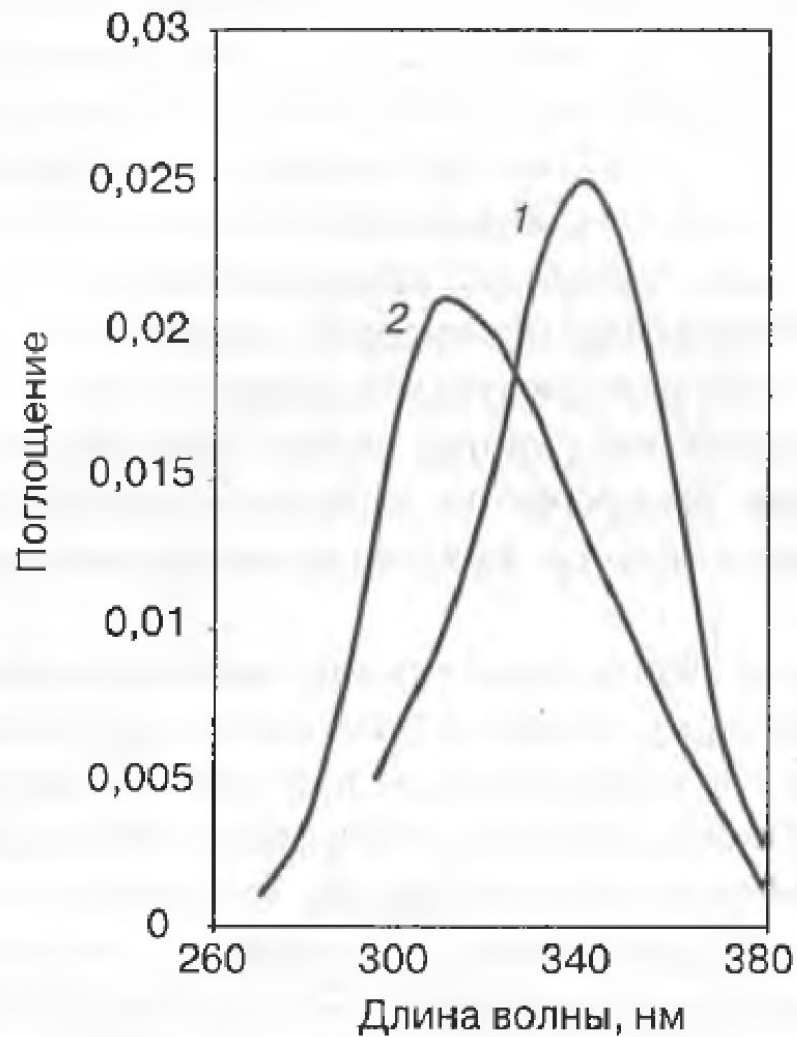
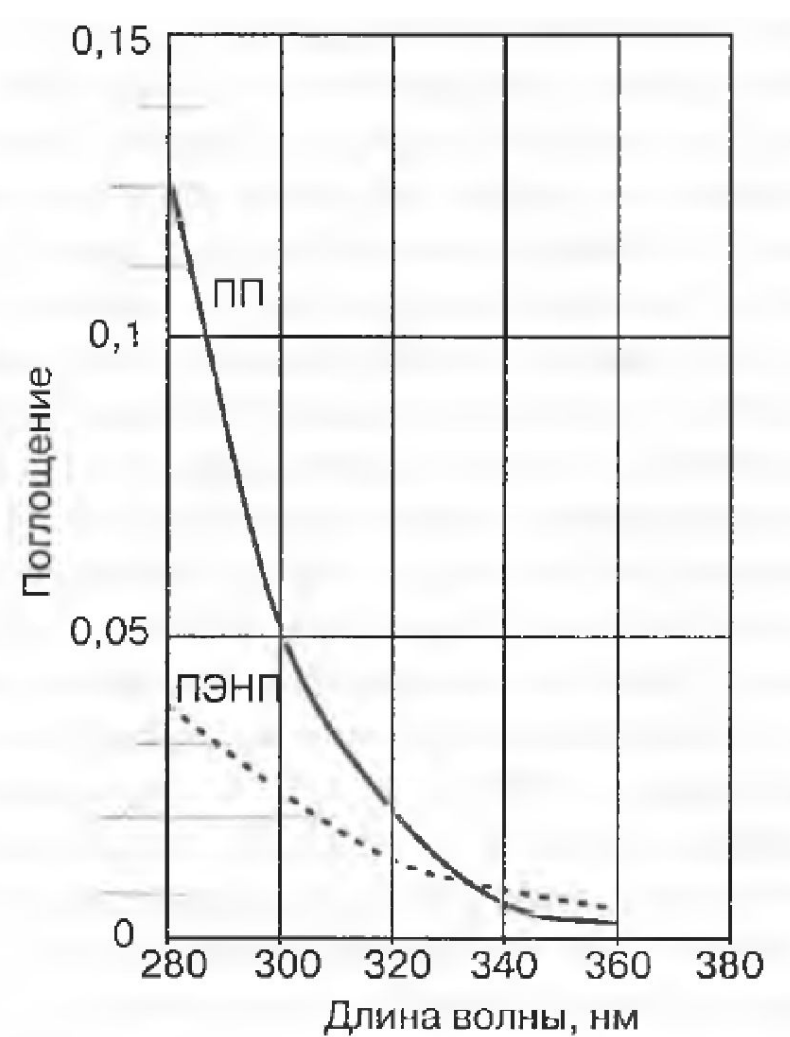


Светостабилизаторы



Спектры активации нестабилизированной полиэтиленовой пленки толщиной 50 мкм:
 1 — поглощение при 1720 см^{-1} (образование карбониллов); 2 — поглощение при 400 нм (пожелтение)



Спектральная чувствительность полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и полипропилена (ПП). Поглощение измерено при 1720 см^{-1}

Энергия излучения различных длин волн и энергии связей типичных групп в полимерах

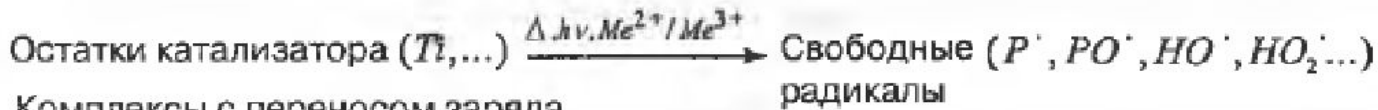
Длина волны	Энергия		Тип связи	Энергия связи, кДж/моль
	ккал/Эйнштейн	кДж/Эйнштейн		
290	100	419	C–H	380–420
300	95	398	C–C	340–350
320	90	375	C–O	320–380
350	81	339	C–Cl	300–340
400	71	300	C–N	320–330

1 Эйнштейн = 1 моль фотонов = $6 \cdot 10^{23}$ фотонов

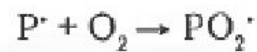
Инициирование цепи

Гидропероксиды $ROOH$

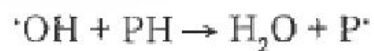
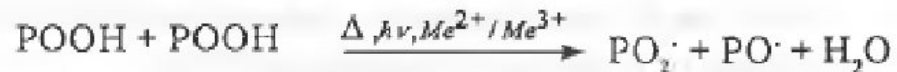
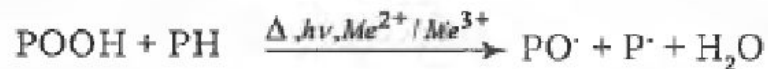
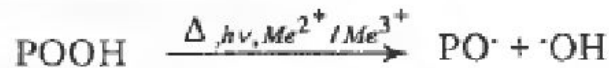
Карбоксильные соединения $>C=O$



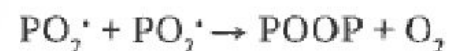
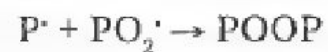
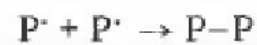
Рост цепи



Разветвление цепи

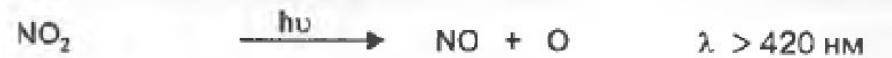
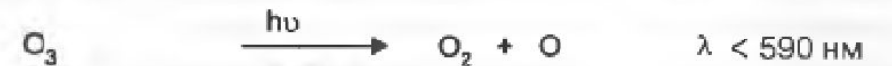


Обрыв цепи



Последовательность реакций фото-термического окисления в полимерах

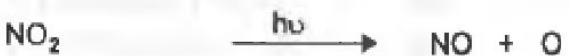
1. Первичные реакции фотолиза



2. Инициирование окисления полимера



3. Усиление за счет каталитического цикла



После суммирования данных реакций и исключения идентичных значений с обеих сторон остается:

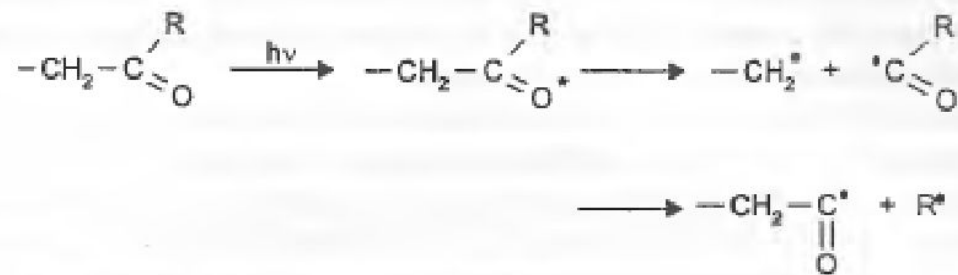


Инициирование фотоокисления некоторыми загрязнениями воздуха

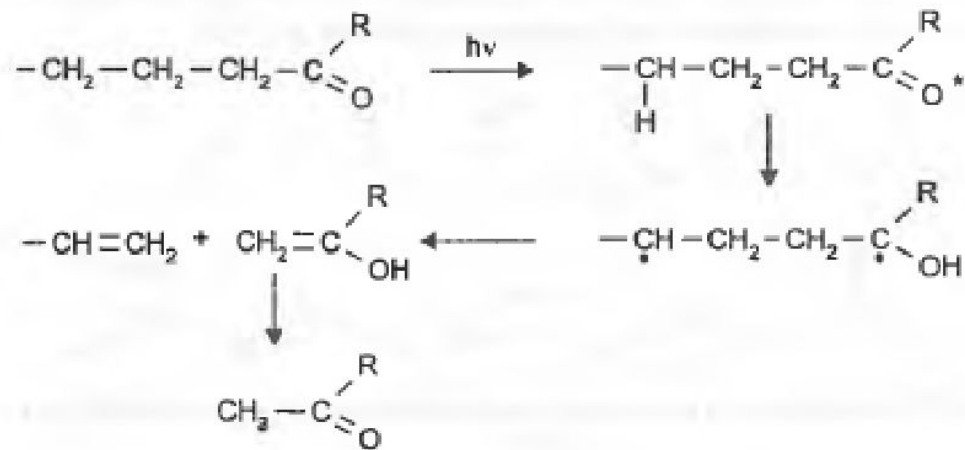
Спектральные данные и скорость образования свободных радикалов для потенциальных хромофоров в промышленном полипропилене

Хромофор	Приблизительная концентрация, моль/л	Молекулярный коэффициент затухания, $\epsilon_{310\text{nm}}$, л/(моль см)	Квантовый выход	Скорость образования свободных радикалов (естественное атмосферное старение), моль/с
Гидропероксиды (третичные)	$5 \cdot 10^{-3}$ (волокна) $10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$ (пленки)	0,4	1 (разложение)	$\sim 5 \cdot 10^{-8}$
Кетоны: Кетоны в цепи Метилкетоны	$< 1 \cdot 10^{-3}$ $< 1 \cdot 10^{-3}$	10 10	0,07 (Норриш I) 0,01 и 0,08 (Норриш I и II)	$< 1 \cdot 10^{-8}$ $< 1 \cdot 10^{-9}$
Остатки катализатора, типа TiOCl_2 , $\text{Ti}(\text{OBu})_4$	$10^{-6} - 10^{-3}$	40–1300	$\sim 0,2$	$\sim 5 \cdot 10^{-8}$
Комплексы с переносом заряда $\text{PP} \dots \text{O}_2$	—	—	$\sim 0,2$ (фото-окисление)	$\sim 4 \cdot 10^{-11}$

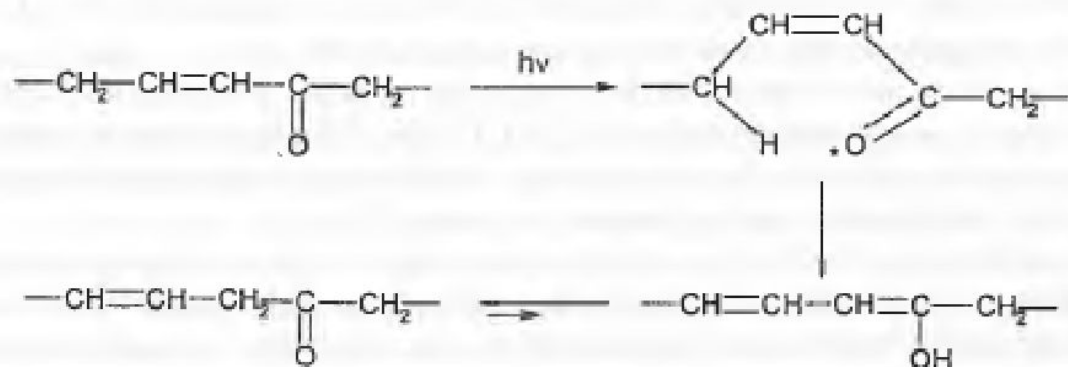
1. Реакция по типу Норриш I (α -разрыв)



2. Реакция по типу Норриш II (β -разрыв)

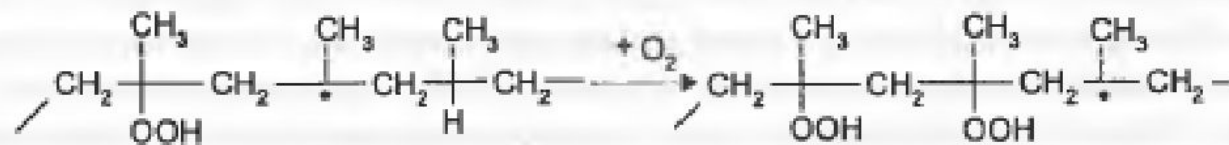
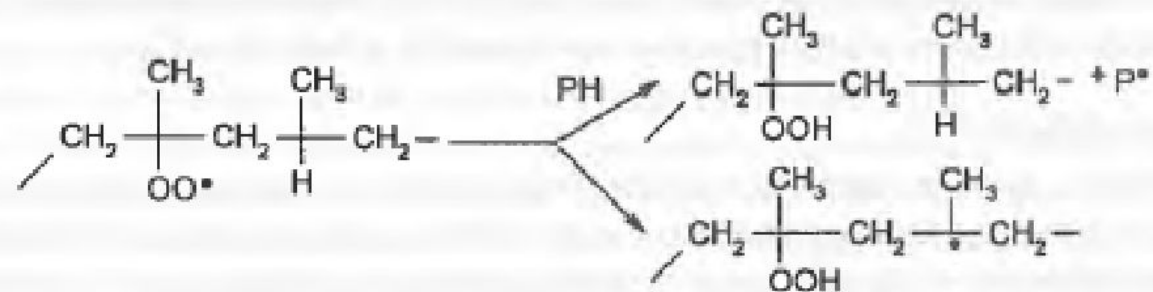


2-III. Основные реакции фотолиза карбонильных групп

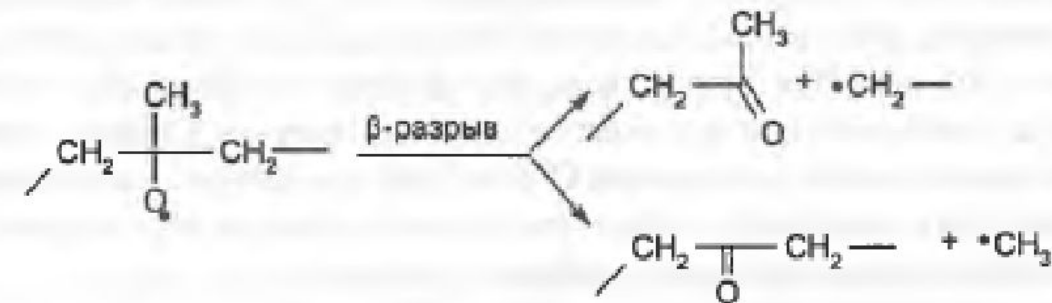


Фотоизмеризация сопряженных карбонильных групп

1. Образование гидропероксидов ПП



2. Фотолиз гидропероксидов ПП



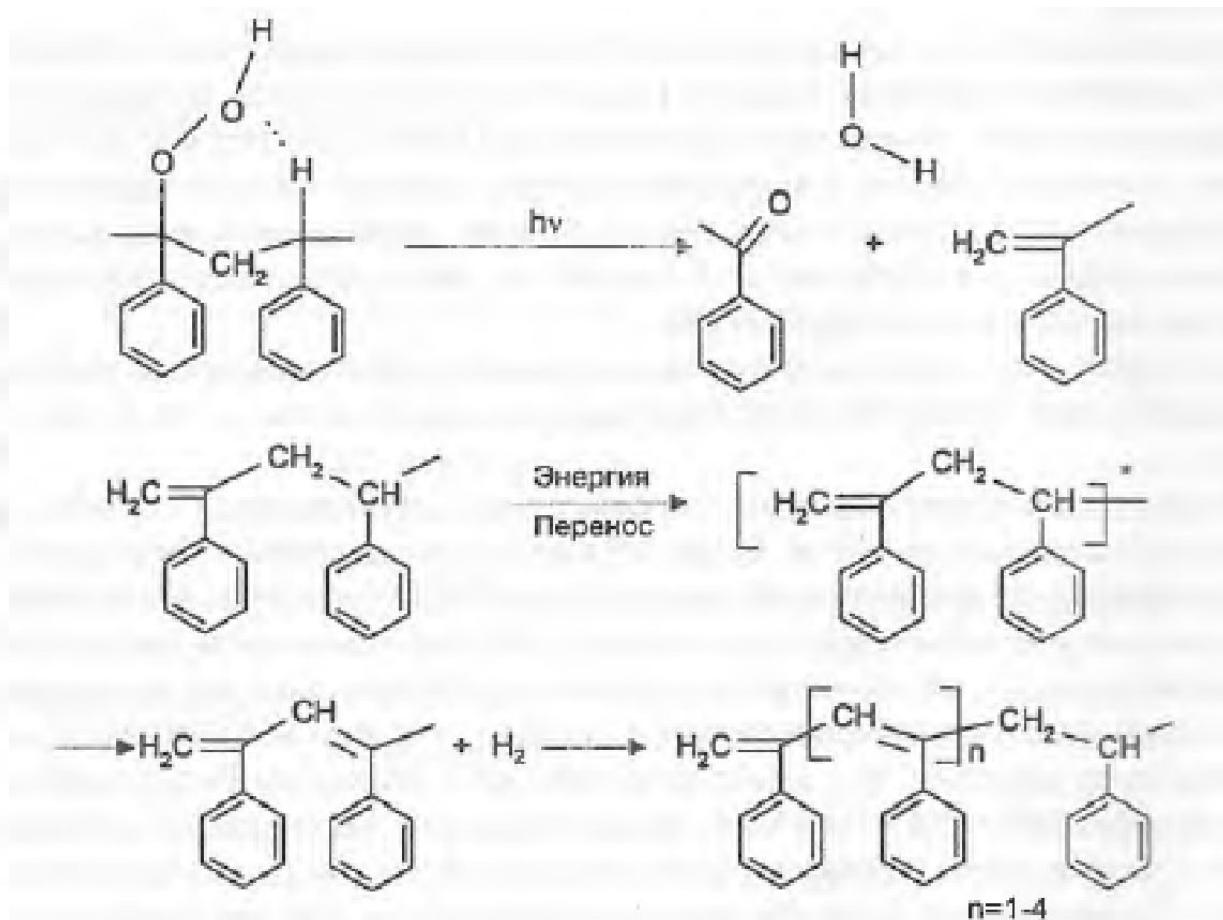
Фотоокисление полипропилена

AK = ароматический кетон

PSH = полистирол

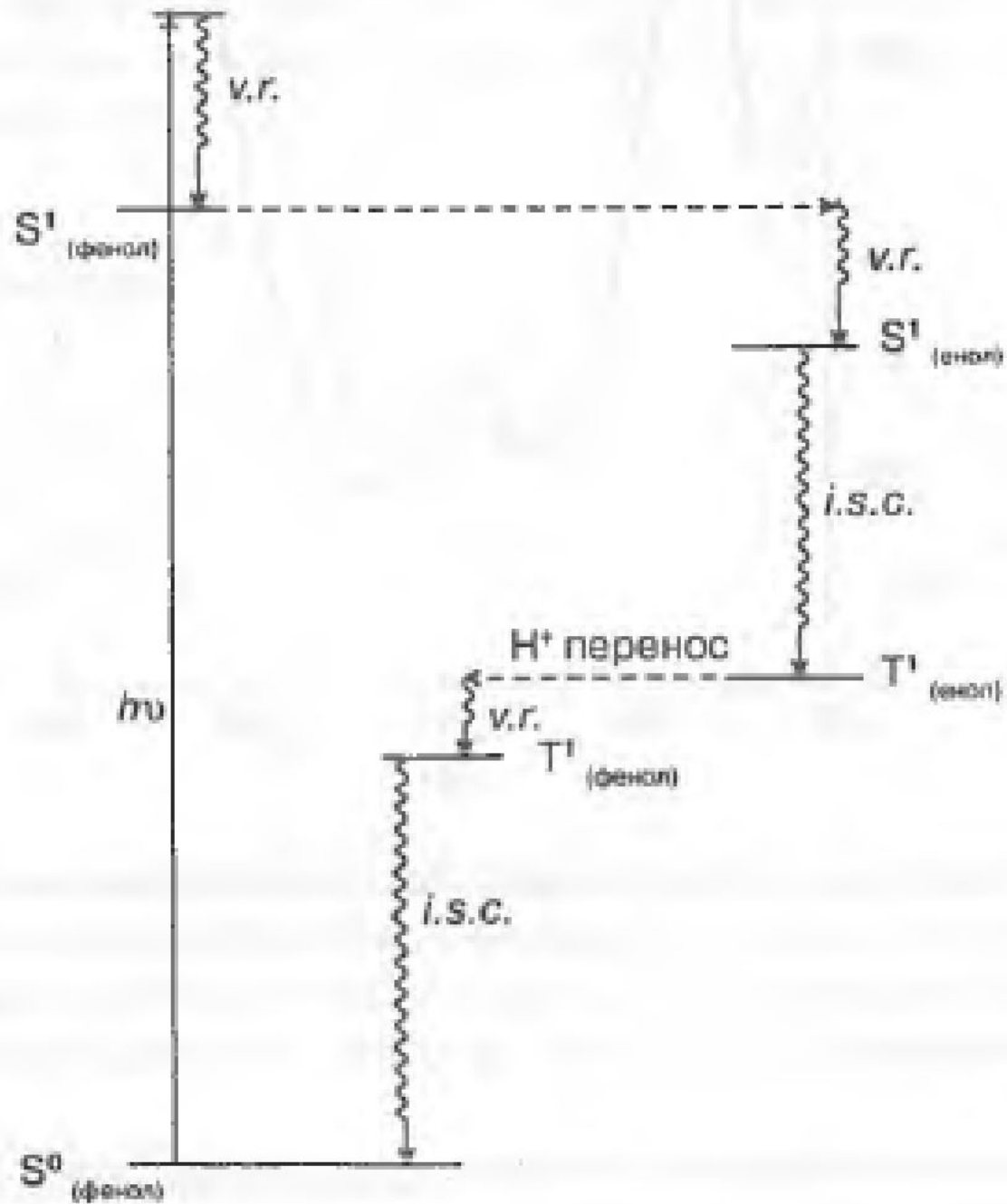
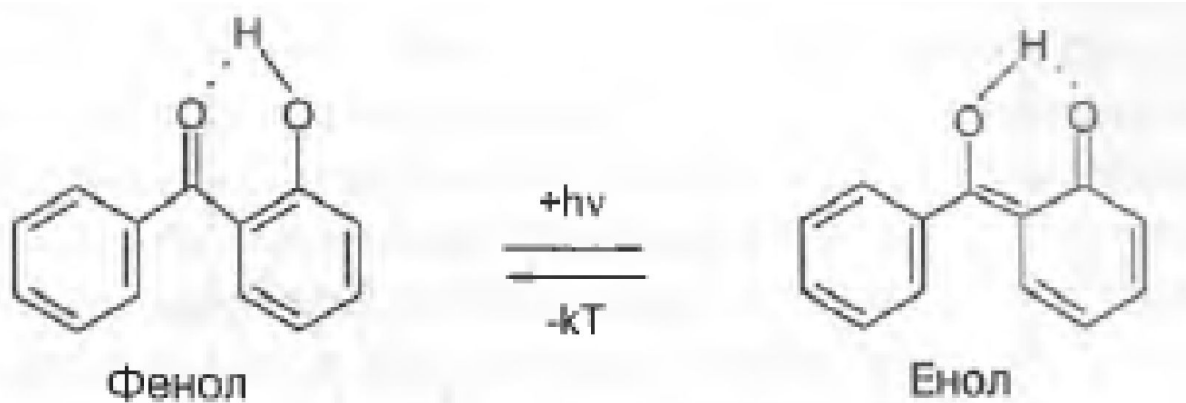


Фотоокисление полистирола (ПС),
вызванное ароматическим кетоном

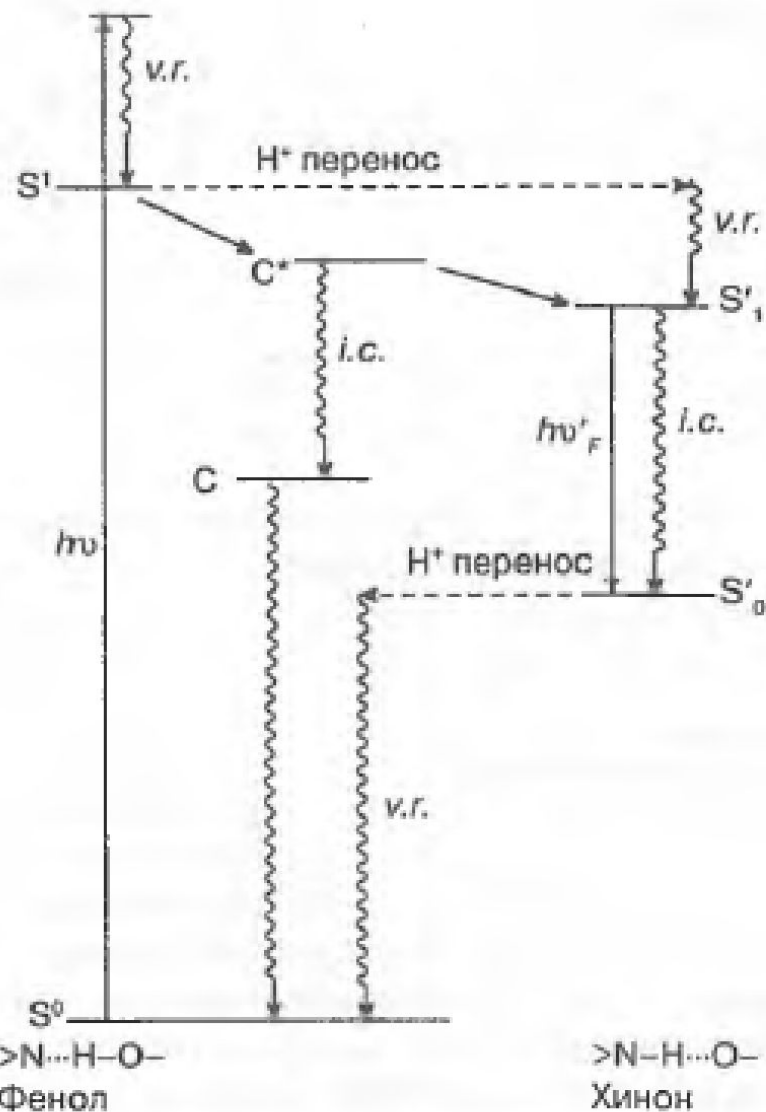


Фотолиз гидропероксида полистирола и последующие
реакции

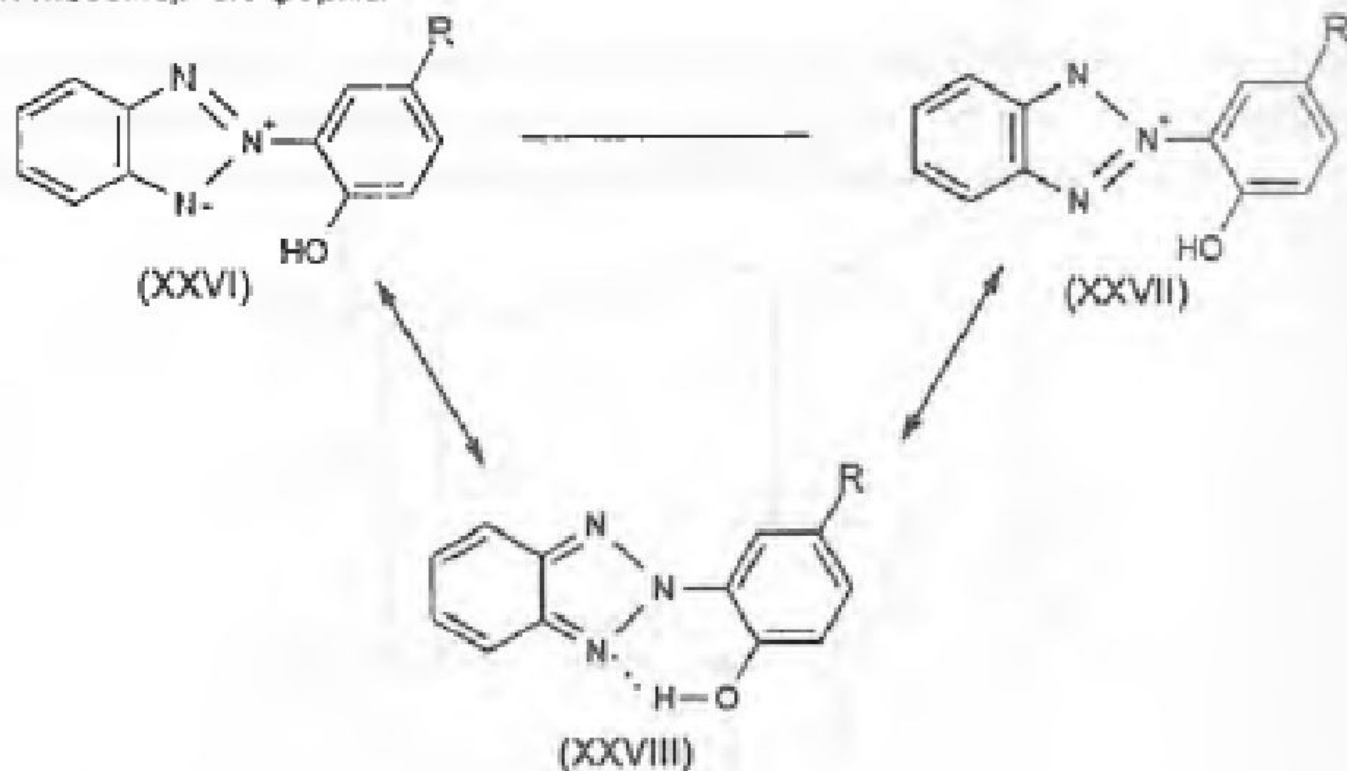
Внутримолекулярный перенос протона в 2-гидроксибензофеноне



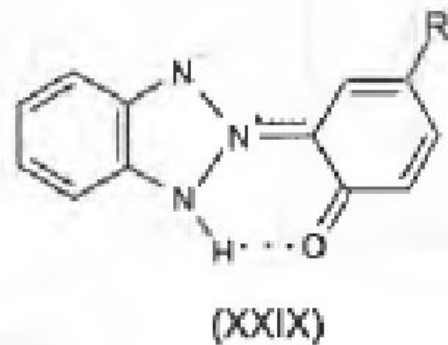
Мезомерные и таутомерные
формы 2-
гидроксифенилбензотриазолов



1. Мезомерные формы

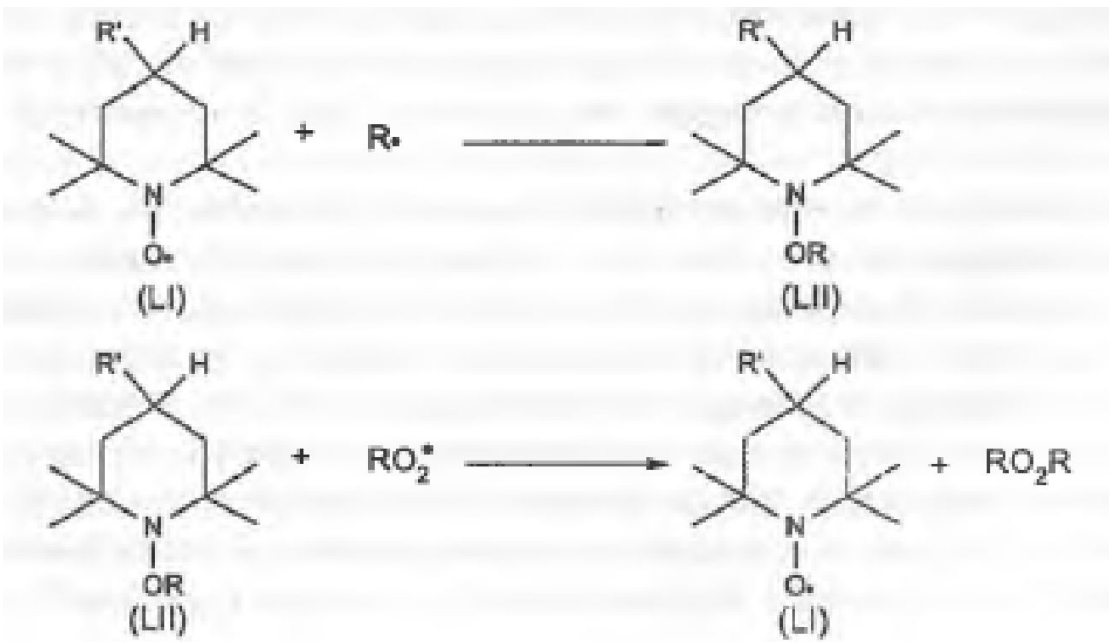


2. Таутомерные формы
(только в возбужденном состоянии)



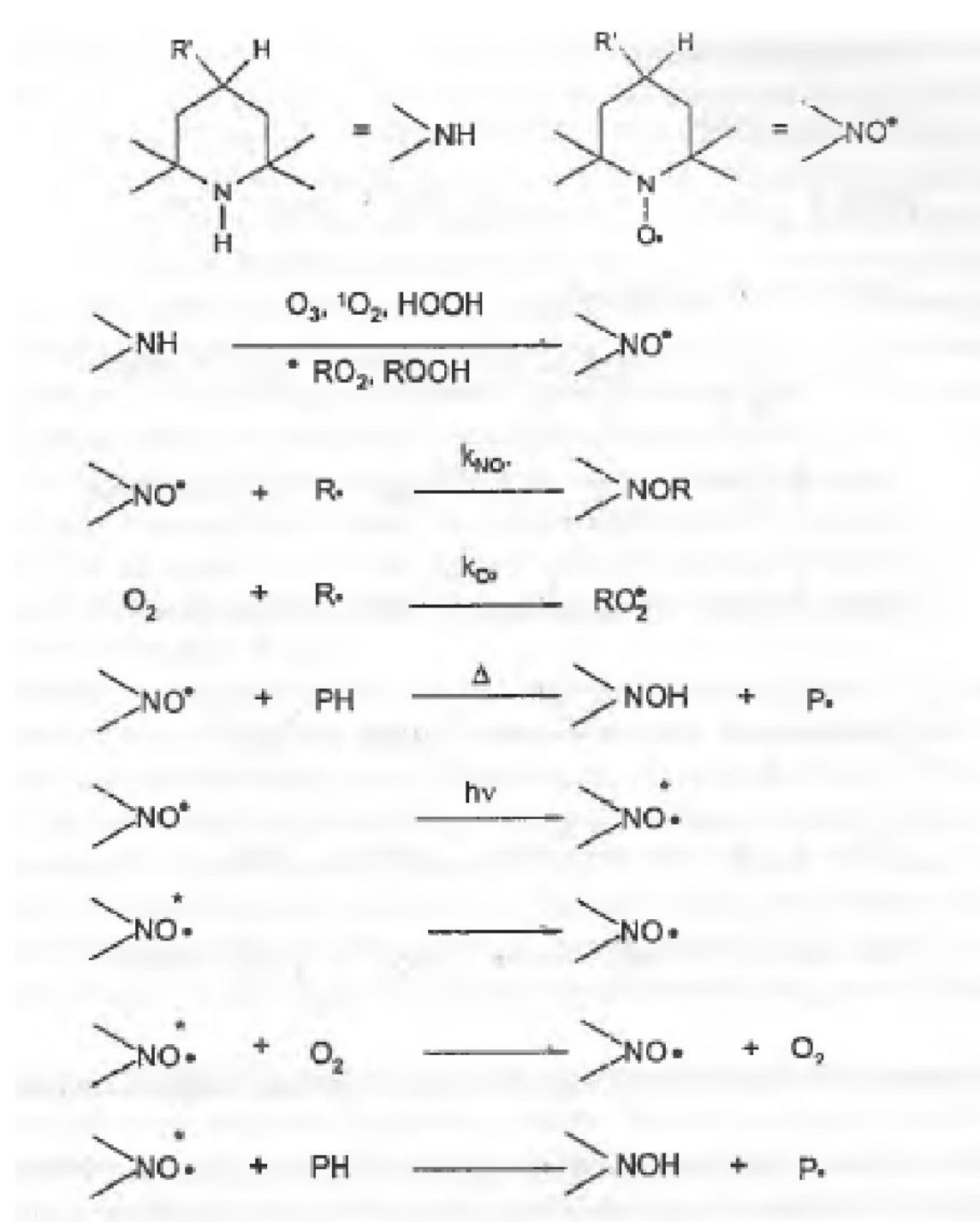


Тушение возбужденных состояний



Поглощение свободных радикалов HALS по циклическому механизму

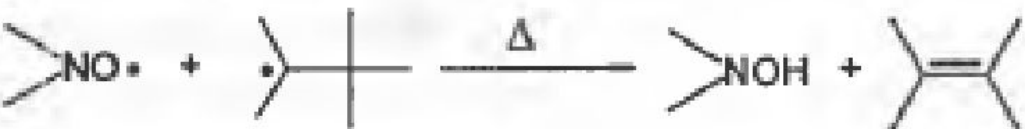
Термические и фотохимические реакции нитроксильных радикалов



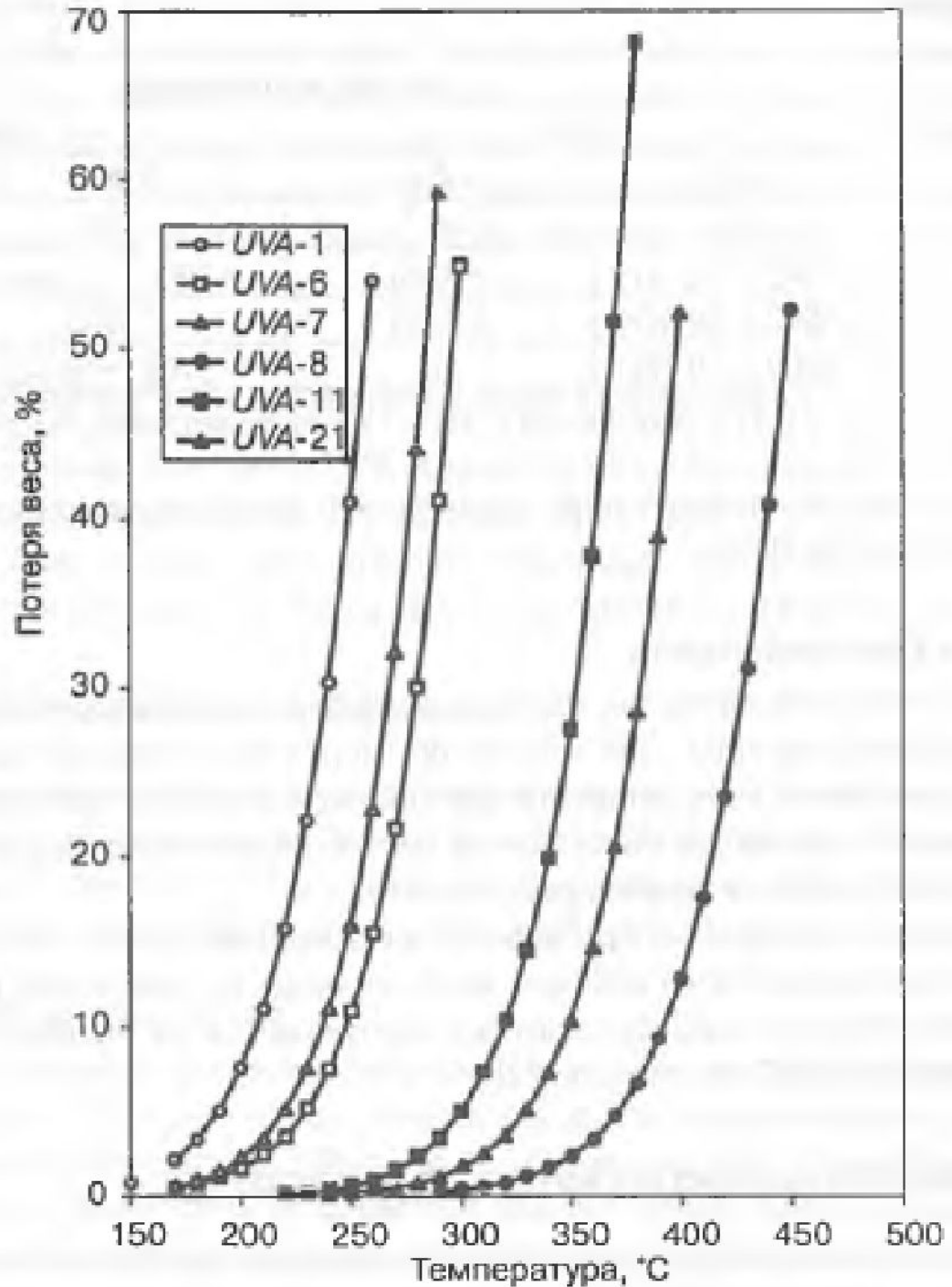
1. Гидроксиламины



2. Эфиры гидроксиламинов



Реакции гидроксиламинов и простых эфиров гидроксиламинов



Летучесть различных УФ-абсорберов. Измерение с помощью динамической термогравиметрии на воздухе, скорость нагрева 20 С/мин

Совместимость светостабилизаторов с гомополимером ПЭНП
и сополимеров СЭВА

Светостабилизатор	Дни до выцветания			
	ПЭНП		СЭВА	
	0,6%	1,0%	0,6%	1,0%
<i>HALS-1</i>	< 1	< 0,1	75	50
<i>HALS-2</i>	> 4800 (~13 лет)	> 4800	> 3900 (~11 лет)	> 3900
<i>HALS-3</i>	> 4600 (~12 лет)	> 4600	> 3900	> 3900
<i>UVA-19</i>	> 3800 (~10 лет)	50	> 3700 (~10 лет)	> 3700

Гомополимер ПЭНП; сополимер СЭВА: 18% винилацетата; концентрация светостабилизатора в %масс.
Визуальная оценка выцветания на пленках толщиной 0,5 мм, полученных прессованием; хранение
при комнатной температуре.