at der udstråles i det synlige område. Men der er dog et bredt område hvor farvestoffer (især organiske) har en holdbar lysægted, og det er ikke entydigt bevist hvilke bølgelængdeområder der især er ansvarlige for nedbrydningen af organiske farver. Dette er beskrevet mange steder i litteraturen<sup>6,7,8,9,10,11</sup>. Der findes ikke en universal nedbrydningsmekanisme for alle organiske farver. Hver enkelt formulering bestående af en polymermasse og farver opfører sig specielt, og denne adfærd bør kun vurderes videnskabeligt.

Hvis man skal bestemme hvordan blegningen af pigmenter eller farvestoffer bidrager til ændringen af et polymerisk emnes udseende når dette ældes under naturlige eller kunstige betingelser, er det vigtigt at massen er tilstrækkeligt stabiliseret for at:

- bevare det normale miljø af farvestoffer og pigmenter under anvendelsesbetingelser, især for at vedligeholde systemets permeabilitet overfor oxygen på sin normale værdi.
- undgå mattering, gulning eller dannelse af fluorescerende produkter grundet massens oxidering.
- forhindre at organiske farvestoffer og pigmenter angribes af frie radikaler der stammer fra massen (organiske farvers umættede struktur kan være meget reaktiv over for frie radikaler).

5 Synligt lys er andelen af det elektromagnetiske spektrum der går fra ca. 400 nm til 720 nm.

6 Searle, N., *SunSpots*, 38, 1987, 1.

7 Rosenberg, A. et al., *Fogra Research Report* No. 52024, München, December 2002, p. 9.

8 Suhadolnik, J.C. et al., *Proc. International Conference on Digital Printing Technologies*, San Diego, California, September 29, 2002, 348.

9 Batchelor, S.N, et al., *Dyes and Pigments*, 59, 2003, 169.

10 Wilhelm, H., *The permanence and Care of Color Photographs: Traditional and Digital Color Prints, Color Negatives, Slides, and Motion Pictures*, Preservation Publishing Company, Grinnell, Iowa, USA, 1993, p. 145.

11 Duxbury, D.F., *Chem. Rev.*, 93, 1993, 381.

- undgå en reaktion med fotoaktive uorganiske pigmenter.
- undgå enhver ændring af organiske farvers protoneringstilstand via de syregrupper der blev dannet under masseoxidationen som ville blege farverne.

## Mineralpigmenters adfærd

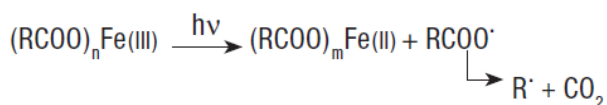
Før fokus rettes mod organiske farver som er mere nedbrydelige, følger her en række generelle udsagn om de forskellige typer uorganiske-/mineralpigmenter. De kan klassificeres efter deres krystalline struktur:

- Pigmenter med stærkt organiserede krystallinske strukturer og elektronbånd: Sandsynligheden for overgange mellem elektronbånd er høj, og den type pigmenter er højabsorberende. Meget ofte sker disse overgange i UV-området (fx  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ), mens nogle sker i det synlige område (fx  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{Ce}_2\text{S}_3$ ).
- Pigmenter hvis farveegenskaber er forbundet til kationer og anioner i uorganiserede faststoffer: Optiske overgange er mindre sandsynlige i det synlige område og i UV-området, og pigmenterne er svagt absorberende, og skal anvendes i høje koncentrationer for at opnå tilstrækkelige farveegenskaber.
- Carbon black absorberer alle bølgelængder i hele UV-området hvilket gør den til en universal UV-absorber. Det er desuden det pigment man skal vælge hvis man vil opnå mørke farver og sorte skygger.

En polymerisk masses langsigtede adfærd påvirkes af pigmentet der anvendes i formuleringen.

## Svagt absorberende pigmenter

Disse pigmenter (fx jernoxid  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) er fortrinsvis neutrale eller endda stabiliserende. Andre jernoxider har en pro-oxiderende virkning på termooxidation og eftersom fotooxidationen faktisk er en fototermisk oxidationsproces, kan UV-stråling aktivere denne pro-nedbrydelige virkning. Farvede salte eller oxider med en basisk karakter – fx en basisk jernoxid – kan omdannes til fotoaktive carboxylater gennem en reaktion med de sure stoffer der blev dannet under masseoxidationen<sup>12</sup>. Disse carboxylater vil være en ny kilde af radikaler som kan oxidere massen yderligere (Figur 2). Således vil en jernoxid udvide en lang række stabiliserende egenskaber afhængigt af dens oprindelse og renhed.



**Figur 2:** Jern (III) carboxylaters fotoreaktivitet.

12 Zou, Y., and Hoigné, J., *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1992, 1014.

## Højabsorberende pigmenter

Pigmenter med organiseret krystallin struktur er relativt sjældne ( $\text{TiO}_2$  anatase og rutile, ZnO, CdS, CdSe,  $\text{Ce}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{S}_3$ ). De betragtes som fotoaktive eftersom de har stor indflydelse på adfærden hos den polymeriske masse de tilsættes<sup>13</sup>. Deres indflydelse kan evalueres ved at overveje alle deres egenskaber:

- Dispergeringsevne.
- Intern filtreringsevne overfor massen og oxidationsprodukterne ved  $\lambda < 400$  nm.
- Fotokatalytisk aktivitet mod massen og oxidationsprodukterne.
- Fotokatalytisk aktivitet mod ikke-absorberende stabilisatorer.
- Fotobeskyttelse af absorberende stabilisatorer.
- Fotobeskyttelse af gulnende produkter.

Blandt disse egenskaber er den fotokatalytiske aktivitet mod massen og stabilisatorerne eller andre farver særligt vigtig. Disse fotokatalytiske egenskaber kan reduceres kraftigt via overfladebehandlinger. CdS og CdSe er undtagelser eftersom deres fotoaktivitet er så svag at de synes at virke som fotostabilisatorer.

## Carbon black

Disse pigmenter er et særtilfælde. De nedbryder UV og synlig energi til uskadelig varme via vibrationsrelaksation (en strålingsløs fotofysisk proces). Men når koncentrationen er for lav eller spredningen utilstrækkelig i en masse med ringe varmledningsevne, kan der opstå hotspots som fører til lokal termisk oxidation der påvirker udseendet (hvide pletter). Derfor skal carbon black altid bruges i tilstrækkeligt høj koncentration til at producere den termiske sammenflydning af partikler som vil sprede den producerede varme i en større zone og ud af massen og agere som "termostat" for systemet. Eftersom carbon black ikke giver tilstrækkelig fotostabilisering, anbefales det at tilføje en antioxidant (redox og konventionel). Konventionelle antioxidantter som absorberer i UV-området beskyttes fotokemisk af pigmentet.

## Organiske pigmenters og farvestoffers fotokemiske adfærd

På grund af den brede vifte af reaktioner som organiske farvestoffer kan gennemgå, kan meget få generelle erklæringer fremsættes om disse sammensætningsers fotokemiske adfærd samt om deres indflydelse på polymeriske massers ældning. Den eneste langtidsstabiliserende egenskab som kan forventes for en organisk farve, er som UV-absorber der forbedrer massens fotobeskyttelse.

Organiske farvestoffers og pigmenters farver er resultatet af en elektronisk overgang fra grundtilstanden kaldet  $S_0$  til den første exciterede tilstand  $S_1$  gennem absorptionen af stråling i det synlige område. På trods af relaksationen af  $S_1$  kan et organisk molekyles exciterede tilstand forekomme via flere mulige fotofysiske og fotokemiske processer, i tilfælde af farver udvikler den sig ofte til grundtilstanden  $S_0$  via uskadelig varmeafgivelse<sup>14</sup>.

<sup>13</sup> Lemaire, J., *Pure Appl. Chem.*, 54, 1982, 1667.

<sup>14</sup> Fotofysiske processer er fotoexcitering og efterfølgende hændelser der lader det oprindelige molekyle uændret såsom fluorescence, fosforescens eller indre konversion. Fotokemiske processer giver nye kemiske stoffer gennem isomerisering, tilføjelser, ionisering eller spaltning.

Eksponering for mere energirig stråling, typisk i UV-området, kan aktivere den anden elektroniske exciterede tilstand  $S_2$ . I den kondenserede fase undergår en molekyle som er exciteret i  $S_2$  tilstand generelt en kvantitativ intern omdannelse til  $S_1$  tilstand via en strålingsløs proces<sup>15</sup>. Dermed vil den beskyttede værtsmassen ved konkurrerende absorption af UV-strålingen i tilfælde hvor en farve er højabsorberende mellem 300 og 360 nm. og når sandsynligheden for at den indre konversion  $S_2 \rightarrow S_1$  er højere end 0,999.

Når sandsynligheden for den indre konversion  $S_2 \rightarrow S_1$  er lavere end 0,999, kan farven gennemgå primært fotokemiske processer fra  $S_2$  som enten kan være uafhængige af værtsmassens kemiske evolution eller interagere med den<sup>16</sup>. Begge scenarier gennemgås herunder. Figur 3 opsummerer processerne der udspringer af den primære farveexcitation.

**Bemærk:** Farver der nedbrydes ved eksponering for synligt lys (typisk farve med ringe vejrstabilitet), kan gennemgå nogle af processerne beskrevet herefter fra  $S_2$  fra  $S_1$ -tilstanden eller fra lavenergitilstanden  $T_1$ .

### Første tilfælde: Massens evolution forstyrrer ikke.

Farven kan herefter udvikle sig i to retninger:

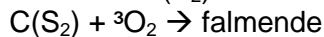
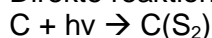
#### a) Ikke-oxidativ (uafhængigt af omgivende oxygenkoncentration).

Resultatet er fotodissociation eller fotoisomerisering af farven hvilket giver farveløse produkter eller et produkt med en anden farve.

$C(S_0) + hv \rightarrow C(S_2)$  refererer hhv. til farve C's grundtilstand og dens anden singlet exciterede tilstand.

#### b) Oxidativ

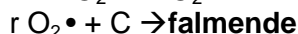
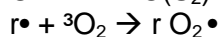
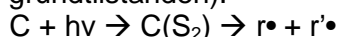
>> Direkte reaktion



Hvor  ${}^3O_2$  betegner molekyler oxygen i grundtilstanden.

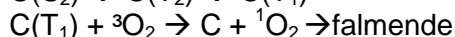
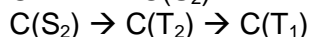
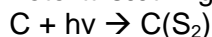
**Bemærk:** Fluorescerende farver gennemgår typisk fotooxidation fra deres første singlet exciterede tilstand<sup>17</sup>.

>> Indirekte reaktion (fx radikulær spaltning af den exciterede farve og oxidation af farven i grundtilstanden).



**Bemærk:** Tilføjelsen af sådan en farve til en fotostabil masse kan medføre fotooxidation af massen via angreb fra  $r O_2 \cdot$  radikaler. Denne proces kan forhindres ved at tilføje antioxidant til formuleringen.

>> Fotoiltillsætning (produktion af exciteret oxygen ved energioverføring)<sup>18</sup>



hvor  $C(T_2)$ ,  $C(T_1)$  og  ${}^1O_2$  hhv. refererer til den anden og den første triplet tilstand, og oxygen er i sin exciterede singlet tilstand.

**Bemærk:** For at kontrollere hvorvidt der produceres  ${}^1O_2$ , tilføjes som regel DABCO.

15 Turro et al., *J Am. Chem. Soc.*, 1978, 125.

16 Lemaire et al., *Caoutch. Plast.*, 793, 2001, 32.

17 Den relativt lange levetid for fluorescerende molekylers  $S_1$ -tilstand ( $10^{-9}$ - $10^{-6}$  s, sammenlignet med levetiden for  $S_1$  tilstande af ikke-fluorescerende organiske molekyler  $10^{-12}$ - $10^{-9}$  s) muliggør en reaktion med atmosfærisk oxygen og yderligere nedbrydning. Dette forklarer generelt dårlige lysægtighed forbundet med fluorescerende farvestoffer

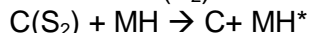
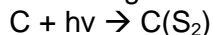
18 Rabek, J.F., *Polymer Photodegradation. Mechanisms and Experimental Methods*, London: Chapman and Hall, 1995, p. 405.

## Andet tilfælde: Massens evolution forstyrrer.

Når systemets langsigtede adfærd kontrolleres af massens evolution kan såvel farven som massen præsentere en reaktivitet som påvirker hinanden gennem:

### c) Fotosensibilisering af massen

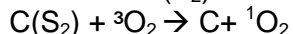
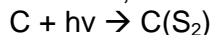
>> ved energioverføring fra farvens exciterede tilstand til masse MH (meget sjælden)



$MH^* + {}^3O_2 \rightarrow$  fotooxidation af massen

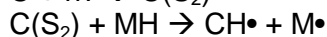
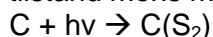
hvor  $MH^*$  refererer til en exciteret tilstand af massen

>> Indirekte, ved energioverføring til atmosfærisk oxygen og produktion af singlet oxygen

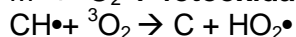


$MH + {}^1O_2$  **fotooxydation af stærkt umættede masser**

>> gennem fotoreduktion af den anslåede/exciterede tilstand ved massen eller et additiv der bærer labile hydrogenatomer<sup>19</sup>. Atmosfærisk oxygen kan regenerere farve i dens grundtilstand mens massen undergår fotooxidation.

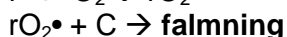
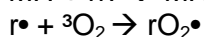


$M\cdot + {}^3O_2 \rightarrow$  **fotooxidation af massen**



Skønt alle tre processer har en stabiliserende effekt på farven, forekommer de relativt sjældent.

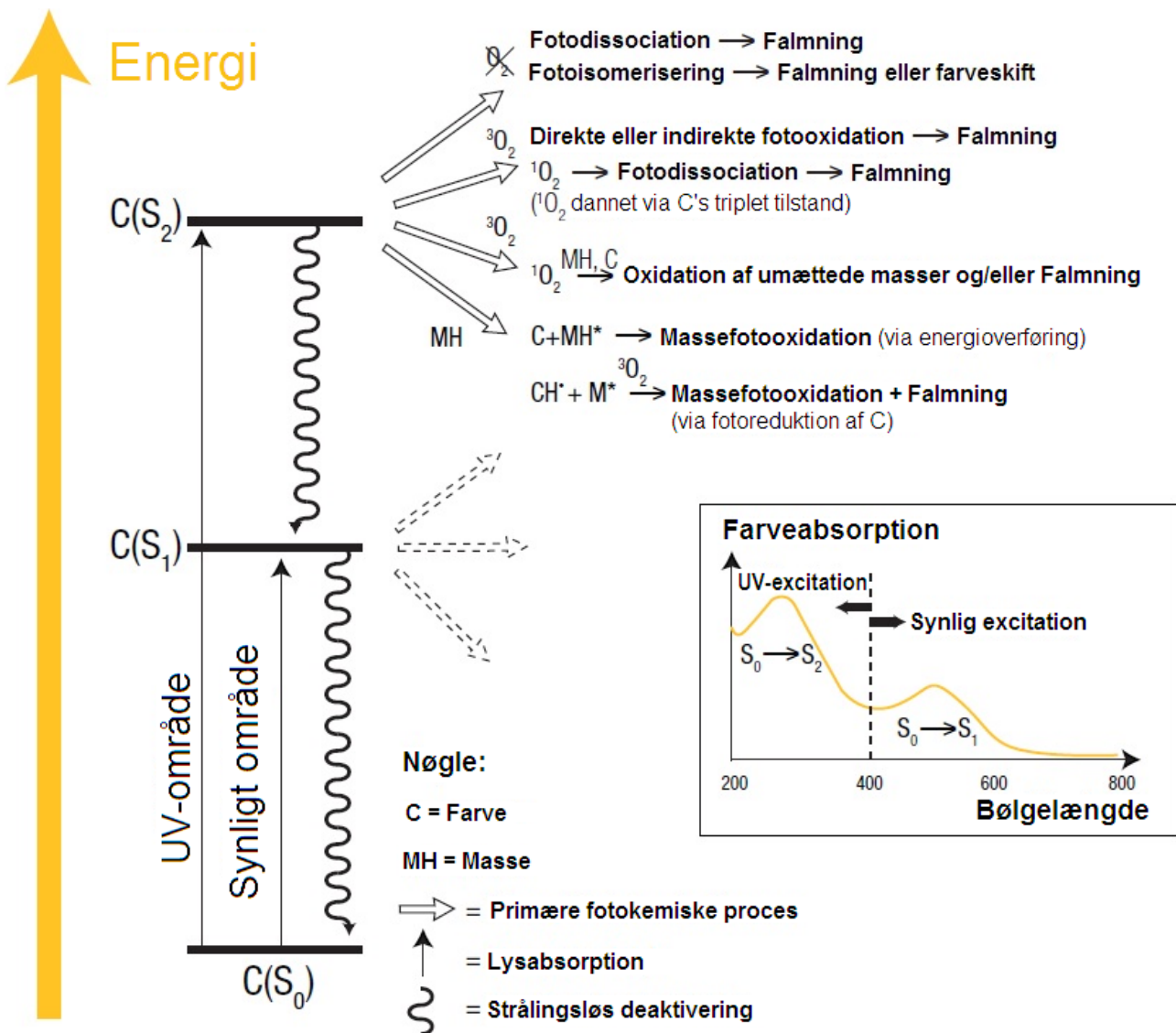
### d) Co-fotooxidation af masse M og farven



Co-fotooxidation forekommer hyppigt hvor såvel massen som farven nedbrydes samtidigt. Men fotostabiliseringen af massen forårsager automatisk fotostabilisering af farven.

Undersøgelsen af farvers fototransformation i et polymerisk materiale er derfor stærkt påvirket af massens permeabilitet over for oxygen. Dette skal tages i betragtning især når man udfører accelererede vejræghedstest hvor oxygendiffusion ikke altid er repræsentativ for de miljømæssige betingelser. Naturligvis kan en sådan undersøgelse kun foretages hvis radikalerne der dannes via massens fotooxidation neutraliseres på forhånd for at undgå reaktioner med de ikke-exciterede pigmenter eller farvestoffer.

19 Allen, N.S., and McKellar, J.F., *Photochemistry of Dyed and Pigmented Polymers*, London: Applied Science Publ., 1980, p. 247.



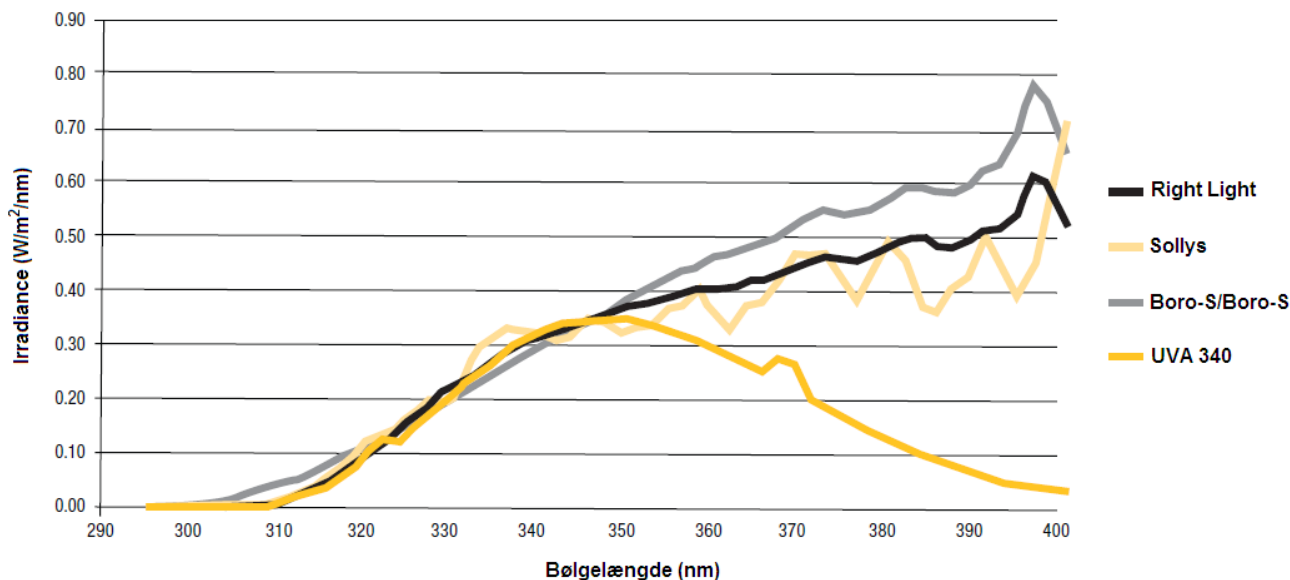
**Figur 3:** Fremstilling af de primære fotokemiske processer i organiske farver som ikke forstyrrer (i guld) og som forstyrrer (i sort) værtsmassens evolution.

## Anbefalinger til accelererede test

Udover ovennævnte generaliteter om farvers fotokemiske evolution udviser hver formulering af farvet polymerisk materiale en specifik adfærd. Data fra farveproducenter angående langtidsholdbarheden af deres produkter er kun fragmentariske eftersom det ikke er muligt at tage alle mulige slutbrugsscenarier i betragtning. Ikke desto mindre kan denne viden hjælpe til at forbedre pålideligheden af de accelererede test af farvede materialer med følgende anbefalinger:

- **Lyskildens spektralfordeling:** Det blev vist at organiske farvers langsigtede adfærd generelt påvirkes mere af lyskildens spektralfordeling i UV-området end af det synlige lys. Det er derfor vigtigt at overvåge UV-områdets spektralkarakteristikker for lyskilden der anvendes til laboratorietest. I særlig grad skal kun bølgelængder over 300 nm bruges til at genskabe udendørs forhold og længere end 340 nm for at genskabe indendørs forhold. Dette stort set accepterede princip blev brugt i udviklingen af Atlas® MTT's Right Light™ filtre som indarbejder et filteret xenonlys der ligger meget tæt på den gennemsnitlige spektrale effektfordeling for solstråling i UV-området (figur 4).

- **Kildens intensitet** skal begrænses til 3-4 gange det gennemsnitlige irradiansniveau i slutbrugs-betingelserne for at undgå det unaturlige tilfælde af iltmangel i materialets indvendige lag. Denne effekt kan få betydning i belagte materialer<sup>20</sup>.
- **Ensartet belastning:** Hastigheden for photooxidative processer påvirkes af temperaturen og lysintensiteten. Derfor er det essentielt at kontrollere lysintensitetens og temperaturens ensartethed ved det eksponerede emnes overflade under en accelereret test for at sikre god gentagelighed og reproducerbarhed.



**Figur 4:** Den spektrale effektfordeling af xenonbue med dagslysfilter vs. fluorescerende UVA 340 lys vs. sollys. Den sorte kurve (Right Light) viser det tætteste match på sollys i hele UV-området

- **Virkningen af fugt** på materialenedbrydningen skal undersøges og forstås for at kunne bestemme den mest relevante vandcyklus for en test.
- **Ændringen af den kemiske sammensætning og farve/udseende** skal vurderes på dele af det færdige produkt så der kan gøres rede for effekten af behandlingen.

## Konklusion

Et farvet materiales adfærd kan kun forstås korrekt gennem samtidig undersøgelse af massens kemiske evolution og evolutionen af de farvende arter, så det er muligt at påvise ethvert tidligt svigt hos farvesystemet.

Når fejlen skyldes massens fotoreaktivitet, er det muligt at udvikle en stabiliseringsstrategi (enten ved at tilføje stabilisatorer til formuleringen eller bruge et eksternt fotobeskyttende lag såsom en stabiliseret coating).

Når fejlen iværksættes af farvens fotoreaktivitet, anbefales en mere fotostabil farve.

<sup>20</sup> Brugen af en coating anbefales når massen undergår misfarvende omlejningsreaktioner der ikke kan forhindres af kemiske stabilisatorer som fx i aromatiske polymerer. Men brugen af en fysisk barriere kan producere et urealistisk iltvind ved grænsefladen mellem massen og coatingen i accelereret ældning som ikke ville forekomme i levetiden.