

УДК: 541.14

© 1990 г.

**СВЕТОСТАБИЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРОВ.
ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТАБИЛИЗИРУЮЩАЯ
ЭФФЕКТИВНОСТЬ**

Плотников В. Г., Ефимов А. А.

Рассмотрены фотофизические особенности и спектрально-люминесцентные свойства молекул, обладающих высокой светостабилизирующей эффективностью. Теоретически показано, что малое время жизни и(или) малая заселенность триплетного состояния молекулы являются необходимыми (но не достаточными) условиями использования ее в качестве светостабилизатора. Оба эти условия или одно из них выполняются при использовании систем, в которых процессы безызлучательной конверсии инициированы адиабатическими обратимыми фотохимическими реакциями, или систем с тяжелыми атомами. Приведены экспериментальные данные, подтверждающие эти положения.

Библиография — 218 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1362
II. Фотофизические процессы в многоатомных молекулах	1364
III. Инициирование процессов безызлучательной конверсии адиабатическими фототехническими реакциями	1365
IV. Фотофизические свойства эффективных светостабилизаторов	1371
V. Основные структурные типы молекул светостабилизаторов	1374
VI. Синергические смеси светостабилизаторов	1380

I. ВВЕДЕНИЕ

Проблема повышения светостойкости полимерных материалов в течение продолжительного времени не теряет своей актуальности, несмотря на достигнутые успехи как в понимании научных основ проблемы, так и в практической реализации полученных результатов [1—4]. Причиной этого является расширение ассортимента и областей применения полимерных материалов, вместе с возрастающими требованиями к их светостойкости, в том числе, в экстремальных условиях.

Одним из наиболее распространенных и перспективных направлений решения названной проблемы является использование специальных добавок, вводимых в полимеры и полимерные композиции и повышающих их светостабильность. По механизму своего защитного действия вводимые добавки могут быть разделены (хотя и не всегда вполне однозначно) на два типа: соединения химического механизма действия и системы, стабилизирующий эффект которых проявляется уже на начальной, физической стадии процесса фотопревращения полимеров.

Роль соединений химического механизма стабилизации заключается в том, что их молекулы вступают в химические реакции с продуктами фотолиза полимеров (чаще всего с радикалами) и переводят последние в неактивное состояние, прерывая цепь превращений. Такие соединения могут использоваться для защиты не только от светового воздействия, но и от других факторов, которые вызывают возникновение радикальных процессов деструкции полимеров (окисление, термическое воздействие, механические нагрузки, ионизирующие излучения и др.). К соединениям этого типа относятся антиоксиданты и термостабилизаторы.

Соединения физического механизма светостабилизации препятствуют протеканию первичной стадии фотолиза молекул полимера или при-

месей. Эти соединения являются собственно светостабилизаторами и, используя ниже этот термин, мы будем иметь в виду только их.

Существенные успехи, достигнутые в последние десятилетия в создании антиоксидантов и связанные в значительной степени с разработкой и внедрением нового класса стабилизаторов — пространственно-затрудненных аминов (ПЗА) [3, 4], не понизили интереса к исследованию и практическому использованию светостабилизаторов. Это обусловлено рядом причин.

Светостабилизаторы включают в себя соединения различных классов, обладающие широким диапазоном защитных свойств и поглощающие энергию светового излучения в различных спектральных областях. В отличие от ПЗА светостабилизаторы более универсальны в применении: они могут использоваться как для карбоцепных, так и для различного вида гетероцепных полимеров, которые имеют небольшую длину цепи фотохимических превращений, в наполненных, окрашенных и негорючих полимерах. Пространственно-затрудненные амины и другие соединения химического механизма стабилизации имеют ограниченный срок действия, поскольку расходуются с течением времени. Механизм действия светостабилизаторов в отсутствие побочных процессов не связан с их расходованием и может обеспечить большой срок эксплуатации полимера. Светостабилизаторы обладают способностью проявлять синергический эффект в смеси со стабилизаторами химического механизма действия, что позволяет увеличить долговечность полимерных материалов и снизить концентрацию вводимых добавок.

Следует отметить, что требования, накладываемые на молекулярную и электронную структуру эффективных светостабилизаторов, совпадают или близки к требованиям, которым должны удовлетворять собственно светостабильные полимеры (см. гл. IV). Развитие представлений о механизме действия и причинах высокой эффективности светостабилизаторов способствует, таким образом, выяснению путей создания фотостабильных полимерных молекул. Исследование физических стадий стабилизации имеет значение и для молекул антиоксидантов, поскольку многие из них при образовании комплексов с электронно-возбужденными молекулами (например, с молекулой O_2 [5, 6]) вызывают их тушение. Все сказанное свидетельствует об актуальности исследования механизма действия светостабилизаторов и принципов их подбора.

Два физических процесса лежат в основе действия светостабилизаторов: процесс поглощения света стабилизатором с экранировкой молекул полимера от действия падающих фотонов и процесс переноса энергии от электронно-возбужденных молекул полимера к молекулам стабилизатора с последующей их дезактивацией. Системы, в которых реализуется преимущественно первый процесс, называются абсорберами (УФ-абсорберами), системы второго типа — тушителями. Установление лидирующего механизма стабилизации имеет важное значение для подбора стабилизатора. Светостабилизаторы УФ-абсорбера должны, очевидно, поглощать свет, фотолизирующий молекулы полимера. Для эффективного действия молекул-тушителей необходимым условием является перекрывание спектра люминесценции полимера и спектра поглощения молекул стабилизатора [1, 2, 7—12].

Однако далеко не все молекулы, удовлетворяющие этим требованиям, могут быть эффективными светостабилизаторами. Более того, этим условиям могут удовлетворять и молекулы фотосенсибилизаторов распада полимеров. Молекула эффективного светостабилизатора должна обладать еще определенным комплексом фотофизических свойств. Теоретический анализ этого вопроса и является предметом настоящего обзора. Понятно, что при такой постановке могут быть выяснены лишь необходимые, но не достаточные условия использования молекулы в качестве стабилизатора, поскольку последние включают еще большое число параметров (совместимость с полимером, молекулярная подвижность и др.) [1, 2].

Превращения электронно-возбужденных молекулярных систем могут протекать с излучением фотонов (радиационные переходы) или безызлучательным путем. Безызлучательные каналы распада электронных состояний включают процессы безызлучательной конверсии, в которых энергия электронного возбуждения переходит в энергию колебаний системы без ее химических превращений, процессы автоионизации, процессы переноса и миграции электронной энергии. Все перечисленные процессы по своей природе являются физическими процессами превращения энергии электронного возбуждения и называются фотофизическими. Кроме фотофизических каналов превращения молекулярных систем возможны и фотохимические каналы, приводящие к образованию новых химических продуктов. Фотохимические процессы являются безызлучательными.

Разделение безызлучательных каналов превращения электронно-возбужденных молекул на фотофизические и фотохимические не всегда возможно. В частности, оно нарушается в молекулах многих эффективных светостабилизаторов. Тем не менее, такое разделение необходимо использовать в качестве исходного и в этих случаях.

Исследованию закономерностей фотофизических процессов в фотостабильных молекулах и развитию их теории посвящено очень много работ (см. [13—15]). Мы здесь кратко обсудим только те результаты, которые понадобятся нам в дальнейшем.

Как известно [16], электронно-возбужденные состояния молекул могут быть классифицированы по мультиплетности и по орбитальной природе. Основное состояние большинства молекул синглетно (S_0). В ароматических и гетероароматических молекулах нижним возбужденным синглетным состоянием являются $S_{n\pi^*}$ или $S_{n\pi^{**}}$ -состояния. Триплетные (T) состояния также могут быть $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^{**}$ -типа. Нижним возбужденным состоянием молекул является T -состояние. Возможно пять типов относительного расположения синглетных и триплетных $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^{**}$ -состояний [15, 17].

Характерное значение константы скорости радиационного распада $S_{n\pi^*}$ -состояний (k_r^s) составляет $\sim 10^8$ — 10^9 с⁻¹, а $S_{n\pi^{**}}$ -состояний — $\sim 10^5$ — 10^6 с⁻¹. Поскольку T — S -переходы запрещены по мультиплетности, константы скорости (k_r^T) радиационного распада T -состояний значительно меньше. В молекулах, не содержащих тяжелых атомов, величина k_r^T для $T_{n\pi^*}$ -состояний составляет 10^2 — 10^{-1} с⁻¹, а для $T_{n\pi^{**}}$ -состояний — 10^4 — 10^3 с⁻¹. Введение в молекулу тяжелых атомов приводит к существенному (на порядки) уменьшению времени жизни T -состояний. Перечисленные закономерности обусловлены особенностями спин-орбитального взаимодействия в молекулах [15, 18—22].

Существует три типа процессов безызлучательной конверсии: процессы внутренней конверсии, которые происходят между состояниями одинаковой мультиплетности (S — S или T — T), процессы синглет-триплетной (S — T) конверсии и процессы триплет-синглетной (T — S) конверсии. Рассмотрим характерные значения констант скоростей этих процессов.

Константы скоростей процессов внутренней конверсии (k_{ic}) между возбужденными состояниями очень велики ($\geq 10^{11}$ с⁻¹). Следствием этого является то, что люминесценция многоатомных молекул с большим выходом наблюдается только из нижнего возбужденного состояния данной мультиплетности (правило Каши [23]). С другой стороны, для большого числа молекул установлено, что процессы внутренней S_1 — S_0 -конверсии вносят малый вклад в распад нижнего возбужденного состояния [24], т. е., что величина k_{ic} процесса конверсии S_1 — S_0 меньше, чем величина k_r^s радиационного распада S_1 -состояний и константа скорости S — T -конверсии (k_{st}).

Теоретическое рассмотрение [25] показало, что указанные закономерности процесса внутренней конверсии являются следствием сильной зависимости k_{ic} от энергии перехода (E_{if}). Зависимость k_{ic} от E_{if} при-

ближенно описывается экспоненциальным законом $\exp(-\alpha E_{if})$ с параметром α , равным $\sim 4-5$ эВ $^{-1}$. При небольших значениях E_{if} , когда $E_{if} \leq 1$ эВ, величина k_{ic} составляет $\geq 10^{11}$ с $^{-1}$ и превышает значения k_r^s и k_{st} . Такие значения E_{if} характерны для переходов между электронно-возбужденными состояниями. При $E_{if} \geq 2,5$ эВ величина k_{ic} становится меньше величин k_r^s и k_{st} . Для большого числа многоатомных молекул энергетическое расстояние между S_1 - и S_0 -состояниями удовлетворяет этому требованию и поэтому процесс внутренней конверсии является малосущественным для деградации S_1 -состояния. Если энергия низкого возбужденного состояния заключена в интервале 1,5—2,5 эВ, величина k_{ic} соизмерима с величинами k_r^s и k_{st} , и в таких молекулах процесс внутренней S_1-S_0 -конверсии может вносить заметный вклад. Некоторые экспериментальные данные, подтверждающие сказанное, можно найти в [14, 15, 25—27].

Величина константы скорости $S-T$ -конверсии между состояниями различной природы ($\pi\pi^*$ и $\pi\pi^*$) достигает $\sim 10^{10}-10^{11}$ с $^{-1}$ и процесс $S-T$ -конверсии подавляет процесс флуоресценции [15, 21, 22]. Величина k_{st} в случае конверсии между состояниями одинаковой орбитальной природы существенно ниже и составляет 10^6-10^9 с $^{-1}$. Процессы $S-T$ -конверсии и флуоресценции в этом случае могут конкурировать.

Упомянутые выше пять типов относительного расположения состояний различной орбитальной природы и мультиплетности и закономерности спин-орбитального взаимодействия и процессов $S-T$ -конверсии лежат в основе спектрально-люминесцентной систематики молекул [15, 17].

Большое число работ посвящено рассмотрению закономерностей процессов $T-S$ -конверсии [28—32]. Из общих результатов отметим здесь закон энергетической щели, в соответствии с которым величина k_{ts} как и величина k_{ic} , уменьшается с ростом энергии T -состояния приблизительно по экспоненциальному закону, причем значение α также составляет $\sim 4-5$ эВ $^{-1}$. Для многих молекул в твердых растворах величина k_{ts} соизмерима с константой скорости радиационного распада соответствующего триплетного состояния. (В жидких растворах это не так, поскольку существенную роль начинают играть различные бимолекулярные процессы тушения T -состояний и время их жизни резко падает [33]).

В заключение этого раздела для нас важно подчеркнуть, что безызлучательная деградация энергии электронного возбуждения в большинстве фотостабильных молекул протекает с существенным заселением триплетных состояний, времена жизни которых относительно велики.

III. ИНИЦИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ АДИАБАТИЧЕСКИМИ ФОТОХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ

Как известно, фотохимические реакции могут протекать по неадиабатическому или адиабатическому механизму. Неадиабатические реакции подобны процессам безызлучательной конверсии и сводятся к неадиабатическому переходу между электронными состояниями, одно из которых (конечное) является состоянием продуктов реакции (предисоциация, например). В этом случае длительность процесса перехода между состояниями значительно меньше, чем обратная величина константы скорости перехода (т. е. время ожидания перехода). Поэтому эволюция системы описывается с использованием обычной кинетической схемы, состоящей из ряда независимых конкурирующих процессов, каждый из которых характеризуется соответствующей константой скорости.

Адиабатические фотохимические реакции протекают без изменения электронного состояния системы. Обычным способом их описания является уравнение движения системы по одной потенциальной поверхности из минимума (области) исходной системы в минимум (область) продуктов реакции. Длительность перехода в этом случае соизмерима с обратной величиной константы скорости фотопреакции. В случае протекания адиабатической фотохимической реакции вероятности всех фотофизи-

ческих процессов становятся зависящими от координаты реакции (x), и обычное кинетическое рассмотрение эволюции системы становится неприменимым¹. Особенно существенной оказывается зависимость от x констант скоростей процессов конверсии.

Рассмотрим возможные случаи, когда эта зависимость может проявиться наиболее сильно. Для определенности будем иметь в виду вначале процессы внутренней S_1 — S_0 -конверсии [34].

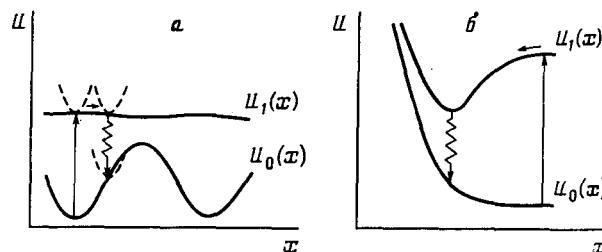


Рис. 1. Схема потенциальных поверхностей реакций изомеризации (а) и комплексообразования (б); горизонтальными стрелками показано движение системы по координате реакции [34]

Возможность протекания фотохимической реакции в S_1 -состоянии за время, меньшее $\sim 10^{-8}$ с, означает, что потенциальная поверхность этого состояния либо вовсе не имеет максимума, отделяющего исходное состояние от состояния продуктов реакции, либо величина этого максимума невелика. В отличие от состояния S_1 в состоянии S_0 система стабильна и потенциальная поверхность $U_0(x)$ имеет глубокий минимум при некотором равновесном значении x . Этот минимум отделен высоким (≥ 1 эВ) потенциальным барьером от состояния продуктов реакции в основном электронном состоянии. Схематически вид потенциальных кривых показан на рис. 1, а (сплошные кривые).

Можно выделить другой тип потенциальных поверхностей (рис. 1, б). Если в S_0 -состоянии реакция невозможна, то поверхность имеет отталкивательный характер. Возможность протекания реакции в возбужденном состоянии означает, что функция $U_1(x)$ имеет минимум, отвечающий продуктам реакции. К первому типу относятся реакции изомеризации (в частности, цис—транс-изомеризации) переноса протона или атома Н и др.; ко второму типу — реакции образования эксимеров (возбужденный комплекс двух одинаковых молекул) или эксиплексов (возбужденный комплекс различных молекул).

В случае конденсированной фазы, при условии, что величина константы скорости колебательной релаксации превышает константы скоростей всех остальных процессов, движение системы по координате реакции может быть представлено в виде последовательности переходов через ряд квазиравновесных состояний. Квазиравновесие их обусловлено воздействием растворителя на молекулярную систему, конечным временем его ориентационной и трансляционной релаксации (рис. 1, а, штриховые кривые). В соответствии с теорией конденсированного состояния Френкеля [35], время жизни системы в каждом квазиравновесном состоянии (время между прыжками молекул растворителя из одного состояния в другое) превышает $\sim 10^{-11}$ с и значительно больше периода колебаний атомов системы. В связи с этим процесс конверсии должен рассматриваться происходящим между состояниями системы, которые соответствуют потенциальным кривым, обозначенным на

¹ Полезно отметить аналогию этой ситуации с процессом переноса энергии между диффундирующими молекулами, когда константа переноса зависит от расстояния между движущимися молекулами.

рис. 1, а штриховыми линиями. В этом состоит отличие механизма процесса конверсии, происходящего в ходе адиабатической реакции, от механизма конверсии в фотостабильных системах, когда процесс происходит между одной парой потенциальных поверхностей. Скорость адиабатической фотопререкции и степень ее влияния на фотофизические процессы и, следовательно, на люминесцентные свойства системы зависят от характеристик среды (вязкость, межмолекулярные взаимодействия и проч.) [36].

Существенное уменьшение величины энергетического интервала между потенциальными кривыми $U_0(x)$ и $U_1(x)$ приводит к росту величины k_{ic} , тем большему, чем меньше минимальное значение разности $U_1(x) - U_0(x)$. Конкретные оценки могут быть проведены для некоторых реакций.

Одной из широко распространенных фотопререкций, имеющих адиабатическую стадию, является реакция *цикло-транс*-изомеризации, которая может протекать в состоянии S_1 молекул, имеющих изолированные или участвующие в сопряжении двойные связи (стильбен и его производные, карбоцианиновые красители и др.) [36, 37]. В качестве координаты реакции в этом случае выступает угол поворота фрагментов вокруг двойной связи. Энергия активации (U^0) этой реакции в S_0 -состоянии составляет 1–2 эВ [37]. Пренебрегая разницей энергий *цикло*- и *транс*-изомеров (1–3 ккал), потенциальную поверхность основного состояния можно описать уравнением

$$U_0(x) = \frac{U^0}{2} (1 - \cos 2x). \quad (1)$$

Зависимость $U_1(x)$ известна только для некоторых систем [38]. Для нас здесь важно лишь то, что функция $U_1(x)$ изменяется в узких пределах ($\sim 0,2$ эВ) и зависимость энергии перехода $S_1 - S_0$ с хорошей точностью может быть описана выражением:

$$E_{if}^0 = E_{if}^0 - \frac{U^0}{2} (1 - \cos 2x), \quad (2)$$

где E_{if}^0 — энергия перехода при $x=0$. С использованием выражений (1), (2) и выражений для константы k_{ic} [25] была вычислена зависимость $k_{ic}(x)$. Результаты представлены на рис. 2. Из данных этого рисунка следует, что с ростом x величина k_{ic} возрастает тем в большей степени, чем больше параметр U^0 . Возрастание k_{ic} достигает значительной величины (около двух порядков) уже на начальной стадии реакции, когда угол поворота фрагментов составляет $\sim 45^\circ$. При $x=\pi/2$ значение k_{ic} достигает максимума и уменьшается при дальнейшем росте x .

Если значение k_{ic} при $x=0$ составляет 10^6 с^{-1} ($E_{if}^0 \simeq 25000 \text{ см}^{-1}$), когда можно пренебречь вкладом процесса внутренней конверсии $S_1 - S_0$ в условиях, исключающих фотопререкцию, то при протекании фотопререкции возможно тушение флуоресценции и подавление процесса $S - T$ -конверсии. Еще более важен этот эффект при меньших значениях E_{if}^0 , когда величина k_{ic} в ходе фотопререкции становится равной $10^{10} - 10^{11} \text{ с}^{-1}$, что может приводить к подавлению не только флуоресценции и $S - T$ -конверсии, но и самой фотопререкции. Этот вывод имеет экспериментальные подтверждения [39, 40] (см. ниже).

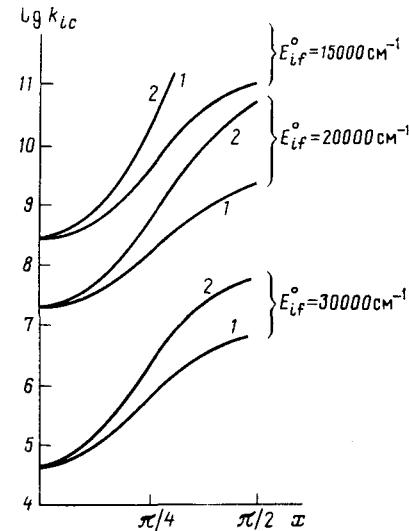


Рис. 2. Зависимость величины k_{ic} от x для реакций *цикло*—*транс*-изомеризации для значений $U^0 = 8000 \text{ см}^{-1}$ (1) и $U^0 = 12000 \text{ см}^{-1}$ (2) [34]

В случае реакций комплексообразования максимальное значение k_{ic} , как можно понять из рис. 1, б, достигается в точке минимума кривой $U_1(x)$. При образовании эксимеров уменьшение энергии перехода в этой точке достигает величин 5000—6000 см⁻¹ [33]. Такое изменение величины энергии перехода приводит к существенному подавлению флуоресценции, если величина E_{if}^0 в изолированной молекуле не превышает ~25 000 см⁻¹. В [34] отмечено, что механизм инициирования процесса внутренней конверсии реакцией образования эксимеров является причиной явления концентрационного тушения люминесценции.

Инициирование процесса внутренней конверсии наблюдалось для реакций переноса протона [40]. Для этих реакций (как и для любых процессов с перераспределением заряда) существенную роль играют процессы реорганизации (переполяризации) среды. Поэтому для таких систем, во-первых, существенным является влияние полярности среды на вероятность процесса и, во-вторых, имеются трудности в однозначном определении координаты реакции. Однако общее утверждение о необходимости сближения потенциальных поверхностей основного и возбужденного состояний для инициирования процесса конверсии остается в силе. Этот вывод находится в соответствии с экспериментальными данными, поскольку тушение S_1 -состояний наиболее эффективно в системах, где акцептором протона является слабое основание в S_0 -состоянии, т. е. когда энергия активации процесса переноса H^+ в этом состоянии высока [40].

Все сказанное выше об инициировании процессов внутренней конверсии адиабатическими фотоприводами непосредственно относится и к процессам $S-T$ - и $T-S$ -конверсии [41, 42], поскольку константы скоростей последних также возрастают при уменьшении энергетического интервала. Кроме того, для этих процессов существенным является также изменение величины спин-орбитального взаимодействия (β_{so}) с изменением x . Рост величины β_{so} может наблюдаться в ходе реакций, при которых происходит выход фрагментов системы из плоскости [15], при образовании комплексов неплоскостного строения или комплексов с молекулами, содержащими тяжелые атомы [16]. Имеется еще одна причина инициирования процесса $S-T$ -конверсии фотоприводами: изменение относительного положения $\pi\pi^*$ и $\pi\pi^*$ -состояний различной мультиплетности в ходе фотоприводов [41]. Поскольку термы S - и T -состояний обычно по виду близки, эффект инициирования $S-T$ -конверсии вследствие только изменения энергетического интервала выражен относительно слабо. В случае $T-S$ -конверсии инициирование ее всегда существенно отражается на выходе фосфоресценции, поскольку уже в фотостабильных системах $k_r^T \sim k_{ts}$.

Достаточно простым и в то же время позволяющим проанализировать поведение системы является уравнение для вероятности нахождения системы на терме исходного электронного состояния в точке x координаты реакции ко времени t вида [42, 43]:

$$\frac{\partial W_S}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W_S}{\partial x^2} - v \frac{\partial W_S}{\partial x} - [k_r^S + k_{ic}(x)] W_S, \quad (3)$$

которое следует из более общего уравнения Фоккера—Планка. Уравнение (3) записано для случая инициирования процесса внутренней S_1-S_0 -конверсии. Параметр D характеризует диффузионное движение системы на S_1 -терме; v — скорость движения системы по координате реакции под действием силы, обусловленной зависимостью S_1 -терма от x , которая здесь предполагается линейной. Предполагается, что константа скорости процесса радиационного распада S_1 -состояния не зависит от x и можно пренебречь процессами $S-T$ -конверсии. (При неизменной величине k_{st} уравнение (3) сохраняет свой вид, но под k_r^S следует понимать сумму констант скоростей радиационного распада S_1 -состояния и распада вследствие $S-T$ -конверсии.)

Рассмотрим некоторые частные случаи. Пусть $D=0$, в начальный момент времени система находится в точке $x=0$ ($W_s(x, 0)=\delta(x)$) и начинает двигаться в положительном направлении оси x по наклонному терму S_1 -состояния. При достижении точки $x=L$ фотоприведение считается завершившейся (в этой точке потенциальная энергия резко возрастает). Скорость движения системы по S_1 -терму связана с временем протекания реакции соотношением $\tau_B = Lv^{-1} = k_r^{-1}$. Заселенность S_1 -состояния

$W_s(t) = \int_0^L W_s(x, t) dx$ при $t \leq \tau_B$ дается выражением:

$$W_s(t) = \exp[-k_r^S t - v^{-1} k_{ic} (vt)],$$

где $k_{ic}(x) = \int_0^x k_{ic}(x') dx'$. Закон распада S_1 -состояния не имеет экспоненциального вида. При $t > \tau_B$ система находится в состоянии S_1 фотопродукта и ее дальнейшая эволюция описывается обычным законом: $Q_r^S \exp[-(k_{ic}(L) + k_r^S)t]$, где Q_r^S — выход фотопродукта в S_1 -состоянии, а $k_{ic}(L)$ — константа внутренней конверсии его. Если при движении по терму S_1 происходит уменьшение энергии на величину ΔE , то зависимость k_{ic} от x может быть представлена в виде $k_{ic}(x) = k_{ic}^0 \exp(\alpha \Delta E x L^{-1})$, где k_{ic}^0 — величина константы конверсии в исходной системе (при $x=0$), α — коэффициент в экспоненциальной зависимости k_{ic} от энергии перехода (см. гл. II).

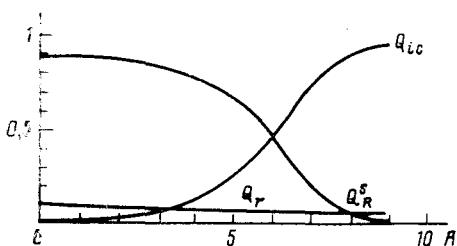


Рис. 3

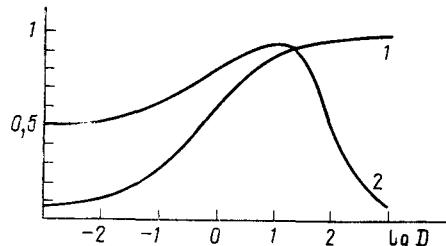


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость Q_r , Q_{ic} и Q_r^S от величины параметра $A = \alpha \Delta E$; $k_r^S = 1$, $k_{ic}^0 = 1$, $k_R = 10$

Рис. 4. Зависимость величины Q_{ic} от величины D для системы с реакцией *цикло-транс*-изомеризации: 1 — граничное условие $(\partial W_s / \partial x)_{x=\pm\pi/2} = 0$, $k_r^S = 1$, $k_{ic}^0 = 0, 1$; 2 — граничное условие $(W_s(x, t))_{x=\pm\pi/2} = 0$, $k_r^S = 1$; $k_{ic}^0 = 1$

Квантовый выход флуоресценции (Q_r), внутренней конверсии (Q_{ic}) и фотопродукта (Q_r^S) дается выражениями:

$$\begin{aligned} Q_r &= e^a b a^b [\Gamma(-b, a) - \Gamma(-b, a e^A)], \\ Q_{ic} &= e^a a^b [\Gamma(1-b, a) - \Gamma(1-b, a e^A)], \\ Q_r^S &= 1 - Q_r - Q_{ic}, \end{aligned} \quad (4)$$

где $a = k_{ic}^0 Z^{-1}$, $b = k_r^S Z^{-1}$, $Z = A k_r$, $A = \alpha \Delta E$, $\Gamma(x, y)$ — неполная гамма-функция. Квантовый выход излучения и конверсии фотопродукта вычисляется по обычным выражениям с $k_{ic} = k_{ic}^0 \exp(\alpha \Delta E)$.

На рис. 3 приведена зависимость Q_r , Q_{ic} и Q_r^S от величины параметра A . Видно, что в области значений A , когда $k_{ic}(x)$ превышает k_r^S и k_r (при $A \geq 5$ или $\Delta E \geq 1$ эВ), процесс внутренней конверсии подавляет не только процесс флуоресценции, но и саму фотоприведение, ускорившую внутреннюю конверсию.

На рис. 4 представлена зависимость величины Q_{ic} от D для случая, когда энергия S -терма не зависит от x , величина $v=0$ и движение системы по терму носит диффузионный характер. Начальное условие име-

ет тот же вид, что и выше, а $k_{ic}(x)$ дается выражением $k_{ic}(x) = k_{ic} \exp \cdot (c \sin^2 x)$, которое соответствует выражению (1) для энергии S_0 -терма. Границное условие $(\partial W_s / \partial x)_{x=\pm\pi/2} = 0$ моделирует ситуацию, когда фотохимическая реакция не может завершиться вследствие стерических препятствий (функция $U_1(x)$ в этих точках обращается в бесконечность). Границное условие $[W_s(x, t)]_{x=\pm\pi/2} = 0$ описывает ситуацию, когда система при достижении границ мгновенно фотохимически распадается. (При этом может быть введена константа скорости реакции $k_r \approx D$ [42].) Использованная величина параметра $c = \ln 10^3$ соответствует значению U^0 в выражении (2), равному ~ 1.5 эВ. Видно, что и при возможности протекания реакции в условиях, когда она не может завершиться, происходит резкое ускорение процесса внутренней конверсии, который может приводить к подавлению и флуоресценции, и самой фотопрореакции.

Из изложенного следуют два главных вывода. 1) Существенное инициирование процесса внутренней конверсии наблюдается в том случае, когда минимальный энергетический интервал между S_1 - и S_0 -термами не превышает 2–2,5 эВ. 2) При выполнении этого условия, если $k_{ic}(x) \gg \gg k_r$, $k_{ic}(x) \gg k_r^s$ при $0 < x < L$ и $k_r^s \sim k_r$, процесс внутренней конверсии приводит не только к тушению флуоресценции, но и к подавлению фотопрореакции. В области значений $k_r \gg k_r^s$, $k_{ic}(x) \ll k_r$ эволюция возбужденного состояния определяется соотношением величин k_r^s и k_{ic} фотопродукта. Последний вывод имеет силу и для других типов конверсии [42].

Выше предполагалось, что величина константы скорости колебательной релаксации существенно превышает величины констант скоростей других процессов эволюции системы, и движение системы по координате реакции лимитируется релаксацией растворителя. Для некоторых случаев это условие может нарушаться. Так, на заключительном этапе реакции образования эксимеров или эксиплексов, когда между реагирующими молекулами уже нет молекул растворителя, сближение реагентов не лимитируется релаксацией растворителя. В этой ситуации возможно образование продукта реакции в высоковозбужденном колебательном состоянии, подобно тому, как это происходит в газовой фазе. Аналогичная ситуация может реализоваться и для других реакций.

Этот случай детально проанализирован в работе [44]. Показано, что процесс внутренней конверсии может конкурировать с процессом колебательной релаксации, если термы основного и S_1 -состояний пересекаются в области энергий колебательных состояний продукта реакции. Процесс конверсии с заметной вероятностью может протекать даже из состояний непрерывного спектра комплекса столкновений, если точка пересечения термов расположена в классически доступной области или вблизи ее. Для реакций переноса атома Н и H^+ вероятность процесса конверсии высока и в подбарьерной области.

Положение точки пересечения термов для процессов образования эксимеров определяется величиной силы осциллятора S_1 – S_0 -перехода (f). В [44] показано, что тушение эксимеров из колебательно-возбужденных состояний возможно, если $f \geq 0.5$, что характерно для многих молекул красителей, которые испытывают концентрационное тушение люминесценции. Для эксиплексов с существенным вкладом переноса заряда такая ситуация тем более вероятна, чем выше электронное сродство одного из партнеров реакции, и чем меньше потенциал ионизации другого. Последнее позволяет понять закономерности тушения синглетного кислорода донорами электронов, в частности, наблюдаемый рост константы тушения с уменьшением потенциала ионизации тушителя [5, 6].

В заключение этого раздела отметим, что в случае систем с инициированными процессами конверсии, с одной стороны, происходит существенное уменьшение времени жизни возбужденных состояний и, с другой, происходит изменение пути деградации энергии: вследствие ускорения процесса внутренней конверсии деградация энергии возбуждения протекает без заселения триплетных состояний или с существенным уменьшением величины их заселенности.

IV. ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭФФЕКТИВНЫХ СВЕТОСТАБИЛИЗАТОРОВ

Здесь мы, используя изложенные выше результаты, обсудим, какими фотофизическими свойствами должны обладать эффективные стабилизаторы в дополнение к тем требованиям, которые названы во Введении [1, 2, 7—12]. Удовлетворить указанным выше требованиям нетрудно, используя π -электронные, в частности, ароматические (гетероароматические) молекулы. Одного этого, однако, недостаточно [45].

Действительно, молекула светостабилизатора, оказавшись в возбужденном состоянии, сама может претерпевать необратимые фотопревращения. Казалось бы, что для устранения этого нежелательного эффекта достаточно использовать молекулы, фотостабильные в нижних S - и T -состояниях, что наблюдается для большого числа π -электронных молекул. Существенным, однако, является учет следующего обстоятельства. Молекула в нижнем, относительно долгоживущем T -состоянии может поглотить второй квант света с переходом в высоковозбужденные T -состояния [46]. В этих состояниях все без исключения молекулы являются реакционноспособными [46, 47], распадаясь на фрагменты или претерпевая ионизацию (автоионизацию). Хотя вероятность двухквантового $T—T$ -возбуждения невелика, эффективность действия светостабилизатора существенно зависит от вклада этих возбуждений, поскольку речь идет о долговременном поведении системы.

Количество возбужденных в высшие триплетные состояния молекул растет с ростом квантового выхода нижних триплетных состояний и времени жизни их. Дополнительное требование к свойствам эффективных светостабилизаторов состоит, следовательно, в том, чтобы заселенность и время жизни нижних T -состояний их молекул были возможно малыми. С этой точки зрения обсудим различные случаи.

Рассмотрим вначале молекулы, фотостабильные в нижних электронно-возбужденных состояниях. При отсутствии процессов межмолекулярного $T—T$ -переноса энергии заселенность нижнего T -состояния определяется соотношением констант радиационного распада S_1 -состояния и величиной k_{st} поскольку в большинстве случаев процессы $S_1—S_0$ -конверсии не играют существенной роли. Если скорость процесса $S—T$ -конверсии определяется переходами между $S_{\pi\pi^*}$ и $T_{\pi\pi^*}$ или $S_{\pi\pi^*}$ и $T_{\pi\pi^*}$ -состояниями (молекулы II—IV спектрально-люминесцентных типов [15, 17]) или если молекула содержит тяжелые атомы, то $k_{st} \gg k_r^S$ [16] и квантовый выход T -состояний практически равен единице. Для молекул I и V спектрально-люминесцентных типов процесс $S—T$ -конверсии протекает между состояниями одинаковой орбитальной природы и $k_r^S \sim k_{st}$ [15]. Только в случае отдельных молекул красителей и эффективных люминофоров наблюдается соотношение $k_r^S \gg k_{st}$, обусловленное особенностями расположения возбужденных $T_{\pi\pi^*}$ -состояний относительно $S_{\pi\pi^*}$ -состояния и правилами отбора спин-орбитального взаимодействия [16, 48]. Такие молекулы имеют большой квантовый выход флуоресценции, их светостабилизирующая эффективность часто высока, но их использование не всегда возможно. В большинстве же случаев фотостабильных молекул выход T -состояний не может быть очень малым, тем более, что они могут возникать и по каналу $T—T$ -переноса энергии.

Время жизни $T_{\pi\pi^*}$ -состояний молекул, не содержащих тяжелых атомов, в твердых растворах (и не только при низких температурах [49]) очень велико. Поэтому фотостабильные молекулы с нижним $T_{\pi\pi^*}$ -состоянием не являются очень эффективными светостабилизаторами и, напротив, могут выступать в качестве фотосенсибилизаторов. Состояния $T_{\pi\pi^*}$ являются короткоживущими и для них процессы $T—T$ -поглощения относительно маловероятны [46]. Однако большинство молекул с нижним $T_{\pi\pi^*}$ -состоянием реакционноспособны и, в частности, участвуют в реакциях фотодегидрирования [36].

Время жизни $T_{\pi\pi^*}$ -состояний может быть резко понижено (на 3—4 порядка) при введении в молекулу тяжелых атомов. Оно изменяется обратно пропорционально четвертой степени эффективного заряда тяже-

Зависимость квантового выхода T -состояний от величин параметров
 $A = \alpha \Delta E$ и $k_R = v/L$ ($k_{ie}^0 = 0,1$, $k_{ie}(x) = k_{ie}^0 \exp(AxL^{-1})$, $k_{ST} = 0,5$, $k_r^S = 0,4$)

A	k_R					
	0	10^{-1}	1	10	10^2	10^3
4	0,5	0,435	0,269	0,107	0,08	0,077
6	0,5	0,424	0,220	0,049	0,016	0,012
8	0,5	0,412	0,188	0,037	0,006	0,002

лого атома. Поэтому многие металлоорганические соединения являются неплохими светостабилизаторами [1, 2]. (К сожалению, некоторые из них служат катализаторами процессов окисления [50].)

Как уже ясно из изложенного, имеется еще одна возможность понижения времени жизни T -состояний при одновременном уменьшении их заселенности, связанная с эффектом инициирования процессов S_1 — S_0 и T — S -конверсии обратимыми адиабатическими фотоприводами.

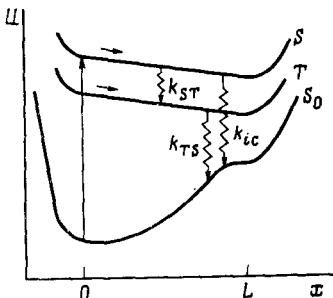


Рис. 5

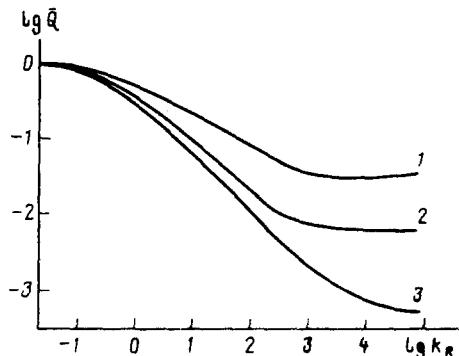


Рис. 6

Рис. 5. Схема термов молекулярной системы с обратимой фотохимической реакцией; горизонтальными стрелками показано движение системы по координате реакции [45]

Рис. 6. Зависимость величины \bar{Q} от k_R при $k_{rt}^0 = k_{TS}^0 = 1$; 1 — $A = 4$, 2 — $A = 6$, 3 — $A = 8$ [45]

Рассмотрим поведение системы с потенциальными поверхностями, обеспечивающими протекание в S - и T -состояниях обратимой фотоприводии (рис. 5). В пренебрежении диффузионным движением заселенность S_1 -состояния $W_s(x, t)$ дается уравнением, которое аналогично (3) при $D = 0$:

$$\frac{\partial W_s}{\partial t} = -v \frac{\partial W_s}{\partial x} - [k_r^S + k_{ST} + k_{ic}(x)] W_s, \quad (5)$$

Будем считать, что величины k_r^S и k_{ST} не зависят от x , $k_{ic}(x)$ экспоненциально возрастает с ростом x и начальное условие имеет вид $W_s(x, 0) = \delta(x)$. Используя приведенные выше результаты, для квантового выхода T -состояния можно записать:

$$Q_T = k_{ST} I_1 + Q_R^S k_{ST} [k_r^S + k_{ST} + k_{ic}(L)]^{-1}, \quad (6)$$

где Q_R^S — квантовый выход фотопродукта в S_1 -состоянии, равный $1 - (k_r^S + k_{ST}) I_1 - I_2$, а I_1 и I_2 определяются теми же выражениями, что и Q_r и Q_{ic} соответственно в (4), с переопределенным значением b : $b = (k_{ST} + k_r^S) Z^{-1}$.

В таблице приведены значения квантового выхода триплетного состояния при различных значениях параметров A и k_R . Из этих данных видно, что выход T -состояния резко уменьшается с ростом значения k_R и стремится к предельному значению $k_{ST} [k_{ST} + k_r^S + k_{ic}(L)]^{-1}$ при $k_R \rightarrow \infty$,

которое равно выходу триплетов в фотопродукте. Уменьшение Q_T тем заметнее, чем больше параметр A , т. е. чем больше разность энергии S_1-S_0 -перехода в точках $x=0$ и $x=L$.

Остановимся теперь на влиянии эффекта инициирования процессов $T-S$ -конверсии на вероятность вторичных реакций. Заселенность нижнего T -состояния дается уравнением:

$$\frac{\partial W_T}{\partial t} = -v \frac{\partial W_T}{\partial x} - [k_r^T + k + k_{TS}(x)] W_T, \quad (7)$$

где k — скорость вторичной реакции (например, скорость $T-T$ -поглощения или переноса энергии на реакционноспособные молекулы (в частности, O_2)). При начальном условии $W_T(x, 0) = \delta(x)$, экспоненциальной зависимости k_{TS} от $x: K_{TS}^0 \exp(AxL^{-1})$ и при $k \ll k_r^T + k_{TS}^0$ для отношения выхода вторичной реакции к его значению при $A=0$ можно найти:

$$\bar{Q} = (k_r^T + k_{TS}^0) I_1 + \frac{k_r^T + k_{TS}^0}{k_r^T + k_{TS}^0 e^A} Q_R^T \quad (8)$$

Значения квантового выхода фотопродукта в T -состоянии Q_R^T и I_1 , вычисляются по формулам подобным приведенным выше. Зависимость \bar{Q} от скорости адиабатической фотопреакции представлена на рис. 6. Видно, что при реалистичных значениях параметра $A=4 \div 8$ ($\Delta E=1 \div 2$ эВ) величина $\bar{Q} < 10^{-1}$, если k_r превышает сумму $k_r^T + k_{TS}^0$. Существенное уменьшение \bar{Q} наблюдается даже в том случае, когда Q_R^T очень мало. Значение \bar{Q} уменьшается еще в большей степени при учете эффекта инициирования процесса внутренней S_1-S_0 -конверсии как за счет уменьшения выхода T -состояния, так и вследствие того, что исходной точкой движения системы на терме T -состояния может быть точка с координатой $x > 0$, в которой величина k_{TS} больше, чем k_{TS}^0 . Инициирование процессов S_1-S_0 -конверсии подавляет (маловероятные, но возможные) двухквантовые реакции из S -состояний.

Аналогичные результаты получаются и для более сложных моделей потенциальных поверхностей, в частности, для реакции *цис*—*транс*-изомеризации, когда максимальное значение $k_{ic}(x)$ и $k_{TS}(x)$ соответствует не продукту реакции, а промежуточной области, и движение по терму возбужденного состояния имеет диффузионный характер.

Таким образом, в случае наиболее эффективных светостабилизаторов заселенность T -состояний и (или) время их жизни должны быть минимально возможными. Достаточным может оказаться выполнение и одного из названных условий. Сформулированные условия дополняют общизвестные требования [1, 2], предъявляемые к светостабилизаторам. В случае использования молекул с квантовым выходом флуоресценции, равным (или близким к) единице реализуется первое условие, для молекул с тяжелыми атомами — второе, а для молекул, процессы S_1-S_0 - и $T-S_0$ -конверсии которых инициируются обратимыми фотохимическими реакциями, могут быть выполнены оба условия. Ясно, что наиболее характерным признаком систем последнего типа является отсутствие у них заметного выхода люминесценции.

Подчеркнем, что важным является не само по себе протекание адиабатической фотопреакции, а инициирование ею процессов конверсии. В связи с этим наличие у молекулярной системы люминесценции с большим стоксовым сдвигом, который может быть (но не всегда; см., например [51]) следствием адиабатической фотохимической реакции, не является достаточным условием для использования такой системы в качестве эффективного светостабилизатора.

Названные выше требования и пути их реализации имеют силу и для собственно фотостабильных полимеров, так как включение в цепь полимера фрагментов с перечисленными фотофизическими свойствами повышает его светостабильность.

Далее на основе изложенных представлений будут рассмотрены экспериментальные данные по светостабилизирующей эффективности молекулярных систем.

V. ОСНОВНЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ МОЛЕКУЛ СВЕТОСТАБИЛИЗАТОРОВ

В этом разделе на наиболее типичных примерах систем, обладающих светостабилизирующими свойствами, мы продемонстрируем соответствие изложенных выше представлений имеющимся экспериментальным данным. Систематизация этих данных основывается на фотофизических особенностях молекул светостабилизаторов и, в частности, на типе адабатической фотопреакции, приводящей к ускорению безызлучательной конверсии.

1. Системы с внутримолекулярной водородной связью (BBC)

До последнего времени этот тип светостабилизаторов находит наибольшее практическое применение в термопластах, термоэластопластах и реактопластах [52] и производится в больших объемах рядом предприятий в СССР и за рубежом [53—55]. Интересно проследить, как со временем развивались представления о механизме действия светостабилизаторов с BBC.

Для ароматических производных с BBC характерна высокая поглощающая способность УФ-света в области 300—400 нм. В первых публикациях, посвященных изучению таких стабилизаторов (производные бензофенона, бензтриазола, салициловой кислоты), их стабилизирующий эффект связывался [56] со способностью поглощать УФ-свет (экранирующее действие). С середины 40-х до начала 60-х годов это было единственным объяснением светостабилизирующей способности таких веществ. Однако уже тогда было замечено, что предложенный механизм не в состоянии полностью объяснить наблюдаемый защитный эффект. Так, например, снижение молярного коэффициента экстинкции (ϵ) производных фенилсалицилата приводит к росту светозащитного эффекта [57]. Было непонятно также, почему некоторые подобные по структуре вещества, имеющие BBC и обладающие высоким ϵ (например, 2-гидроксифенил-1,2,4-триазол), не проявляют светостабилизирующего эффекта [58].

Позднее, в ряде работ [59—62], высказано мнение, что УФ-абсорбера, наряду с поглощением УФ-света, могут тушить возбужденные полимерные центры или примеси, всегда имеющиеся в реальных промышленных полимерах. Поглощение света в области 280—400 нм в таких полимерах, как полиолефины (ПО), поливинилхлорид (ПВХ), полистирол (ПС), связано с наличием в них продуктов окисления, примесей металлов переменной валентности (например, остатков катализаторов), поликлинических углеводородов, адсорбируемых из атмосферы [63, 64]. Кроме того, в присутствии кислорода в полимерах (полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП) и др.) образуются комплексы, спектр поглощения которых смешен в длинноволновую область по сравнению со спектром молекул полимера из-за появления полосы переноса заряда [65—67]. Молекула кислорода является эффективным тушителем возбужденных состояний [58], однако светостабилизирующего эффекта в полимерах она не только не проявляет, а наоборот, ускоряет фоторазрушение многих полимерных материалов [68].

В 1966—1968 гг. Пивоваровым и Луковниковым с соавт. [7—10] и позднее Джорджем [69, 70] был опубликован ряд работ, существенно изменивших представления о механизме действия УФ-абсорбера с BBC. На примере ПП убедительно показано, что такие типичные УФ-абсорбера, как пара-трет-бутилфенилсалицилат, 2-(2-гидрокси-5-метилфенил)бензтриазол и 2-гидрокси-4-октилоксифенон, эффективно тушат люминесценцию полимера с переносом энергии на стабилизатор. Причем в зависимости от условий облучения полимера, величины по-

перечного сечения образцов, времени экспозиции и вида стабилизатора вклады эффектов экранирования и тушения могут изменяться и преобладающим может стать тушение [8]. Кроме того, при продолжительной экспозиции образцов полимера существенное значение может иметь тушение продуктов фотоокисления — карбонильных групп [70].

В этих работах были сформулированы названные выше правила, согласно которым стабилизатор должен максимально поглощать световую энергию в области поглощения полимера и в области его люминесценции [9]. В люминесцирующих в исходном состоянии (до облучения) полимерах наибольшую эффективность защиты могут обеспечить смеси стабилизаторов, один из которых обеспечивает защиту молекул полимера, а второй должен дезактивировать продукты окислительной деструкции [70, 71]. Справедливость этих выводов подтверждена в последующих работах [72—74].

До недавнего времени в литературе не было единой точки зрения на роль ВВС в возникновении светостабилизирующего эффекта. Авторы [75—77] связали стабилизирующие свойства УФ-абсорберов с наличием в их структуре квазиароматического цикла с прочной водородной связью в основном состоянии молекулы. Однако оценка эффективности этих соединений по прочности ВВС [78, 79] отражает лишь экранирующую способность стабилизатора (с ростом энергии ВВС возрастает интенсивность полосы поглощения в области 310—370 нм) и не свидетельствует о практической возможности применения соединения в качестве светостабилизатора. Если же во внимание принять то, что энергия ВВС при переходе молекулы в возбужденное состояние изменяется и связь нередко разрушается [80], то возможность корреляции между прочностью ВВС и стабилизирующей эффективностью выглядит проблематичной.

Необходимо отметить еще один подход к объяснению механизма дезактивации энергии УФ-абсорберами с ВВС. Авторы работ [81, 82] полагают, что наиболее эффективными стабилизаторами должны быть ароматические соединения с ВВС, флуоресцирующие с аномально большим стоксовым сдвигом (производные 2-гидроксифенилбензтриазола и 2-гидроксифенилбензоксазола), однако при этом не приводят экспериментальных данных, подтверждающих высокую эффективность этих соединений. Из литературных же данных известно [58], что 2-гидроксифенилбензоксазол не эффективен в качестве светостабилизатора. Кроме того, в сильно разбавленных растворах углеводородов 2-гидроксипроизводные бензтриазола обнаруживают слабую флуоресценцию с нормальным стоксовым сдвигом [83] с $v_{max} = 25\ 000\ \text{см}^{-1}$, а наблюдавшееся в [82] свечение этого соединения принадлежит кристаллической фазе ($v_{max} = 15\ 000\ \text{см}^{-1}$). Свечение кристаллической фазы при $v_{max} = 22\ 000\ \text{см}^{-1}$, ошибочно отнесенное к флуоресценции с аномально большим стоксовым сдвигом, наблюдали авторы [84] для 2-гидроксифенилбензоксазола, кристаллы которого флуоресцируют с $v_{max} = 21\ 500\ \text{см}^{-1}$ [85].

Существенный шаг в понимании обсуждаемого вопроса был сделан в работах [83, 86—89], выполненных в 1979—1986 гг. с применением спектрально-люминесцентных методов. Авторами были проанализированы результаты исследования светостабилизирующей эффективности соединений с ВВС на основе современных представлений о природе процессов безызлучательной конверсии в многоатомных молекулах, в частности, с учетом эффектов инициирования этих процессов адиабатическими фотопреакциями [89, 90]. Сделан вывод о том, что высокую светостабилизирующую эффективность имеют молекулы с ВВС, для которых время жизни и заселенность триплетных состояний малы, вследствие инициирования процессов $S_1 - S_0$ - и $T - S$ -конверсии обратимыми реакциями внутримолекулярного переноса протона. Этот эффект приводит к подавлению вторичных реакций T -состояний и обеспечивает высокую светостабилизирующую эффективность таких систем.

В заключение этого раздела отметим, что за последние 10 лет в литературе не появилось сведений о новых типах светостабилизаторов с

BBC. До сих пор патентуются и рекомендуются к применению производные бензтриазола [91—96] и бензофенона [97—101], модифицированные различными заместителями, с целью уменьшения миграции из полимера и улучшения токсикологических свойств. Довольно полный обзор по методам синтеза и применению различных производных 2-гидроксифенилбензтриазола опубликован авторами [102].

2. Молекулы, в которых возможны реакции *цис*—*транс*-изомеризации

Фотореакция *цис*—*транс*-изомеризации возможна в молекулах азо-соединений, азометинах, стильтенах, халконах и др. Вращение фрагментов молекулы в электронно-возбужденном состоянии происходит вокруг связей $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{C}-$, $-\text{C}=\text{C}-$. Реакция может протекать как в жидкой фазе, так и в твердых полимерных матрицах [103]. Данные о механизме реакции *цис*—*транс*-изомеризации можно найти в [104—107].

Характерной чертой большинства арилазосоединений является отсутствие люминесценции в жидких и твердых растворах и в полимерных матрицах (алкиламино- и диалкиламиноазобензолы слабо люминесцируют в твердых матрицах при 77 К [108]). Высокоинтенсивная флуоресценция наблюдается только у орто-гидроксиарилазосоединений, склонных к азогидразонной тautомерии. Флуоресценцию относят к гидразо-форме [109], неспособной к *цис*—*транс*-изомеризации.

Среди азосоединений имеются красители практически всех цветов от желтого до черного. В зависимости от природы заместителей в ароматическом ядре светостойкость и фотохимическая активность азосоединений могут существенным образом меняться — от сенсибилизации фотохимических реакций до высокого эффекта светостабилизации. Экспериментально отмечено, что, как правило, флуоресцирующие азокрасители являются сенсибилизаторами фотодеструкции полимерного материала [1]. У большинства же светостойких красителей, которые способны повышать светостойкость полимера (полиамидные ткани), люминесценция отсутствует или наблюдается с очень низким квантовым выходом [110, 111]. Результаты исследований использования арилазосоединений в качестве светостабилизаторов блок-сополимеров изопрена со стиролом (ИСТ-30) приведены в работах [112—114]. Показано, что ряд азосоединений, особенно с амино- или гидроксигруппой в пара- положении фенильного ядра, а также нитро- или фенилазогруппой в 4-положении по отношению к азогруппе, являются более эффективными светостабилизаторами полидиенов, чем используемый в промышленности светостабилизатор Тинувин П. Соединения же, содержащие гидроксигруппу в орто-положении к азогруппе, малоэффективны в качестве светостабилизаторов. Причина слабой эффективности орто- и высокой эффективности пара-замещенных заключается в том, что в ряду производных азобензола пара-производные не люминесцируют вследствие эффективной безызлучательной дезактивации, инициированной реакцией *цис*—*транс*-изомеризации, а орто-гидроксипроизводные обладают люминесценцией с высоким квантовым выходом [115], и, следовательно, имеют относительно большие времена жизни возбужденных состояний.

Хотя широкое практическое применение арилазосоединений в качестве светостабилизаторов полимерных материалов ограничено из-за их собственной окраски (т. е. они непригодны для получения белых или бесцветных изделий из полимеров), они рекомендуются для применения в ПО и ПВХ [116, 117], в окрашенных в светлые тона вулканизованных бутилкаучуках [118], в линейных полиэфирах [119], в блок-сополимерах стирола и каучука [120]. Они проявляют высокий стабилизирующий эффект в полиамидах [121].

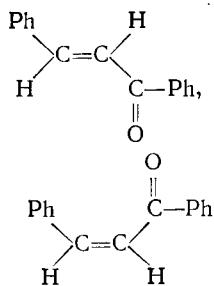
Уже много лет известны в качестве светостабилизаторов различных типов полимеров соединения с $\text{C}=\text{N}$ -связями: беназин [122], фурфуролазин [123], салицилазин [124], тетразин [125]. Нежесткие, способные к *цис*—*транс*-изомеризации молекулы этих соединений имеют высокую

вероятность процессов дезактивации. Так, беназин (дibenзальазин) $\text{Ph}-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-\text{Ph}$ не обнаруживает люминесценции ни в кристаллах, ни в растворах (при комнатной температуре и при 77 К) [85]. Аналогичным образом ведет себя бензальнилин и многие подобные ему изометины, имеющие различные заместители в фенильных ядрах. Эффективная безызлучательная конверсия в этих системах связана с изменением пространственной структуры в возбужденном состоянии [126, 127]. Люминесцирующими становятся молекулы с жесткой структурой, когда $\text{C}=\text{N}$ -группа включена в цикл (например, фенилбензимидазол), или имеющие циклы с ВВС (салицилальанилины, *o*-тозиламинобензальдегиды) [128—130]. В этом случае невозможна или сильно затруднена реакция *цис*—*транс*-изомеризации и ухудшаются светостабилизирующие свойства молекул.

Типичными представителями систем, в которых протекает *цис*—*транс*-изомеризация, являются диарилэтилены (стильбены). Имеется обширная литература по исследованию спектрально-люминесцентных свойств этих соединений и механизма реакции изомеризации [85, 131—138]. Как правило, флуоресценцией обладают молекулы, находящиеся в *транс*-форме, *цис*-изомеры практически не флуоресцируют. По-видимому, различие в поведении *цис*- и *транс*-форм ограничивает применимость стильтенов в качестве стабилизаторов.

Цис—*транс*-изомеризации подвержены также молекулы индигоидных и тиоиндигоидных красителей, имеющих центральную $\text{C}=\text{C}$ -связь. Этим соединениям свойственна высокая светостойкость и способность повышать устойчивость к светостарению окрашиваемых материалов [139, 140]. Показано [141], что флуоресценцией обладают только *транс*-изомеры, а *цис*-изомеры не флуоресцируют и не фосфоресцируют. Спектрально-люминесцентные свойства индигоидных соединений обобщены в [115, 142].

Реакция *цис*—*транс*-изомеризации характерна и для α,β -ненасыщенных кетонов с ароматическими ядрами (халконы). Изомерия этих соединений обусловлена взаимным расположением заместителей относительно $\text{C}=\text{C}$ -связи виниленовой группы:



Эти соединения не имеют люминесценции, как и другие соединения с нежесткой структурой [142], поскольку процессы конверсии в них ускорены процессами *цис*—*транс*-изомеризации. Они рекомендованы в качестве эффективных светостабилизаторов [143, 144].

Таким образом, многие системы, в которых процессы конверсии инициированы реакцией *цис*—*транс*-изомеризации, являются хорошими светостабилизаторами.

3. Системы, в которых возможно образование эксимеров и эксиплексов

Ускорение процессов безызлучательной конверсии, как говорилось в гл. IV, возможно при образовании эксимеров и эксиплексов. Некоторые данные о свойствах этих систем можно найти в [31, 145, 146]. Кроме межмолекулярных эксимеров и эксиплексов принято говорить и о внутримолекулярных. Образование последних связывается с такой перестройкой структуры молекулы в возбужденном состоянии, когда различ-

ные фрагменты ее существенно изменяют свое пространственное расположение и расстояние между ними уменьшается. Примеры образования внутримолекулярных эксимеров имеются в работах [147—149].

Среди систем, которые используются в качестве светостабилизаторов и в которых возможно образование эксимеров (эксиплексов), следует отметить производные акриловой кислоты [150—152], бензилиденмалонаты [56], фенилбензоаты и амиды карбоновых кислот [153], ароматические производные фосфорной кислоты [154]. Механизм светозащитного действия этих соединений не был понятен до тех пор, пока не было обращено внимание на связь стабилизирующих свойств молекул с процессами инициирования безызлучательной конверсии обратимыми фото реакциями [45].

Детальный анализ этого механизма конверсии для ароматических производных фосфорной кислоты был выполнен в работе [155] на основе квантовохимических расчетов методом ППДП/2 [156]. Были исследованы соединения структуры $\text{Ph}-\text{X}-\text{PO}-\text{X}-\text{Ph}$, где $\text{X}=\text{Y}=\text{O}$; $\text{X}=\text{Y}=\text{NH}$; $\text{X}=\text{O}$, $\text{Y}=\text{NH}$.



Установлено, что в равновесной конфигурации возбужденного S_1 -состояния эти молекулы имеют сэндвичеву структуру с почти параллельным расположением фенильных колец, подобно эксимерам бензола [157] и полистирола [158]. Это влечет за собой уменьшение разности энергий S_1 и S_0 -состояний, ускорение процесса внутренней конверсии и уменьшение заселенности T -состояний. Кроме того, неплоскостное строение таких систем и наличие центрального тяжелого атома Р обеспечивает высокую скорость процессов $T-S$ -конверсии. В соответствии с этим ароматические производные фосфорной кислоты не обнаруживают люминесценции в растворах ни при комнатной температуре, ни при 77 К и имеют ярко выраженные светостабилизирующие свойства [154].

Аналогичный механизм конверсии реализуется в других известных светостабилизаторах, не содержащих в своей структуре ВВС (оксанилиды, бензамиды, бензоаты, эфиры акриловой кислоты). Процесс пространственной перестройки их в возбужденном состоянии протекает достаточно быстро (за время $\leq 10^{-11}$ с [159]) для того, чтобы обеспечить условия для инициирования процессов конверсии.

Уже в течение продолжительного времени большое внимание необычностью своего поведения в полимерах привлекают фенилбензоаты [2]. Традиционно стабилизирующая способность этих систем связывалась с фотоперегруппировкой Фриса [160], в результате которой образуются 2-гидроксибензофеноны, защищающие полимер как молекулы с ВВС. Однако такое объяснение оказалось упрощенным, поскольку фенилбензоаты, как было показано в [57] и подтверждено в [161], сами по себе являются светостабилизаторами. Еще более непосредственное доказательство этого положения было получено в [162], где показано, что Cl-замещенные фенилбензоаты, в которых невозможна перегруппировка Фриса, обладают более высоким светозащитным эффектом, чем соединения, в которых она возможна [125]. Механизм конверсии в фенилбензоатах рассмотрен в [163], где показано, что отсутствие люминесценции и высокая светостабилизирующая эффективность этих соединений связаны с инициированием процессов конверсии вследствие конформационной перестройки типа образования внутримолекулярного эксимера.

Ароматические производные акриловой кислоты, исследованные спектрально-люминесцентными методами в [164], также имеют очень малый выход люминесценции, вследствие инициированных процессов конверсии. Поскольку они, кроме того, не подвержены необратимым фотопревращениям [165], их светостабилизирующая эффективность высока.

Близкими свойствами обладают диарилоксамииды [166—171] общей формулы $\text{R}^1-\text{Ph}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CO}-\text{NH}-\text{Ph}-\text{R}^2$, проявляющие высокую

стабилизирующую эффективность в полимерсодержащих покрытиях, в лаках и поликарбонатах. По-видимому, обсуждаемый механизм конверсии реализуется и в рекомендованных для использования производных бензойной и бензоакриловой кислот [170—174] и бензоилметана [175—177] (стабилизаторы бутадиенового каучука и косметических препаратов).

В литературе имеется достаточно много данных о тушении возбужденных состояний полимеров электронодонорными комплексообразователями. Так, хорошо известно, что при образовании комплексов аминов с карбонильными группами полимерных молекул происходит инициирование процессов конверсии и тушение возбужденных состояний в эксиплексах [145]. Аналогично ведут себя и другие соединения, имеющие относительно малый потенциал ионизации [145].

Важное место в проблеме светостабилизации полимеров занимает вопрос о дезактивации молекул синглетного кислорода. Они возникают в результате переноса энергии от различных молекул сенсибилизаторов (ароматические углеводороды, красители, пигменты, карбонильные соединения) [1, 2, 104, 178] и участвуют в реакциях образования гидроперекисей, окисления C=C-связей, присоединения к диеновым системам и др. [179—182]. Для подавления процессов фотоокисления полимеров используются третичные амины, замещенные фенолы, хелатные комплексы, β -каротин [179—182]. Тушение синглетного кислорода при этом протекает в эксиплексах, а в случае β -каротина сопровождается еще и реакцией *цис*—*транс*-изомеризации.

Таким образом, многие системы, в которых возможно образование межмолекулярных или внутримолекулярных эксиплексов, инициирующие процессы конверсии, обладают хорошими светостабилизирующими свойствами.

4. Соединения, содержащие атом металла

Молекулярная система с тяжелым атомом, как отмечалось в гл. II, имеет обычно малое время жизни T -состояния и поэтому может быть эффективным светостабилизатором. Примером такого типа систем являются металлоорганические соединения (например, ферроцены) и хелаты металлов [1, 2]. Эти соединения могут быть как абсорберами УФ-излучения, так и тушителями возбужденных состояний полимера или примесных молекул. Кратко остановимся на этом вопросе.

По-видимому, первые экспериментальные указания на возможность переноса энергии от полимера на молекулы фенилферроцена и орто-гидроксибензоилферроцена, использовавшихся для светостабилизации меламиналкидных покрытий, были получены в работе [184]. Производные ферроцена защищают от светового воздействия и другие полимеры [1].

Хелаты ионов тяжелых металлов (Ni, Cr, Eu и др.) с тио-бис-фенолами тушат триплетное состояние карбонильной группы [185] и других хромофоров [1]. Уже поэтому они обладают светостабилизирующими свойствами. Известно, однако, что не любые хелаты металлов являются тушителями возбужденных состояний карбонильных групп [2]. Так, тиофенолят никеля не тушит T -состояния кетонов, но тем не менее проявляет светостабилизирующие свойства, что связывается с участием этого хелата в процессах тушения молекулы синглетного кислорода [186—187]. По эффективности тушения синглетного кислорода в зависимости от природы металла хелаты располагаются в ряд: $Mn^{2+} \simeq Cu^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} \simeq Fe^{3+}$. Тушение синглетного кислорода, как уже отмечалось выше, может протекать при образовании комплексов. В случае хелатов металлов важное значение для этого механизма тушения имеет величина спин-орбитального взаимодействия, которая определяется зарядом ядра металла. Этот вопрос теоретически еще не рассмотрен.

Если процесс тушения возбужденных состояний в полимерах связан с переносом энергии на молекулу светостабилизатора, он описывается теми же закономерностями, что и в других молекулярных системах [14]: перенос энергии происходит только в том случае, когда энергия

нижнего возбужденного состояния акцептора меньше, чем энергия донора; триплет-триплетный перенос происходит по обменно-резонансному, а синглет-синглетный — по индуктивно-резонансному механизмам; эффективность переноса возрастает с ростом интеграла перекрывания спектров излучения донора и поглощения акцептора. Это позволяет, зная фотофизические свойства молекулы светостабилизатора, делать заключения о механизме его действия и описать зависимость констант переноса от вида молекулы светостабилизатора и типа полимера [188, 189].

Необходимо отметить, что светостабилизирующий эффект хелатов металлов не сводится к физическому механизму их воздействия, поскольку они выступают и как активаторы безрадикального распада гидропероксидов, причем их эффективность зависит и от вида лиганда [190—192]. Детальное исследование механизма действия и эффективности наиболее широко применяемых для стабилизации полидиенов комплексных соединений выполнено в работах [193]. Близкие результаты получены в [194].

В последние годы предложены новые стабилизаторы-хелаты металлов для бутадиенового каучука, ПС, ПО [195—198]. Как правило, их действие не сводится к одному механизму, а включает процессы экранирования, тушения возбужденных состояний и химического ингибиравания фотопревращений.

VI. СИНЕРГИЧЕСКИЕ СМЕСИ СВЕТОСТАБИЛИЗАТОРОВ

В реальных условиях промышленной переработки и эксплуатации изделий из полимерных материалов на полимер воздействуют разные факторы старения (тепло, свет, окислители, механические нагрузки и др.), причем доминировать могут различные из них. Поэтому на практике для придания изделиям из полимеров повышенного срока службы чаще всего используются не индивидуальные стабилизаторы, а их смеси, которые часто проявляют синергический эффект. Такие синергические смеси могут быть образованы между УФ-абсорберами и тушителями, антиоксидантами (в том числе и ПЗА) и УФ-абсорберами, тушителями и антиоксидантами различных типов и др. Иногда применяются и тройные смеси стабилизаторов.

Так, смесь светостабилизатора 2-гидрокси-4-октилоксибензофенона и ПЗА (Тинувина 770) в соотношении 9 : 1 придает пленкам ПП светостойкость существенно большую, чем при использовании каждого стабилизатора в отдельности [199]. Авторы [200] показали, что использование ПЗА в смеси со стабилизаторами физического механизма действия позволяет повысить светостойкость изделий из ПП и ПЭ высокого и низкого давления в 6—8 раз. Сообщается, что с использованием такого типа смесей в ВНР разработана пленка сельскохозяйственного назначения со сроком службы 3—4 года. В работах [201, 202] синергический эффект обнаружен при использовании смеси Тинувина 770 со светостабилизатором Циосорбом 531 (2-гидроксибензофеноном).

Причины синергизма между ПЗА и светостабилизаторами исследовались в работах [203—205]. В этих работах впервые было показано, что синергический эффект зависит от величины поперечного сечения изделия из полимера: существенный эффект наблюдается в изделиях с поперечным сечением более 1 мм. Для объяснения этого факта предложен диффузионный механизм синергизма. Диффузия молекул светостабилизатора и ПЗА из глубины полимера и его поверхности обеспечивает защиту фотоокисляющегося поверхностного слоя (эффект «депо»).

Близкие идеи высказаны в работе [206], где исследовалась светостабилизации ПП, ПС, ПЭ высокого давления, АВС-смол с использованием синергических смесей ПЗА и УФ-абсорберов. В соответствии с этими представлениями в случае тонкопрофильных изделий эффект синергизма либо мал, либо вообще отсутствует. Такой факт, по-видимому, наблюдался в работе [207], где смеси Тинувина 770 со светостабилиза-

тором Цискорбом 531, Тинувином 327 и хелатами никеля UV-1084, Негопексом Б и Иргастабом 2002 не дали синергического эффекта при использовании пленок толщиной до 200 мкм.

Интересные результаты по стабилизации полиуретановых систем получили авторы [208]. Ими исследовалась защита против фотоокисильного старения этих систем с использованием ПЗА, светостабилизаторов и фенольных антиоксидантов, а также их смесей. Установлено, что в случае полимеров, содержащих ароматические фрагменты, наиболее эффективным является использование синергических смесей этих трех типов стабилизаторов.

Наиболее полное обобщение и теоретическое осмысление многочисленных экспериментальных данных по синергизму между различными типами стабилизаторов и вспомогательных веществ сделано авторами [209]. Здесь рассмотрена природа синергического эффекта при фотостабилизации полимеров, в основу эффекта положены следующие механизмы: 1) диффузионный перенос антиоксиданта в зону фотопреакции, создаваемую УФ-абсорбера; 2) защита светостабилизатора антиоксидантом; 3) действие основного стабилизатора при эксплуатации, а дополнительного — при переработке полимера; 4) усиление эффективности УФ-абсорбера в присутствии антиоксиданта вследствие изменения механизма обрыва цепи; 5) защита полимера вспомогательными добавками во время активации основного стабилизатора на начальной стадии старения; 6) действие одного стабилизатора как акцептора радикалов, а другого — как соединения, разлагающего гидропероксины; 7) тушение возбужденных состояний антиоксиданта светостабилизатором; 8) применение специальных добавок для улучшения распределения стабилизаторов в полимере; 9) образование эффективных стабилизаторов при превращении стабилизирующих добавок; 10) регенерация эффективного стабилизатора. Авторами оценены максимальные эффекты синергизма по этим механизмам и оптимальные соотношения компонентов. Проанализированы вероятные изменения эффектов при изменении толщины образцов полимера, интенсивности света и температуры. Экспериментально исследовались механизмы 1—5 и 7—9.

Синергические смеси, содержащие светостабилизаторы, предложены в последнее время для стабилизации ПЭ [210—211], автомобильных эмалей [212], эмалей для полиуретановых покрытий [213] и других полимерных систем [214—218].

Важно подчеркнуть, что все используемые в синергических смесях светостабилизаторы представляют собой системы, в которых T -состоиния либо не заселяются, либо имеют малое время жизни.

* * *

Таким образом, анализ теоретических и экспериментальных данных позволяет сформулировать дополнительные к хорошо известным требованиям, которым должны удовлетворять фотофизические свойства молекулярных систем с высокой светостабилизирующей эффективностью. Возможности поиска новых типов светостабилизаторов далеко не исчерпаны, поскольку лишь небольшое число систем с ограниченным набором простейших обратимых адиабатических фотопреакций, инициирующих процессы безызлучательной конверсии, использовалось до настоящего времени. Изложенные представления в значительной степени определяют пути таких поисков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рэнди Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. 675 с.
2. Шляпинтох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979. 344 с.
3. Shlyapintoch V. Ya., Ivanov V. B. //Develop. Polym. Stab. 1982. V. 5. P. 41.

4. Попова З. Г., Панкова Т. А., Колоницин В. П., Ефимов А. А.//Новые направления в области синтеза и применения пространственно-затрудненных аминов. Обзорная информация: М.: НИЙТЭХИМ, 1984. (Химикаты для полимерных материалов).
5. Merkel P. B., Kearns D. R.//J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 7244.
6. Ogryzlo E. A., Tang G. W.//Ibid. 1970. V. 97. P. 5034.
7. Пивоваров А. П., Ершов Ю. А., Луковников А. Ф.//Пласт. массы. 1966. № 10. С. 7.
8. Пивоваров А. П., Луковников А. Ф.//Высокомолек. соединения. 1967. Т. 9А. С. 9727.
9. Пивоваров А. П., Луковников А. Ф.//Химия высоких энергий. 1968. Т. 2. С. 220.
10. Пивоваров А. П., Пивоварова Т. С., Луковников А. Ф.//Высокомолек. соединения. 1973. Т. 15А. С. 661.
11. George G. A.//J. Appl. Polym. Sci. 1974. V. 18. P. 117.
12. George G. A.//Ibid. 1974. V. 18. P. 419.
13. Jortner J., Rice S. A., Hochstrasser R. M.//Adv. Photochem. 1969. V. 7. P. 149.
14. Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А.//Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977. 311 с.
15. Плотников В. Г.//Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 328.
16. Мак-Глинн С. Р., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972. 448 с.
17. Нурмухаметов Р. Н., Плотников В. Г., Шигорин Д. Н.//Журн. физ. химии. 1986. Т. 40. С. 1154.
18. Sidman J. W.//J. Chem. Phys. 1958. V. 29. P. 644.
19. Clementy E.//J. Mol. Spectr. 1961. V. 6. P. 497.
20. El-Sayed M. A.//J. Chem. Phys. 1963. V. 38. P. 2834.
21. Плотников В. Г.//Оптика и спектроскопия. 1967. Т. 22. С. 735.
22. Plotnikov V. G.//Int. J. Quant. Chem. 1979. V. S15. P. 527.
23. Kasha M.//Disc. Faraday Soc. 1950. V. 10. P. 14.
24. Ermolaev V. L., Sveshnikova E. B.//Acta Phys. Polon. 1968. V. 24. P. 771.
25. Плотников В. Г., Долгих Б. А.//Оптика и спектроскопия. 1977. Т. 43. С. 882.
26. Gillispie G. D., Lim E. C.//Chem. Phys. Lett. 1979. V. 63. P. 193.
27. Kobayashi T., Nagakura S.//Chem. Phys. 1979. V. 23. P. 153.
28. Robinson G. H., Frosch R. P.//J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 1962.
29. Овчинникова М. Я.//Теорет. и эксперим. химия. 1968. Т. 4. С. 575.
30. Avouris P., Gelbart W. M., El-Sayed M. A.//Chem. Rev. 1977. V. 77. P. 793.
31. Henry B. R., Siebrand W.//Organic Molecular Photophysics. V. 1/Ed. Birks J. B. N. Y.: Wiley, 1973. Ch. 4. P. 153.
32. Плотников В. Г., Долгих Б. А.//Оптика и спектроскопия. 1979. Т. 47. С. 231.
33. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. 511 с.
34. Плотников В. Г., Майер Г. В.//Оптика и спектроскопия. 1979. Т. 47. С. 113.
35. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
36. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных соединений. Л.: Наука, 1967. 616 с.
37. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г.//Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 350 с.
38. Syage J. A., Lambert W. R., Feklner P. M.//Chem. Phys. Lett. 1982. V. 88. P. 266.
39. Виноградов А. М., Кузьмин В. А., Альперович М. А. и др.//Химия высоких энергий. 1977. Т. 11. С. 143.
40. Демешкевич А. Б.//Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1988.
41. Плотников В. Г., Ращев С. С.//Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 52. С. 379.
42. Плотников В. Г., Ращев С. С., Смелов Г. В.//Там же. 1983. Т. 55. С. 255.
43. Тунцкий Н. Н. Диффузия и случайные процессы. Новосибирск: Наука, 1970. 116 с.
44. Плотников В. Г.//Оптика и спектроскопия. 1988. Т. 64. С. 784.
45. Плотников В. Г.//Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. С. 1382.
46. Багдасарьян Х. С. Двухквантовая фотохимия. М.: Наука, 1976. 128 с.
47. Плотников В. Г., Овчинников А. А.//Успехи химии. 1978. Т. 47. С. 444.
48. Нурмухаметов Р. Н., Плотников В. Г.//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1975. Т. 39. С. 2259.
49. Kellog R. E., Schwenker R. P.//J. Chem. Phys. 1964. V. 41. P. 2860.
50. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. М.: Мир, 1980. 421 с.
51. Франк-Каменецкий М. Д., Лукашин А. В.//Успехи физ. наук. 1975. Т. 116. С. 193.
52. Добавки к термопластам. Материалы ЕЭК ООН, июнь 1986, Женева.
53. Маския Л. Добавки для пластических масс. М.: Химия, 1978. 184 с.
54. Химические добавки к полимерам. Справочник. М.: Химия, 1981. 264 с.
55. Химикаты для полимерных материалов. Справочник. М.: Химия, 1984. 320 с.
56. Гордон Г. Я. Стабилизация синтетических полимеров. М.: Госхимиздат, 1963. 300 с.
57. Heller H. J.//Eur. Polym. J. Suppl. 1969. P. 105.
58. Heller H. J., Blattmann H. R.//Pure Appl. Chem. 1972. V. 30. P. 145.
59. Гольденберг В. И., Шляпинтох В. Я., Постников Л. М.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. С. 1483.
60. Матвеева Е. Н., Кириллова Э. И., Лейтман К. А. и др.//Пласт. массы. 1970. № 5. С. 60.
61. Шляпинтох В. Я.//Там же. 1976. № 2. С. 47.
62. Гольденберг В. И., Быстрицкая Е. В., Юстл В. И. и др.//Высокомолек. соединения. 1975. Т. 17А. С. 2779.

63. Шляпинтох В. Я.//Журн. всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1974. С. 433.

64. Сперанская Т. А., Тарутина Л. И. Оптические свойства полимеров. Л.: Химия, 1976. 136 с.

65. Tsuji K., Seiki T.//J. Polym. Sci. B. 1970. V. 8. P. 817.

66. Tsuji K., Seiki T.//Ibid. A-1. 1972. V. 10. P. 123.

67. Stenberg V. J., Sneeringer P. V., Niu C., Kulevsky N.//Photochem. and Photobiol. 1972. V. 16. P. 81.

68. Kaplan M. L., Kelleher P. G.//J. Polym. Sci. B. 1971. V. 9. P. 565.

69. George G. A.//J. Appl. Polym. Sci. 1974. V. 18. P. 117.

70. George G. A.//Ibid. 1974. V. 18. P. 419.

71. Нагамов Н. А., Сивохин В. С., Батрак Г. В. и др.//Высокомолек. соединения. 1986, Т. 28Б, С. 13.

72. Allen N. S.//Polym. Photochem. 1983. V. 3. P. 167.

73. Tüdös F., Balint G., Kelen T.//Dev. Polym. Stab. 1983. V. 6. P. 121.

74. Nagai M. K.//J. Sci. Ind. Res. 1985. V. 44. P. 244.

75. Chaudet J. H.//Soc. Petrol. Eng. Trans. 1961. V. 1. P. 51.

76. Волкотруб М. Н., Рубцова Т. А., Луковников А. Ф.//Пласт. массы. 1974. № 9. С. 76.

77. Волкотруб М. Н., Рубцова Т. А., Луковников А. Ф.//Высокомолек. соединения. Т. 18А. С. 553.

78. Иоганесян А. В.//Докл. АН СССР. 1965. Т. 164. С. 610.

79. Шигорин Д. Н.//Водородная связь/Под ред. Д. Н. Соколова и А. И. Чулановской. М.: Наука, 1964. С. 195.

80. Симонов А. П., Нурмухаметов Р. Н., Прохода А. Л.//Докл. АН СССР. 1976. Т. 230, С. 900.

81. Нурмухаметов Р. Н., Бетин О. И., Шигорин Д. Н.//Там же. 1977. Т. 234. С. 1128.

82. Бетин О. И. Дис. ... канд. хим. наук М.: НИИТЭХИМ, 1977. 215 с.

83. Сивохин В. С., Ефимов В. А.//Журн. прикл. спектроскопии. 1979. Т. 31. С. 813.

84. Бетин О. И., Нурмухаметов Р. Н., Шигорин Д. Н. и др.//Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. С. 126.

85. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. Органические люминофоры. М.: Химия, 1984. 336 с.

86. Болотин А. Б., Горбунов Б. Н., Ефимов А. А. и др.//Тез. докл. конф. «Добавки к полимерным материалам». Братислава, 1986. С. 141.

87. Сивохин В. С., Ефимов А. А., Горбунов Б. Н.//Журн. прикл. спектроскопии. 1980. Т. 32. С. 290.

88. Ефимов А. А., Сивохин В. С.//Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. С. 287.

89. Сивохин В. С., Ефимов А. А.//Химия высоких энергий. 1980. Т. 14. С. 139.

90. Ефимов А. А., Плотников В. Г.//Тез. докл. Всесоюз. научно-техн. конф. «Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов». Тамбов, 1986. С. 22.

91. Пат. 57-209948 Япония//РЖХим. 1984, 2Т1237П.

92. Пат. 27-18354 Япония//РЖХим. 1984, 2Т2156П.

93. Пат. 55-157577 Япония//РЖХим. 1982, 12Н157П.

94. Пат. 56-93999 Япония//РЖХим. 1984, 21Н237П.

95. Заявка 362703 ФРГ//С. А. 1987. V. 107, 115594.

96. Заявка 3617978 ФРГ//С. А. 1988. V. 108, 187871.

97. Заявка 6084377 Япония//С. А. 1985. V. 103, 161318.

98. Заявка 6084378 Япония//С. А. 1985. V. 103, 161319.

99. Заявка 3438190 ФРГ//Изобр. стран мира. 1986. Вып. 57. С. 68.

100. Заявка 62-138343 Япония//С. А. 1987. V. 107, 161407.

101. Leaver J. H.//J. Appl. Polym. Sci. 1987. V. 33. P. 2795.

102. Лефедова О. В., Ефимов А. А., Звягинцева Г. Б. и др.//Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. С. 3.

103. Быстрицкая Е. В. Дис. ... канд хим. наук М.: МГУ, 1978. 170 с.

104. Органические фотохромы/Под ред. А. В. Ельцова. Л.: Химия, 1982. 288 с.

105. Yamashita S., Ono H., Toyama O.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1962. V. 35. P. 1849.

106. Fischer E.//J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 796.

107. Griffiths J.//Chem. Soc. Rew. 1972. V. 1. P. 481.

108. Biele H., Rau H.//Chem. Phys. Lett. 1975. V. 31. P. 264.

109. Gabor G., Frei Y., Giegou D. et al.//Israel J. Chem. 1967. V. 5. P. 193.

110. Лысун Н. В.//Дис. ... канд. хим. наук М.: МТИ, 1985. 175 с.

111. Кричевский Г. Е. Фотохимические превращения красителей и светостабилизация окрашенных материалов. М.: Химия, 1986. 248 с.

112. Иванов В. Б., Ефремкин А. Ф., Аричич Л. В. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982, С. 2019.

113. Efremkin A. F., Ivanov V. B.//Polym. Photochem. 1984. V. 4. P. 179.

114. Ефремкин А. Ф.//Дис. ... канд. хим. наук. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1986. 183 с.

115. Нурмухаметов Р. Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: Химия, 1971. 216 с.

116. Пат. 595368 США//С. А. 1962. V. 58, 1216Д.

117. Пат. 924763 Великобритания//С. А. 1963. V. 58, 1807Д.

118. Rohan G. A.//Brit. Plast. 1959. V. 32. P. 219.

119. Simha R., Wall L. A.//J. Polym. Sci. 1951. V. 6. P. 39.

120. А. с. 966100 СССР//Б. И. 1982. № 38.

121. Лысун Н. В., Анисимов В. М., Анисимова О. М. и др.//Высокомолек. соединения. 1988. Т. 30А. С. 39.

122. Giesen M.//Fette, Seifen, Anstrichmittel. 1959. В. 61. S. 1245.

123. Franck J., Rabinowitsch E.//Trans. Faraday Soc. 1934. V. 30. P. 120.

124. Nowak P., Steinbacher E.//Kunststoffe. 1958. В. 48. S. 558.

125. Пат. 2761512 США//С. А. 1957. V. 51, 17945.

126. Княжанский М. И., Стрюков М. Б., Минкин В. И.//Оптика и спектроскопия. 1972. Т. 33. С. 879.

127. Княжанский М. И.//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1983. Т. 47. С. 1309.

128. Терской Я. А., Болотин Б. М., Брудзь В. Г. и др.//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1963. Т. 27. С. 754.

129. А. с. 384853 СССР//РЖХим. 1975, 15Н309.

130. Чернова Н. И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ВНИИХИмреактивов, 1974. 198 с.

131. Saltiel J., D'Agostino J., Megarity E. D. et al.//Org. Photochem. 1973. V. 3. P. 1.

132. Scheck Y. B., Kovalenko N. P., Alfimov M. V.//J. Luminescence. 1977. V. 15. P. 157.

133. Разумов В. Ф., Алфимов М. В., Шевченко Г. А. и др.//Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. С. 885.

134. Алфимов М. В., Разумов В. Ф./Там же. 1978. Т. 241. С. 599.

135. Альдер Л., Козьменко М. В., Садовский Н. А. и др.//Оптика и спектроскопия. 1979. Т. 46. С. 76.

136. Paerschke H., Susse K. E., Weisch D. G.//Ann. Phys. (DDR). 1979. В. 36. S. 81.

137. Mallory F. B.//J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 4361.

138. Шорыгин П. П., Иванова Т. М.//Докл. АН СССР. 1958. Т. 121. С. 70.

139. Wyman G., Zarnegar B.//J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 1204.

140. Kobashi T., Rentzepis P.//J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 886.

141. Wyman G.//Chem. Commun. 1971. Р. 1332.

142. Нурмухаметов Р. Н., Шигорин Д. Н., Козлов Ю. И.//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1963. Т. 27. С. 686.

143. Заявка 62-158206 Япония//РЖХим. 1988. 17Р591.

144. Заявка 63-166848 Япония//С. А. В. 110, 7854.

145. Гилет Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. М.: Мир, 1988. 435 с.

146. Birks J. B. Photophysics of Aromatic Molecules. L.: Wiley Intersci., 1970. 656 p.

147. Hirayama F.//J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 3163.

148. Vala M. T., Haebig J., Rice S. A./Ibid. 1965. V. 43. P. 886.

149. Yaneri S. S., Boeve F. A., Lumry F. A., Lumry R.//Nature. 1963. V. 200. P. 242.

150. Strobel A. F., Catno S. C.//Ind. Eng. Chem. Prod. Res. 1962. V. 1. Р. 241.

151. Сивохин В. С. Дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Институт химии АН СССР, 1980. 184 с.

152. King A.//Plast. Polym. 1968. V. 36. Р. 195.

153. Фодерт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л.: Химия, 1972. 544 с.

154. А. с. 1346644 СССР//РЖХим. 1987. 8Т187П.

155. Нагамов Н. А., Болотин А. Б., Ефимов А. А. и др.//Теорет. и эксперим. химия. 1984. Т. 20. С. 163.

156. Квантовохимические методы расчета молекул/Под ред. Ю. А. Устинюка. М.: Химия, 1980. 256 с.

157. Барлтроп Дж., Кайл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978. 446 с.

158. Frank C. W., Harrah L. A.//J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 1526.

159. Тихомиров С. А., Толсторожев Г. Б.//Хим. физика. 1983. Т. 3. С. 856.

160. Anderson J. C., Reese C. B.//Proc. Chem. Soc. 1960. Р. 217.

161. Иванов В. Б., Ефимов А. А., Кутимова Г. В.//Высокомолек. соединения. 1976. Т. 18Б. С. 42.

162. Ефимов А. А., Егидис Ф. М., Рогожин Н. А.//Пласт. массы. 1989. № 3. С. 77.

163. Болотин А. Б., Горбунов Б. Н., Ефимов А. А. и др.//Хим. физика. 1983. Т. 7. С. 891.

164. Сивохин В. С.//Высокомолек. соединения. 1979. Т. 21А. С. 1101.

165. Иванов В. Б., Гавалян В. Б., Бутягин Г. П., Шляпинтох В. Я.//Пласт. массы. 1976. № 2. С. 76.

166. Смоленский И. Н. Дис. ... канд. хим. наук. Львов: Львов. ун-т, 1983. 193 с.

167. Jurget A., Ditz R. A., Wein K. F.//Farbe Lack. 1985. В. 91. S. 921.

168. Заявка 2085001 Великобритания//Изобр. в СССР и за рубежом. 1982. С. 57.

169. Заявка 3305638 ФРГ//РЖХим. 1985. 7Н44П.

170. Казимюнас А. Л., Смоленский И. Н., Марков В. И. и др.//Текстил. пром-сть. 1982. № 9. С. 58.

171. Заявка 3737397 ФРГ//С. А. 1988. V. 109, 112153.

172. Заявка 62-103053 Япония//С. А. 1987. V. 107, 115371.

173. Заявка 4414393 США//РЖХим. 1984. 22Н162П.

174. Заявка 4661616 США//С. А. 1987. V. 107, 77441.

175. Заявка 4489057 США//С. А. 1987. V. 107, 115071.

176. Заявка 354496 ФРГ//С. А. 1986. V. 105, 152718.

177. Dai Guangsong, Liu Lushen, Wu Skikang.//Acta Polym. Sin., 1987. N 1. P. 40.

178. Khalil G./E., Kasha M.//Photochem. and Photobiol. 1978. V. 28. P. 435.

179. Carlsson D. J., Garton A., Wiles D. M.//Macromolecules. 1976. V. 9. P. 695.

180. Allen N. S., McKellar J. F.//J. Polym. Sci. D. 1978. V. 13. P. 241.

181. Rabek J. F., Skowronski T. A., Ranby B.//Polymer. 1980. V. 21. P. 226.

182. Smith G. J.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1982. V. 78. P. 769.

183. Rabek J. F., Ranby B.//Photochem. and Photobiol. 1978. V. 28. P. 557.

184. Schmitt R., Hirt R.//J. Appl. Polym. Sci. 1963. V. 7. P. 1565.

185. Chien J., Conne W.//J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 1001.

186. Calsson D. J., Sproule D. E., Wiles D. M.//Macromolecules. 1972. V. 5. P. 659.

187. Flood J., Russel K., Wan J.//Macromolecules. 1973. V. 6. P. 669.

188. Hzdlovic P., Lukac J., Manasek Z.//Chem. zvesti. 1972. V. 26. P. 433.

189. Hzdlovic P., Lukac J., Paska J.//J. Polym. Sci. 1973. V. 40. P. 57.

190. Al-Malaika S., Chakraborty B., Scott G.//Dev. Polym. Stab. 1983. V. 6. P. 73.

191. Шляпников Ю. А., Кирюшин С. Г., Марьин А. П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986. 256 с.

192. Briggs P., McKellar J.//J. Appl. Polym. Sci. 1968. V. 12. P. 1825.

193. Иванов В. Б. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1984. 368 с.

194. Rabek J. F., Ranby B., Arct J., Golubski Z.//Eur. Polym. J. 1982. V. 18. P. 81.

195. Abdel-Bary E. M., Sarhan A. A.//Polym. Degr. Stab. 1987. V. 18. P. 145.

196. Nowakowska M.//Polym. Photochem. 1983. V. 3. P. 243.

197. Маркова Е. И.//Дис. ... канд. хим. наук. Баку: ИНХП АН АзССР, 1979. 183 с.

198. А. с. 1257078 СССР//Б. И. 1986. № 34. С. 80.

199. Заявка 7966953 Япония//С. А. 1979. V. 91, 108710

200. Nyirai Z., Lovas J., Ocskay G., Wein T.//Angew. makromol. Chem. 1988. В. 158—159. S. 283.

201. Balént G., Kelen T., Tudos F., Rehak A.//Polym. Bull. 1979. P. 647.

202. Balént G., Kelen T., Tudos F., Rehak A.//Magy. Kem. Foly. 1980. P. 366.

203. Иванов В. Б., Розенбойм Н. А., Ангерт Л. Г., Шляпинтох В. Я.//Докл. АН СССР, 1978. Т. 241. С. 612.

204. Ivanov V. B., Burlatsky S. F., Rozenboym N. A. et al.//Eur. Polym. J. 1980. V. 16. P. 65.

205. Efimov A. A., Ivanov V. B., Kutimova G. W. et al.//Polym. Photochem. 1983. V. 3. P. 231.

206. Kurumada J.//Polym. Degr. Stab. 1987. V. 19. P. 263.

207. Allen N. S.//Ibid. 1980. V. 2. P. 129.

208. Stohler F. R., Berger K.//Angew. makromol. Chem. 1988. V. 158—159. S. 233.

209. Ivanov V. B., Shlyapintokh V. Ya.//Dev. Polym. Stab. 1987. V. 8. P. 29.

210. Европ. Plast. News. 1980. V. 7. P. 24.

211. Лугова Л. И., Сотникова Л. К., Цветкова А. И. и др.//Тез. докл. VIII Всесоюз. науч.-техн. конф. «Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов». Тамбов, 1986. С. 25.

212. Пат. 4315848 США//РЖХим. 1982, 24T694.

213. Андрющенко Е. А., Маринина Р. М., Анисимов В. М. и др.//Лакокрасоч. материалы и их применение. 1986. № 3. С. 43.

214. Заявка 816834 Япония//С. А. 1981. V. 95, 170361.

215. Заявка 8162840 Япония//С. А. 1981. V. 95, 170363.

216. Заявка 8162837 Япония//С. А. 1981. V. 95, 170360.

217. Заявка 815827 Япония//С. А. 1982. V. 96, 105592.

218. Пат. 58-39875 Япония//РЖХим. 1984, 22T1023.

Филиал научно-исследовательского ин-та
им. Л. Я. Карапова, Обнинск,
Научно-исследовательский ин-т «Химполимер», Тамбов