

УДК 541(64+14):542.978

**СИНЕРГИЗМ ПРИ ДЕЗАКТИВАЦИИ ВОЗБУЖДЕННЫХ
СОСТОЯНИЙ
АНТИОКСИДАНТОВ УФ-АБСОРБЕРАМИ В ПОЛИМЕРАХ**

Лозовская Е. Л., Иванов В. Б., Шляпинтох В. Я.

Проанализированы величины возможных эффектов синергизма при использовании в качестве светостабилизаторов полимеров смесей фотохимически активных антиоксидантов и добавок, способных дезактивировать их возбужденные состояния. Изучены закономерности и механизм тушения флуоресценции ароматических аминов и фенолов УФ-абсорбераами в СКИ и ПП. Сформулированы критерии подбора эффективных синергических смесей стабилизаторов, действующих по механизму дезактивации возбужденных состояний.

Многие антиоксиданты являются фотохимически активными соединениями, способными действовать как сенсибилизаторы окисления полимеров. Эффективность их действия как светостабилизаторов зависит от относительного вклада инициирующей и ингибирующей функций. Добавки, дезактивирующие возбужденные состояния антиоксидантов, например, УФ-абсорберы, могут снижать фотохимическую активность антиоксидантов и тем самым увеличивать эффективность их светозащитного действия. В литературе отмечают возможность синергизма в таких системах [1], однако анализ и экспериментальная проверка этого эффекта отсутствуют.

В работе дана теоретическая оценка и проведено экспериментальное изучение эффектов синергизма, обусловленных дезактивацией возбужденных состояний. Для уточнения основных процессов, которые необходимо учитывать при ингибионном фотоокислении полимеров, сопоставлены результаты расчета кинетики фотоокисления по упрощенной схеме, учитывающей лишь фотохимические процессы с участием антиоксидантов и примесей, и по более полной схеме, включающей процесс образования радикалов при фотораспаде гидропероксида. Изучено тушение люминесценции антиоксидантов в полимерах.

Для исследования выбраны антиоксиданты из классов пространственно затрудненных фенолов, имеющих две трет-бутильные группы в *ортоположении* к окси-группе, и ароматических аминов. Они известны как ингибиторы цепных реакций окисления полимеров, но не светостойки, и могут действовать как инициаторы при фотоокислении [2]. Поэтому можно было надеяться на повышение эффективности светозащитного действия этих антиоксидантов за счет дезактивации их возбужденных состояний. В случае более светостойких антиоксидантов, таких как пространственно затрудненные пиперидины и металлоорганические соединения, механизм синергизма менее вероятен. На эффект синергизма по механизму дезактивации может влиять структура полимера, от которой зависит характер распределения добавок. Изучали сильно различающиеся по структуре полимеры — СКИ и ПП.

Промышленный СКИ-3 очищали двухкратным переосаждением изопропанолом из бензольного раствора. Добавки вводили в раствор каучука в хлороформе, из которого медленным испарением растворителя получали тонкие пленки (3–20 мкм) на подложках из CaF_2 , целлофана или кварца. Промышленные пленки ПП со степенью кристалличности 69% и толщиной 25 мкм и пленки, полученные прессованием полимера марки ОЧП при 200° со степенью кристалличности 59% и толщиной 40 мкм, очищали экстракцией в хлороформе. Добавки вводили, помещая пленки в растворы

стабилизаторов в хлороформе на 24–72 ч. Концентрацию добавок $\geq 0,001$ моль/кг определяли спектрофотометрически. При меньших концентрациях фенил- β -нафтиламин контролировали по интенсивности люминесценции, а концентрацию 2-окси-4-октоксибензофенона оценивали по начальному линейному участку градиуровочной кривой зависимости концентрации в пленке от концентрации в растворе. Фенил- β -нафтиламин очищали возгонкой в вакууме, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-фенилфенол, 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенол (Агидол-1), бис-(2-окси-3-*трет*-бутил-5-метилфенил) метан (Агидол-2), октадециловый эфир 3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксифенилпропионовой кислоты (Ирганекс 1076) – перекристаллизацией из гептана или этанола. Промышленные светостабилизаторы 2-окси-4-октоксибензофенон (УФ-531), 2-(2'-окси-5'-метилфенил)-бензоизоцелоз (Тинувин П) и 2-(2'-окси-3',5'-ди-*трет*-бутилфенил)-5-хлорбензоизоцелоз (Тинувин 327) использовались без дополнительной очистки. Образцы облучали при комнатной температуре светом лампы ДБ-60 с $\lambda = 254$ нм, ДРШ-1000 со светофильтром ЕС-10, пропускающим свет с $\lambda > 360$ нм, а также ДРШ-120 с $\lambda > 300$ нм. За окислением полимеров следили по изменению оптической плотности гидроксильных групп при 3450 см^{-1} (СКИ) и карбонильных групп при 1720 см^{-1} (ПП). В качестве меры эффективности светостабилизаторов и их смесей использовали разность между величинами индукционных периодов стабилизированного и нестабилизированного полимеров. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре ИКС-22, УФ-спектры – на приборе «Specord UV-VIS», а люминесцентные измерения проводили на спектрофлуориметре «Нева-003».

Оценка величины синергизма по механизму дезактивации возбужденных состояний антиоксиданта УФ-абсорбером. В соответствии с результатами работы [3], индукционный период фотоокисления полимера в присутствии фотохимически активного слабо поглощающего антиоксиданта следующим образом зависит от его концентрации:

$$\tau_0 = \frac{f}{k(1+f)} \ln \left\{ 1 + \frac{k(1+f)[A]_0}{w_u} \right\}, \quad (1)$$

где f – коэффициент ингибиования, k – константа скорости фотохимического инициирования с участием антиоксиданта A , $[A]_0$ – начальная концентрация антиоксиданта, а w_u – скорость инициирования с участием примесей и (или) хромофорных групп полимера. Если добавить в систему вещество, способное дезактивировать возбужденные состояния антиоксиданта и таким образом уменьшать эффективную константу скорости фотопереакции с участием антиоксиданта, то индукционный период окисления в присутствии тушителя будет равен:

$$\tau = \frac{f}{\eta k(1+f)} \ln \left\{ 1 + \frac{\eta k(1+f)[A]_0}{w_u} \right\}, \quad (2)$$

где η – коэффициент, показывающий снижение константы скорости фотохимического инициирования с участием антиоксиданта в присутствии тушителя. Поскольку тушитель не действует непосредственно как стабилизатор, эффект синергизма определяется отношением индукционных периодов фотоокисления в присутствии смеси стабилизаторов и индивидуально взятого антиоксиданта

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{\ln(1+\beta[A]_0\eta)}{\eta \ln(1+\beta[A]_0)} \quad (3)$$

Параметр $\beta = k(1+f)/w_u$ зависит от природы антиоксиданта и полимера, и от условий испытания светостойкости.

В действительности инициировать окисление может не только сам антиоксидант, но и продукты его фотопревращения. Однако учет реакций с участием продуктов, как можно показать на примере ряда частных случаев, не приводит к качественно новым выводам, хотя и затрудняет общий анализ кинетики окисления.

Если реакция протекает из релаксированного возбужденного состояния (синглетного или триплетного), то

$$\eta = \phi/\phi_0 = [A^*]/[A^*]_0,$$

где ϕ и ϕ_0 – квантовые выходы люминесценции антиоксиданта в присутствии тушителя и без него. Наиболее эффективно перенос энергии в полимере при относительно небольших концентрациях тушителя должен про-

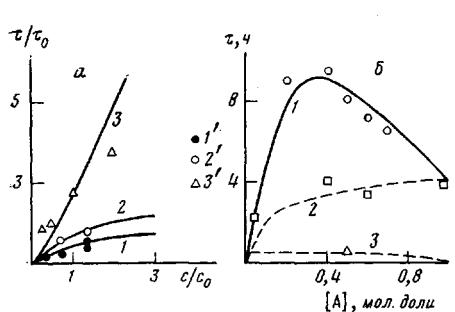


Рис. 1

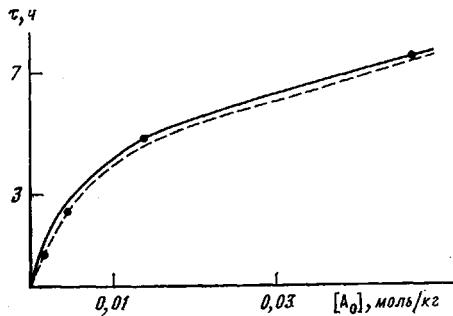


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость эффекта синергизма от концентрации тушителя при постоянной концентрации (а) и мольной доли антиоксиданта (б) при постоянной общей концентрации стабилизаторов а: 1-3 – расчет при $\beta[A]_0=2$ (1), 4 (2) и 100 (3), 1'-3' – экспериментальные данные для смесей 2-(2'-окси-5'-метилфенил)бензотриазола и бис-(2-окси-3-трит-бутил-5-метилфенил)метана (1', 2') и 2,6-ди-трит-бутил-4-фенилфенола (3') при концентрации антиоксиданта в СКИ 0,04 (1', 3') или 0,08 моль/кг (2'). б: 1 – расчет при $\beta=2500$ кг/моль, $k=3 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹, $c/c_0=2$ и общей концентрации стабилизатора 0,04 моль/кг, точки – экспериментальные данные для смеси 2,6-ди-трит-бутил-4-фенилфенола и 2-(2'-окси-5'-метилфенил)бензотриазола в СКИ, 2, 3 – концентрационные зависимости для индивидуально взятого антиоксиданта (2) и УФ-абсорбера (3)

Рис. 2. Зависимость индукционного периода окисления СКИ от концентрации 4-метил-2,6-ди-трит-бутилфенола. Кривые – расчет на ЭВМ с учетом (сплошная линия) и без учета вырожденного разветвления (штриховая), точки – экспериментальные данные при облучении пленок толщиной 20 мкм светом с $\lambda=254$ нм

текать по индуктивно-резонансному механизму. Тогда зависимость Φ/Φ_0 от концентрации тушителя описывается формулой Ферстера [4]

$$\eta = 1 - \frac{\pi}{2} \frac{c}{c_0} \exp \left[\frac{\pi}{4} \left(\frac{c}{c_0} \right)^2 \right] \left[1 - \Phi \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{c}{c_0} \right) \right] \quad (4)$$

Здесь $\Phi(q) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^q e^{-x^2} dx$ – функция ошибок, c – концентрация тушителя,

причем $c_0 = 3/(4\pi R_0^3)$, R_0 – критическое расстояние между донором и акцептором, при котором перенос энергии и испускание равновероятны.

На рис. 1 представлены рассчитанные по уравнениям (3) и (4) зависимости τ/τ_0 от c/c_0 . Для получения заметного эффекта необходимо, чтобы инициирование происходило преимущественно за счет антиоксиданта ($\beta[A]_0 \gg 1$), а перенос энергии осуществлялся достаточно эффективно ($c/c_0 > 1$).

Фотоокисление полимера в присутствии фотохимически активного антиоксиданта. Рассмотренная в работе [3] схема окисления полимера не включает реакцию образования радикалов при фотораспаде гидропероксида, учет которой значительно усложнил бы анализ. Численный расчет по схеме, дополненной реакциями радикального и молекулярного распада гидропероксида, который проводили на ЭВМ БЭСМ-6 по стандартной программе, разработанной в работе [5], дает зависимость индукционных периодов окисления СКИ от концентрации 4-метил-2,6-ди-трит-бутилфенола хорошо согласующуюся как с экспериментальными данными, так и с приближенной зависимостью (1) (рис. 2). Необходимые для расчета значения констант скорости продолжения и обрыва цепи в СКИ оценены по [6], а значения констант скорости радикального и безрадикального распада гидропероксида – из эксперимента по определению скорости окисления и стационарной концентрации гидропероксида при фотоокислении нестабилизированного СКИ. Совпадение результатов машинного расчета и приближенного анализа с экспериментом доказывает, что во время индукционного периода инициирование преимущественно связано с превращением фотохимически активного антиоксиданта, а фотоинициирование

на гидропероксиде не играет существенной роли. Расчет, однако, дает верные значения только для индукционных периодов, но не для скоростей развивающегося окисления. После окончания индукционного периода они закономерно уменьшаются с увеличением начальной концентрации антиоксиданта, что не находит объяснения в рамках анализируемой схемы. Аналогичное явление, известное для процессов жидкофазного окисления низкомолекулярных соединений, связывают с влиянием продуктов превращения антиоксидантов [7]. Полное описание кинетической кривой в настоящее время не представляется возможным из-за отсутствия данных о составе продуктов превращения антиоксидантов, константах скорости реакций с их участием, а также о кинетике процессов в окисленном полимере, который по свойствам может сильно отличаться от исходного.

Фотохимическая активность антиоксидантов. Пространственно затрудненные фенолы и ароматические амины люминесцируют как в растворах, так и в полимере. Величины квантовых выходов люминесценции в гептане Φ_0 , определенные путем сравнения с раствором фенола в воде по методике [9] приведены в табл. 1. Чем больше Φ_0 , тем вероятнее перенос энергии (5), и тем выше должна быть величина эффекта синергизма. Поэтому опыты проводили, в основном, с 2,6-ди-трет-бутил-4-фенилфенолом и бис-(2-окси-3-трет-бутил-5-метилфенил) метаном. В соответствии с принятой кинетической схемой зависимость скорости расходования антиоксиданта от его концентрации представляет собой прямую линию, наклон которой равен $(1+1/f)\bar{k}$, а отсечение — w_0/f [3]. В условиях данной работы для бис-(2-окси-3-трет-бутил-5-метилфенил) метана в СКИ при облучении светом с $\lambda=254$ нм параметр β составляет 350 кг/моль, а при действии света с $\lambda>300$ нм — 50 кг/моль. Расходование антиоксиданта соответствует уравнению первого порядка. Квантовый выход расходования при $\lambda=254$ нм равен 0,1. Рассчитанные по уравнению (1) величины τ_0 при $\beta=50$ кг/моль хорошо совпадают с экспериментальными значениями. Для более фотохимически активного 2,6-ди-трет-бутил-4-фенилфенола $\beta=2500$ кг/моль при облучении светом с $\lambda>300$ нм.

Эффективность УФ-абсорберов как тушителей. Для возникновения эффекта синергизма важно, чтобы тушитель не был сенсибилизатором окисления полимера. Этому требованию удовлетворяют соединения классов *o*-оксибензофенонов и 2-оксифенилбензотриазолов, используемые в качестве УФ-абсорберов для светостабилизации полимеров.

Таблица I
Характеристики переноса энергии возбуждения от антиоксидантов к УФ-абсорберам в СКИ *

Антиоксидант	Φ_0 в $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	Тушитель	R_0 , нм (расчет)	c_0 , моль/кг	
				расчет	эксперимент
4-Метил-2,6-ди-трет-бутилфенол	0,025	2-Окси-4-октоксибензофенон	1,8	0,06	—
Октадециловый эфир 3,5-ди-трет-бутил-4-оксифенилпропионовой кислоты	0,025	2-(2'-Окси-5'-метилфенил)бензотриазол	2,0	0,05	—
Бис-(2-окси-3-трет-бутил-5-метилфенил) метан	0,08	2-Окси-4-октоксибензофенон	1,8	0,06	—
2,6-Ди-трет-бутил-4-фенилфенол	0,08	2-(2'-Окси-5'-метилфенил)бензотриазол	2,0	0,05	—
Фенил- β -нафтиламин [9]	0,26 [9]	2-Окси-4-октоксибензофенон	2,2	0,04	0,025
		2-(2'-Окси-5'-метилфенил)бензотриазол	2,4	0,03	0,025
		2-(2'-Окси-5'-метилфенил)бензотриазол	2,7	0,02	0,01
		2-Окси-4-октоксибензофенон	1,7	0,07	0,09

* Погрешности определения квантовых выходов флуоресценции, а также расчета и определения c_0 составляют 20—30%, причем ошибка тем больше, чем ниже величина Φ_0 .

Величина R_0 может быть оценена из перекрывания спектров поглощения тушителя и флуоресценции антиоксиданта [8]

$$R_0 = \frac{9000 \ln 10 K^2 \Phi_0}{128\pi^5 n^4 N_A V_{cp}^4} \int_0^\infty f_A(\bar{v}) \epsilon(\bar{v}) d\bar{v}, \quad (5)$$

где \bar{v} — волновое число, см^{-1} , n — показатель преломления среды, $\epsilon(\bar{v})$ — мольный коэффициент поглощения тушителя, $f_A(\bar{v})$ — функция спектрального распределения испускания донора, нормированная к единице, V_{cp} — среднее волновое число между \bar{v}_{\max} испускания донора и \bar{v}_{\max} поглощения акцептора, $K^2 = 2/3$ — ориентационный множитель. В табл. 1 приведены рассчитанные по формуле (5) значения R_0 и C_0 , а также определенные экспериментально значения C_0 для нескольких пар антиоксидант — тушитель.

Как показано на рис. 3, тушение флуоресценции фенил- β -нафтиламина приводит к соответствующему снижению скорости его расходования в полимере под действием света. Аналогичное явление наблюдали при тушении 2,6-ди-трит-бутил-4-фенилфенола.

Синергизм при равномерном распределении добавок. Эффект синергизма по механизму дезактивации может возникнуть только в том случае, когда время жизни антиоксиданта при облучении сравнимо по величине с индукционным периодом окисления чистого полимера. Если антиоксидант расходуется слишком быстро, он не сможет оказать влияние на фотоокисление полимера даже при наличии сильного тушения. Поэтому наиболее подходящий объект для изучения — СКИ, который легко окисляется под действием света и представляет собой аморфный полимер с низким содержанием кристаллической фазы, и равномерным распределением добавок. Подтверждением служит совпадение теоретически рассчитываемых и экспериментально определяемых эффектов тушения.

При фотоокислении СКИ, содержащего 2,6-ди-трит-бутил-4-фенилфенол и 2(2'-окси-5'-метилфенил)бензотриазол в реально используемых концентрациях, под действием света с $\lambda > 300$ нм наблюдали значительные синергические эффекты, соответствующие теории (рис. 1, а). Для бис-(2-окси-3-трит-бутил-5-метилфенил)метана в этих условиях величина $\beta[A]$, составляет всего несколько единиц, поэтому нельзя ожидать больших эффектов синергизма. Экспериментальные результаты и в этом случае соответствуют теории. Зависимость светостойкости от состава смеси стабилизаторов также соответствует теоретической (рис. 1, б). Коэффициент экранирования УФ-абсорбера не превышает 1,15, что исключает возможность проявления диффузионного механизма синергизма. При переходе к свету с $\lambda = 254$ нм величина β возрастает, однако эффект синергизма становится намного ниже, чем предсказывает теория. Причина, возможно, в том, что $\eta > \phi/\phi_0$. Под действием света с $\lambda = 254$ нм часть молекул реагирует не в первом синглетном, а в более высоком возбужденном состоянии, поэтому тушение люминесцирующих состояний не может существенно повлиять на скорость реакции. Данное предположение основано на литературных данных о зависимости квантовых выходов люминесценции и реакции фенолов от длины волны возбуждения [13].

Амины более чувствительны к действию света, чем фенолы. В результате этого фенил- β -нафтиламин, например, ускоряет фотоокисление СКИ. Однако при добавлении в систему УФ-абсорбера и он действует как светостабилизатор (рис. 3). Эффективность переноса энергии в системе фенил- β -нафтиламин — 2-окси-4-октоксибензофенон невелика из-за слабого перекрывания спектров поглощения и флуоресценции, поэтому потребовалась очень большая концентрация тушителя — 6%, значительно превышающая используемые на практике. Интересно, что УФ-абсорбер в такой концентрации также оказывает сенсибилизирующее действие (рис. 3), что, возможно, связано с образованием ассоциатов, обладающих меньшей светостойкостью по сравнению с исходной молекулой. Таким образом, в результате тушения смесь двух сенсибилизаторов дает эффект стабилизации.

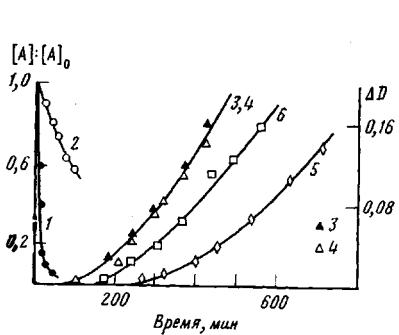


Рис. 3

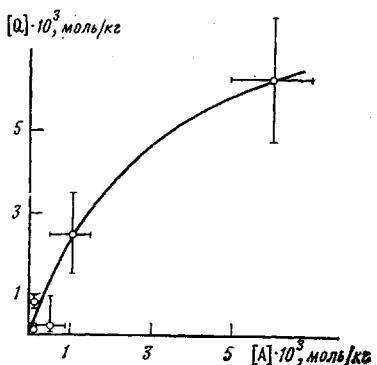


Рис. 4

Рис. 3. Кинетические кривые расходования фенил- β -нафтиламина (1, 2) и накопления гидроксильных групп (3–5) при облучении пленок СКИ толщиной 20 мкм в присутствии индивидуально взятых стабилизаторов – фенил- β -нафтиламина (1, 3) и 2-окси-4-октексибензофенона (4), их смеси (2, 5), а также кинетическая кривая окисления нестабилизированного полимера (6). Начальная концентрация антиоксиданта 0,005 моль/кг, тушителя – 0,19 моль/кг

Рис. 4. Связь между концентрациями фенил- β -нафтиламина А и 2-окси-4-октексибензофенона Q, при которой данный тушитель снижает интенсивность флуоресценции антиоксиданта в ПП в 2 раза

Тушение и синергизм при неравномерном распределении добавок. При равномерном распределении добавок эффективность переноса энергии для большинства изученных нами донорно-акцепторных пар невелика, поэтому для получения заметного синергического эффекта необходимы большие концентрации тушителя. Можно предположить, что в полимерах с неоднородной структурой, окисление которых происходит неравномерно, и неравномерно распределены добавки, УФ-абсорбера будут более эффективны как тушители. Таким полимером является, например, ПП, в котором добавки частично сорбированы на дефектах структуры [11, 12].

В соответствии с этим предположением оказалось, что в ПП эффективность тушения флуоресценции антиоксиданта зависит от его концентрации (рис. 4), причем для всех изученных систем эффективность УФ-абсорбера как тушителя в ПП выше, чем в СКИ. Даже с учетом степени кристалличности ПП концентрация УФ-абсорбера в аморфной фазе, при которой флуоресценция фенил- β -нафтиламина потушена вдвое, составляет $\leq 0,02$ моль/кг, в то время как в СКИ она равна 0,05 моль/кг. Зависимость эффективности тушения ϕ/ϕ_0 от концентрации УФ-абсорбера не описывается уравнением Ферстера (5), так как при больших концентрациях тушителя он слабее влияет на интенсивность флуоресценции антиоксиданта (рис. 5). В ПП, как и в СКИ, существует корреляция между тушением люминесценции и снижением скорости расходования фенил- β -нафтиламина под действием света. Однако даже в присутствии тушителя этот антиоксидант расходуется в течение 20 мин, т. е. за время значительно меньшее, чем индукционный период окисления нестабилизированного полимера (десятка часов) и не может оказывать влияние на процесс окисления ПП.

Для пространственно затрудненных фенолов экспериментально наблюдаемые коэффициенты тушения флуоресценции ϕ/ϕ_0 при используемых на практике концентрациях того же порядка, что и вычисленные по уравнению (5), в предположении, что добавки равномерно распределены в аморфной фазе (табл. 2). Как и для фенил- β -нафтиламина, эффективность тушения флуоресценции фенолов зависит от их концентрации и структуры, что указывает на неравномерность распределения добавок в пределах аморфной фазы. Эта неравномерность наиболее сильно проявляется при низких концентрациях антиоксиданта. При реально используемых концентрациях она сглаживается и уже не приводит к существенному увеличению эффективности переноса энергии. Тем не менее,

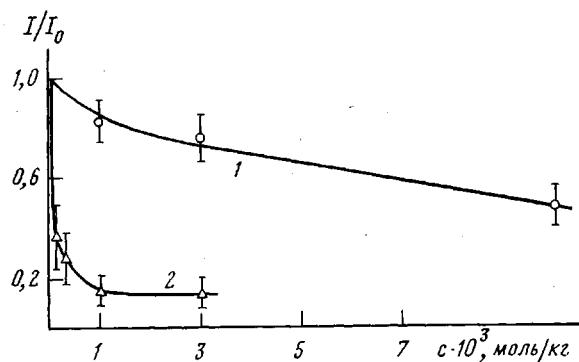


Рис. 5. Зависимости интенсивности флуоресценции фенил- β -нафтиламина от концентрации 2-окси-4-октоксибензофенона в ПП. Концентрация фенил- β -нафтиламина 0,014 (1) и 0,00014 моль/кг (2)

для пары октадециловый эфир 3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксифенилпропионовой кислоты (0,012 моль/кг) – 2(2'-окси-5'-метилфенил)бензотриазол (0,015 моль/кг) наблюдали небольшой, но воспроизведимый эффект синергизма ($\tau_0=60$ ч, $\tau/\tau_0=2,5$). Низкий коэффициент экранирования (1,4) и большое время диффузии антиоксиданта через пленку (≈ 1000 ч), исходя из значений коэффициента диффузии $\approx 10^{-13}$ см²/с, типичного для соединений с близкой молекулярной массой в ПП [13], позволяют исключить диффузионный механизм синергизма [14].

Таким образом, в работе показано, что УФ-абсорберы в концентрациях, используемых на практике, способны дезактивировать возбужденные состояния антиоксидантов в полимерах. При неравномерном распределении добавок эффективность тушения зависит от их природы и концентрации. Подавление фотохимических реакций приводит к синергизму – усилиению светозащитного действия антиоксидантов. Величина эффекта зависит от длины волны облучения.

На основании сделанных расчетов и проведенных экспериментов можно сформулировать условия, которым должна удовлетворять система для возникновения заметного эффекта синергизма при дезактивации возбужден-

Таблица 2

Тушение флуоресценции фенольных антиоксидантов УФ-абсорбераами в ПП *

Антиоксидант	Концентрация, моль/кг	УФ-абсорбер	Концентрация, моль/кг		I/I_0	
			общая	в аморфной фазе	эксперимент	расчет
Bis-(2-окси-3- <i>трет</i> -бутил-5-метилфенил) метан	0,01	2-Окси-4-октоксибензофенон	0,011	0,035	0,17	0,24
	0,004	»	0,004	0,013	0,29	0,57
	0,01	2-(2'-окси-5'-метилфенил)бензотриазол	0,016	0,052	0,24	0,13
	0,005	2-(2'-Окси-3',5'-ди- <i>трет</i> -бутилфенил)-5-хлорбензотриазол	0,011	0,035	0,24	0,24
Октадециловый эфир 3,5-ди- <i>трет</i> -бутил-4-оксифенилпропионовой кислоты	0,009	2-Окси-4-октоксибензофенон	0,012	0,039	0,16	0,40
	0,009	»	0,022	0,071	0,13	0,22
	0,009	2-(2'-Окси-5'-метилфенил)бензотриазол	0,011	0,035	0,14	0,41
4-Метил-2,6-ди- <i>трет</i> -бутилфенол	0,015	2-Окси-4-октоксибензофенон	0,010	0,032	0,53	0,45

* Погрешность определения 20–30%.

ных состояний антиоксидантов УФ-абсорберами: 1) фотоинициирование окисления полимера преимущественно за счет антиоксиданта; 2) фото-превращение антиоксиданта только с участием релаксированного нижнего синглетного или триплетного состояния; 3) сравнимость времени жизни антиоксиданта с индукционным периодом окисления нестабилизированного полимера; 4) высокая эффективность переноса энергии с антиоксиданта на УФ-абсорбер, т. е. хорошее перекрывание спектров поглощения тушителя и люминесценции антиоксиданта, и большой квантовый выход люминесценции антиоксиданта; 5) неравномерное распределение антиоксиданта и УФ-абсорбера в полимере, приводящее к увеличению их локальных концентраций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пивоваров А. П., Гак Ю. В., Луковников А. Ф. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 9, с. 2110.
2. Шляпинтох В. Я. Фотохимические превращения и светостабилизация полимеров. М.: Химия, 1979, с. 316.
3. Иванов В. Б., Ефремкин А. Ф., Розенбойм Н. А., Шляпинтох В. Я. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 6, с. 1209.
4. Forster Th. Zeit. Naturforschung, 1949, B, 4, № 2, S. 321.
5. Басевич В. Я., Когарко С. М., Нейгауз М. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 1, с. 42.
6. Иванов В. Б., Буркова С. Г., Морозов Ю. Л., Шляпинтох В. Я. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, № 5, с. 1330.
7. Шляпинтох В. Я., Карпухин О. Н., Постников Л. М., Захаров И. В., Вичутинский А. А., Цепалов В. Ф. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. М.: Наука, 1966, с. 136.
8. Forster Th. Disc. Faraday Soc., 1959, v. 27, № 1, p. 7.
9. Parker C. A., Hatchard C. G. Analyst, 1962, v. 87, № 3, p. 664.
10. Kohler G., Getoff N. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1976, v. 72, № 6, p. 1201.
11. Колесникова Н. Н., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 11, с. 2401.
12. Иванов В. Б., Анисимова О. М. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 6, с. 1401.
13. Jackson R. A., Oldland S. R. D., Rajaczowski P. J. Appl. Polymer Sci., 1968, v. 12, № 10, p. 1297.
14. Иванов В. Б., Розенбойм Н. А., Ангерт Л. Г., Шляпинтох В. Я. Докл. АН СССР, 1978, т. 241, № 3, с. 609.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
10.XI.1983

SINERGISM DURING DEACTIVATION OF EXCITED STATES OF ANTIOXIDANTS BY UV-ABSORBERS IN POLYMERS

Lozovskaya Ye. L., Ivanov V. B., Shlyapintokh V. Ya.

Summary

The values of possible effects of synergism when using the mixtures of photochemically active antioxidants and additives deactivating their excited state as light-stabilizers of polymers have been analysed. The regularities and mechanism of fluorescence quenching of aromatic amines and phenols by UV-absorbers in isoprene rubber and PP were studied. The criteria of choice of effective synergistical mixtures of stabilizers acting following the mechanism of deactivation of excited states were formulated.