

УДК 535.683:541(14-64):678.675.126

І.М. Смоленський  
**Фотохімічні механізми захисної дії арильних структур та атмосферостійкість поліамідів**  
(огляд)

*Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,  
вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76019, Україна  
E-mail: [ismolensky@ifdtung.if.ua](mailto:ismolensky@ifdtung.if.ua)*

З допомогою спектрально-люмінесцентних, кінетичних, термогравіметричних та фізико-механічних методів вперше комплексно досліджені світлозахисні властивості спрямованих синтезованих УФ-абсорбційних арил(оксамідних і бензотриазольних) додатків ( $d_i$ ) та їх модельних структур при фотоокиснювальній деградації аліфатичних поліамідів у кінетичній області під дією довгохвильового ультрафіолету невисокої інтенсивності в ізотермічному кисневому середовищі; визначені енергії нижніх  $E(S_1)$ -синглетних і  $E(T_1)$ -триплетних електронно-збуджених станів ( $d_i$ ), аномальне стоксове та специфічне зміщення енергії між вихідною (M) та поляризаційно-резонансною (П) біполярною структурами; запропоновані та експериментально підтвержені захисні механізми кінетичного надкранування, а також розроблений швидкісний метод  $W_{O_2}$  – контролю фотоокиснювальної деградації поліамідів та ефективності світлозахисної дії введених додатків ( $d_i$ ) з метою організації техноекологічного моніторингу ультрафіолетової атмосферостійкості полімерів.

**Ключові слова:** УФ-радіація, поверхня поліаміду, механізми світлозахисту, фотоокиснення, арильні структури.

*Стаття постуила до редакції 15.07.2002; прийнята до друку 3.08.2002.*

**ЗМІСТ**

<b>I.</b>	<b>Вступ</b>	<b>379</b>
<b>II.</b>	<b>Визначення захисних ефектів фотоекранування та основних спектрально-люмінесцентних властивостей синтезованих арильних структур</b>	<b>380</b>
<b>III.</b>	<b>Визначення захисних ефектів кінетичного надкранування та механізмів фотохімічної дії досліджуваних додатків для спрямованої фотодеградації поліамідів</b>	<b>383</b>
<b>IV.</b>	<b>Експериментальна перевірка фотохімічного механізму захисної дії арильних структур у контексті УФ-радіаційної атмосферостійкості поліамідів</b>	<b>390</b>
<b>V.</b>	<b>Висновки</b>	<b>393</b>
	<b>Література</b>	<b>394</b>

**I. Вступ**

В наш час проблема регульованої фотоокиснювальної деградації (ФОД) полімерів, в умовах максимально наближених до природного старіння, є особливо актуальною для поліамідних (ПА) композицій, так як ПА-волокна інтенсивно деградують практично за 4-12 місяців в умовах специфічного та поки що унікального для них  $\alpha$ -кетоїмідного механізму переважно не гідропероксидного типу під дією атмосферного довгохвильового ультрафіолету невисокої інтенсивності [1]. В області нових еко-

логічних технологій для поліамідного волокна значне місце займають розробки наукових основ захисту ПА від атмосферної УФ-радіації або принципів “фотоутилізації” з них полімерних відходів – прогнозування їх атмосферостійкості (АС) та організації імпактного техноекологічного моніторингу (ІТМ) цих процесів у контексті екоаналітичної діагностики техногенно-небезпечних продуктів фотохімічної деструкції [2,3]. Особливу привабливість та актуальність знаходять процеси деструкції при використанні технологій модифікації полімерних матеріалів з метою покращення їх експлуатаційних властивостей, зокрема для фізико-хімічної модифікації поверхні, а також

створення полімерних композицій із регульованим “часом життя”, що, з однієї сторони, рівноцінне збільшенню полімерного виробництва та зниженню техногенного ризику виникнення аварійної ситуації, а, з другої сторони, – еквівалентне вирішенню проблем охорони навколишнього природного середовища шляхом зменшення накопичення полімерних відходів [4,5]. В умовах природної фотоокиснювальної деградації (ФОД) поліамідів, яка, в основному, відбувається в кінетичній області аморфних поверхневих шарів  $R_{\max} < 60$  мкм макромолекулярної матриці при відсутності дифузійних обмежень  $(W_{O_2})_t \ll W_d$  [6,7], на відміну від термоокиснювальної деструкції, яка переважно проходить по всьому об’єму полімеру [8] та описується об’ємно-кінетичними процесами [9], згідно фотокінетичної моделі деструкції поліамідів [10], реакцію ініціювання ФОД можна сповільнити введенням спеціальних додатків ( $d_i$ ) для полімерів – світлостабілізаторів. За механізмом пріоритетної дії вони умовно класифікуються на поглиначів світлової енергії (УФ-абсорбери), газів електронно-збуджених станів та інгібіторів радикально-ланцюгових процесів ФОД. УФ-Абсорбційні світлостабілізатори (St) запобігають проходженню ультрафіолетової радіації переважно за фізичними механізмами зменшення інтенсивності падаючого світла ( $I_0$ ), зокрема ефектів фотокранування (PE) та зміни співвідношення констант фотофізичних реакцій ( $k_1 \div k_5$ ) за рахунок люмінесцентного гасіння синглетно (S)-триплетних (T) електронно-збуджених станів хромофорних груп в макромолекулах полімеру (p) [11]. Ефективність захисної дії St в якості введеного додатку визначається здатністю поглинати реакційно-збуджені кванти світла в області довгохвильового ультрафіолету з  $\lambda \geq 290$  нм, близького до природного сонячного випромінювання, і при цьому не вступати в різні побічні реакції, які призводять до незворотніх перетворень та швидкого витрачання  $d_i$  внаслідок окиснення чи міграції із полімерної матриці. Молекулярна структура УФ-абсорберів повинна забезпечувати можливість їх циклічного багатократного перетворення в електронно-збуджені ( $S_1$ ,  $T_1$ ) та електронно незбуджені ( $S_0$ ) стани додатку ( $d_i$ ) і полімерного фотоініціатора (p), які переважно визначаються специфікою спектрально-люмінесцентних властивостей введених додатків та наявних фотохімічноактивних хромофорних груп полімеру [12].

## II. Визначення захисних ефектів фотокранування та основних спектрально-люмінесцентних властивостей синтезованих арильних структур

З метою кількісної оцінки фотофізичного ефекту екранування (PE,  $k_e$ , E) та кінетичного надекранування ( $ELA_k$ ), визначення відмінностей у світлозахисній дії відповідно синтезованих арил(бензотриазольних та оксамідних) УФ-абсорбційних додатків ( $d_i$ ) для полімерів у даній роботі вивчені деякі спектрально-

люмінесцентні властивості цих похідних в етанольних, гексанових розчинах і відповідні УФ-абсорбційні та кінетичні властивості в тонких ( $2R < 25$  мкм) поліамідних (ПА-548) плівках і тканинних (ПА-6) зразках у присутності  $(0,7-4,4) \cdot 10^{-2}$  моль/кг та відсутності введеного додатку  $d_i$ . Результати досліджень наведені у таблицях 1-7. Спектри поглинання в ультрафіолетовій області знімали на реєструючому спектрофотометрі Spexord UV-VIS при 293°K. Вимірювання люмінесценції проводили на високочутливій установці, зібраній на основі монохроматора МДР-3 (ЛОМО) із врахуванням спектральної квантової чутливості системи в розчинах та плівках ПА-548 при 77 К та 293 К. Модульований сигнал з ФЕП-51 підсилювали вузькосмуговим підсилювачем У2-6 та реєстрували через синхронний детектор В9-2 електронним потенціометром ЕПП-09. Люмінесценцію збуджували світлом ксенонової лампи ДКсШ-200 з  $\lambda_{\max}$  313 та 365 нм. Ультрафіолетове випромінювання з певною довжиною хвилі виділяли з допомогою відповідних оптичних світлофільтрів (СС-4, ЖС-3, ВС-3, ВС-7). Для структурного відокремлення спектрів флуоресценції та фосфоресценції використовували дисковий фосфороскоп. Кількість поглинання кисню ( $[O_2]$ ), стаціонарну швидкість фотокиснення ( $W_{O_2}$ ), ефективність світлозахисної дії ( $ELA_k$ ,  $\gamma_i$ ) досліджуваних додатків ( $d_i$ ) при моделюванні ФОД ПА-548 в кінетичній області при  $2R < 30$  мкм та відносну ефективність світлозахисної дії ( $ELA_i$ ) за квазістаціонарною швидкістю поглинання кисню  $(W_{O_2})_t$  тканинним зразками ПА-6 в дифузійно-кінетичній області ФОД визначали мікроманометричним методом на спеціально модифікованій динамічній установці типу відомої системи Варбурга [13-15]. Опромінення досліджуваних зразків проводили під дією монохроматичного квантованого довгохвильового УФ-опромінювання ДРШ-1000 з інтенсивністю  $I_0 = 1,33 \cdot 10^{-8}$  ( $\lambda_{\max} = 313$  нм) та  $I_0 = 1,97 \cdot 10^{-8}$  ( $\lambda_{\max} = 365$  нм) Ейнштейн/см<sup>2</sup>·с в атмосфері кисню з термостатуванням при  $303,15 \pm 0,05$  К. Досліджувані нові похідні арил(бензотриазолів та оксамідів) одержані реакціями селективного О, С-алкілювання за Робертсоном-Гамметом [16-21] та алкелювання за Кляйзенем [22,23], О-ацилювання, О-ароїлювання, О-ароїлсульфонілювання з наступними термодинамічними внутрішньо- чи міжмолекулярними перегрупуваннями Коупа-Кляйзена, Фріса [16,23-26] за спеціально розробленими методиками. З метою регулювання ФОД поліамідних волокон або тканини на ПА основі вивчені деякі фотохімічні та фізико-механічні властивості полімеру (p) у присутності синтезованих структур  $d_i$  [27-30]. Необхідні ЕПР-спектри p, d-зразків одержані при 77 К на радіоспектрометрі ЕПР-20 конструкції ІБХФ РАН (Москва, Росія). Термостійкість та термофугативні властивості синтезованих арильних додатків вивчали за допомогою термогравіметричних методів аналізу (TG, DTG, DTA) у стандартних умовах на дериватографі Паулік-Паулік-Ердеї, модель Q-1500 D, фірми МОМ (Угорщина), в інтервалі температур 293-773 К

(D-режим) у Pt-мікротиглі над повітряним і гелієвим середовищем при швидкості нагрівання 2,5; 5,0 та 10,0 К/хв [31,32].

До одного із основних фізичних критеріїв ІТМ АС полімерів відноситься захисний ефект концентраційно-інгредієнтного фотоекранування. Згідно Ренбі-Рабека [33] та Іванова-Шляпінтоха [11] ефект

екранування РЕ додатку ( $d_i$ ) відповідно стабілізатора (St), фотосенсибілізатора (Phs), фотоініціатора (Phi), барвника (Col) в полімері (p) визначається співвідношенням енергій поглиненої не-стабілізованим і стабілізованим полімером у присутності введеного  $d_i$ :

$$PE = \frac{\sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{O\lambda} \cdot (1 - e^{-\epsilon_{p\lambda} \cdot C_p \cdot l})}{\sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{O\lambda} [1 - e^{-(\epsilon_{p\lambda} \cdot C_p + \epsilon_{d\lambda} \cdot C_d) \cdot l}] \cdot \frac{\epsilon_{p\lambda} \cdot C_p}{\epsilon_{p\lambda} \cdot C_p + \epsilon_{d\lambda} \cdot C_d}} \quad (1)$$

а для простої бінарної (p-d) системи в тонких полімерних плівках при  $2R(l) \leq 30$  мкм та умовах дії моно-

хроматичного світла ( $d\lambda/dt = const$ ), коефіцієнт екранування ( $k_e$ , E) складатиме:

$$k_e = (D_p + D_d) \cdot (1 - 10^{-D_p}) / D_p [1 - 10^{-(D_p + D_d)}] \quad (2)$$

$$E = 100(1 - k_e^{-1}) \quad (3)$$

де  $k_e$  відношення кількості світла поглиненого полімером без додатку і в його присутності;  $D_p$ ,  $D_d$  – оптичні густини полімеру і додатку відповідно; E – коефіцієнт екранування, виражений у процентах (%).

За формулами (2,3) та визначених ( $D_p$ ,  $D_d$ ) зна-

роди та положення замісників в молекулах арил(бензотриазольних і оксамідних) структур  $d_i$  в області довгохвильового ультрафіолету (табл.1). З таблиці 1 видно, що фотоекрануюча здатність похідних бензо-1,2,3-триазольних структур в поліамідах в області

**Таблиця 1**

Залежність ефекту екранування РЕ додатку ( $d_i$ ) в ПА-548 від природи та положення замісників в молекулі арил(бензотриазольних і оксамідних) структур ( $d_i$ ) в області довгохвильового ультрафіолету

УФ-абсорбційні добавки ( $d_i$ ) в поліамідному волокні			Товщина плівки 2R(l), мкм	Коефіцієнти екранування			
Повна хімічна назва	Шифр	$C_{d_i}^0$ , мас % (моль/кг)		$\lambda = 300$ нм		$\lambda = 365$ нм	
			$k_e$	E, %	$k_e$	E, %	
2-(2'-Окси-5'-метилфеніл)бензотриазол	АБТ	1,0 (0,044)	15	1,484	32,6	1,341	25,4
2-(2'-Металіокси-5'-метилфеніл)бензотриазол	(Мл)АБТ	1,0 (0,036)	10	1,746	42,7	1,034	3,3
2-(2'-Окси-3'-аліл-5'-метилфеніл)бензотриазол	А(Ал)БТ	1,0 (0,038)	20	2,277	56,1	1,943	48,5
2-(2'-Бутилкарбамоїлокси-5'-метилфеніл)бензотриазол	(Бк)АБТ	1,0 (0,031)	8	1,405	28,8	1,035	3,4
2-(2'-Окси-3'-бензоіл-5'-метилфеніл)бензотриазол	А(Бо)БТ	1,0 (0,030)	9	1,620	38,3	1,499	33,3
2-Метоксибензілоксамід	(2Мо)ОА	1,0 (0,037)	13	1,143	12,5	1,011	1,1
2,2',4,4',5,5'-Гексаізопропілдіфенілоксамід	(ГіП)ОА	0,5 (0,010)	9	1,034	3,3	<1,010	<1,0

чень відлитих з етанольних розчинів тонких  $2R(l) < 25$  мкм поліамідних плівок ПА-548 у присутності до  $(1,0-4,4) \cdot 10^{-2}$  моль/кг та відсутності введеного додатку розраховані максимально можливі захисні ефекти фотоекранування ( $k_e$ , E) в залежності від при-

області 300-400 нм знаходилась в межах  $k_e = 1,01-2,28$  та  $E = 1,0-56,1$  % і аналогічно до світлостабілізуючої ефективності (табл. 4) визначалася природою та положенням введеного замісника в молекулу світлостабілізатора, наявністю чи відсутністю внутріш-

Таблиця 2

УФ-абсорбери із різними функціональними групами		$\nu_m \cdot 10^{-3}, \text{см}^{-1}$		$\epsilon_\lambda \cdot 10^{-3}$ л/моль·см		$\epsilon_\lambda \cdot 10^{-3}$ л/моль·см	
Повна хімічна назва	Шифр	1	2	1	2	$\lambda=300\text{нм}$	$\lambda=365\text{нм}$
2-(2'-Окси-5'-метилфеніл)бензотриазол	АБТ	33,40	29,24	15,82	17,55	15,60	8,80
2-(2'-Алілокси-5'-метилфеніл)бензотриазол	(Ал)АБТ	34,56	–	15,01	–	12,35	<0,13
2-(2'-Окси-3'-аліл-5'-метилфеніл)бензотриазол	А(Ал)БТ	32,79	28,96	13,75	13,80	13,20	7,90
2-(2'-Металілокси-5'-метилфеніл)бензотриазол	(Мл)АБТ	34,70	–	12,80	–	10,02	<0,10
2-(2'-Фенілкарбамоіл-5'-метилфеніл)бензотриазол	(Фк)АБТ	33,20	–	15,40	–	15,40	1,60
Дифенілоксамід	ОА	35,44	32,30	5,85	8,60	7,95	0,45
4,4'-Диметилдифенілоксамід	(пДМ)ОА	34,84	–	11,45	–	10,10	0,10
2-Метоксидифенілоксамід	(2Мо)ОА	35,32	33,52	9,17	9,35	9,35	0,22
2,2',4,4',5,5' – Гексаізопропілдифенілоксамід	(ГіП)ОА	35,56	–	10,20	–	8,87	0,19
Етилфенілоксамінат	(Е)ФОК	36,70	–	7,55	–	4,18	<0,10

ньомолекулярного N...N зв'язку [11,12]. Для незаміщеного диарилоксаміду (ОА) ефект фотоокранування  $k_e$  (Е) в ПА-548 при  $\lambda = 300$  нм не перевищував 1,163 (14%), а при  $\lambda = 365$  нм – 1,020 (2%); введення об'ємних алкільних замісників в ароматичний цикл ОА порушував спряжену компланарну структуру молекули додатку [28], внаслідок цього ефект фотоокранування помітно знижувався відповідно до 1,034 (3,3%) та 1,010 (1,0%). Основні УФ-абсорбційні властивості та загальний характер спектрів арил(бензотриазольних і оксамідних) структур наведені в таблиці 2 і на рисунку 1.

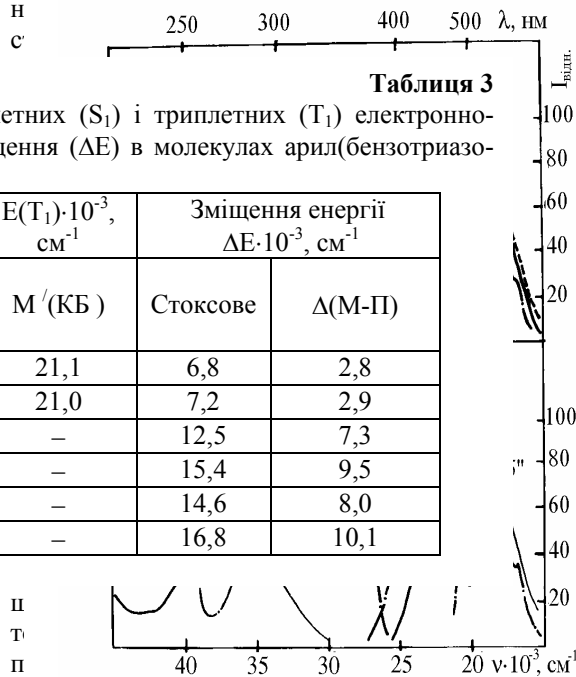
структури АБТ типу Tinuvin P добре узгоджуються з попередніми дослідженнями Сивохіна та Ефімова [34,35]. Спектри поглинання та люмінесценції диарилоксамідів (ОА) і алкілових естерів фенілоксамінових кислот (Е)ФОК мають між собою подібну структуру з максимумами поглинання та випромінювання відповідно в області  $(32,3-36,7) \cdot 10^3 \text{см}^{-1}$  та  $(19,5-20,2) \cdot 10^3 \text{см}^{-1}$  (табл. 2,3, рис. 1).

Загальний характер спектрів не змінюється в етанольних і гексанових розчинах. Однак із введенням

Значення нижніх енергетичних рівнів синглетних ( $S_1$ ) і триплетних ( $T_1$ ) електронно-збуджених станів та відповідної енергії зміщення ( $\Delta E$ ) в молекулах арил(бензотриазольних і оксамідних) структур

Додатки ( $d_i$ )	$E(S_1) \cdot 10^{-3}, \text{см}^{-1}$			$E(T_1) \cdot 10^{-3}, \text{см}^{-1}$	Зміщення енергії $\Delta E \cdot 10^{-3}, \text{см}^{-1}$	
	М (ЕБ чи КА)	П (БЙ)	М' (ІД)	М' (КБ)	Стоксове	$\Delta(M-P)$
АБТ	27,6	24,8	–	21,1	6,8	2,8
А(Ал)БТ	27,2	24,4	–	21,0	7,2	2,9
ОА	29,8	22,5	19,8	–	12,5	7,3
(пДМ)ОА	31,5	22,0	19,5	–	15,4	9,5
(2Мо)ОА	30,6	22,6	18,9	–	14,6	8,0
(Е)ФОК	33,4	23,3	19,9	–	16,8	10,1

чені значення енергії нижніх  $E(S_1)$ -синглетно- $E(T_1)$ -триплетних електронно-збуджених станів молекул для цих сполук, аномальне стоксове зміщення  $\Delta E = 6770-16820 \text{см}^{-1}$  та специфічне зміщення енергії між вихідною М (енольною ЕБ чи карбамідною КА) та поляризаційно-резонансною П біполярно-йонною (БЙ) структурами  $\Delta(M-P) = 2750-10100 \text{см}^{-1}$  (табл. 3). Спектрально-люмінесцентні властивості відомі



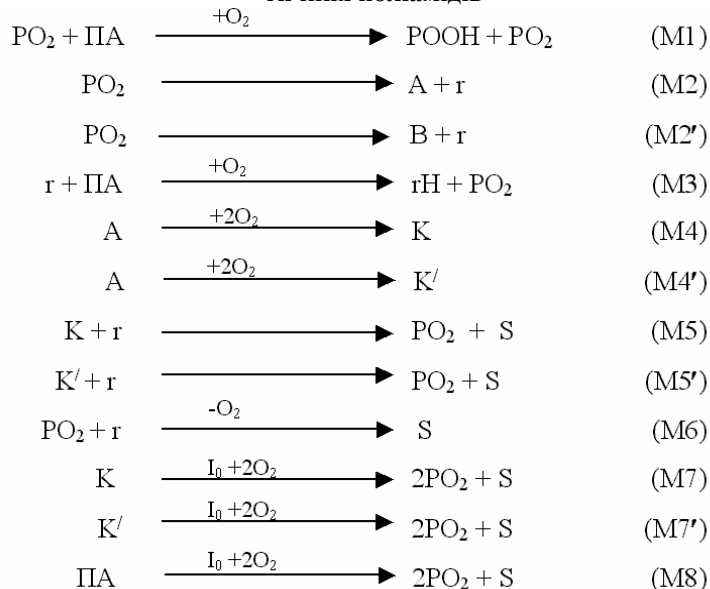
**Рис. 1.** Загальний вигляд спектрів поглинання при 293 К (кр.1-5), флуоресценції (кр.1'-5') та фосфоресценції (кр.3'', 5'') при 77 К похідних арил (бензотриазолів і оксамідів), зокрема ОА (1, 1'), (пДМ)ОА (2, 2'), А(Ал)БТ (3, 3', 3''), (Е)ФОК (4, 4'), АБТ (5, 5', 5''), причому криві 3'' та 5'' наведені у порівнянні до інших у збільшеному масштабі відповідно 1:17 та 1:6.

23,3)·10<sup>3</sup> та аномально великим стоксовим зміщенням (див. рис. 1, табл. 3). Максимум флуоресцентного свічення арилоксамідів зміщувався в короткохвильову область на  $\approx 400 \text{ см}^{-1}$  при зниженні полярності розчинника (в температурі рідкого азоту 77 К), а також при збільшенні кристалічності системи (без розчинника при 293 К). Інтенсивність флуоресценції похідних ОА в гексані (77 К) у порівнянні з етанолом знижувалася в 1,6 разів, а в кристалічному стані при 293 К – відповідно в 14,9 разів [15]. Наявність довгохвильової флуоресценції в арилоксамідних структурах як в етанольних, так і в гексанових заморожених розчинниках, свідчить, що виникнення специфічного випромінювання не можна пояснити виключно впливом розчинника. Зміщення електронних рівнів у нижньому синглетно-збудженому стані з аномально великим стоксовим зсувом в 2,6-3,7 разів більшим, ніж у 2-оксиарилбензотриазолів (табл. 3) вказує на те, що флуоресцентна форма арилоксамідів являє собою, очевидно, електронно-збуджену поляризаційно-резонансну (П) структуру за типом біполярного (БІ) йону [30] аналогічного до структури 2-оксиарилбензотриазолів [35]. На користь цього твердження вказують експериментальні результати, одержані незалежно Нурмухаметовим, Бетінім, Шигорінім для ряду ароматичних сполук з внутрішньомолекулярними водневими зв'язками [37] та дослідження водневих зв'язків у фенілоксамінових кислотах проведені Нутінім, Мусте, Грундерліком [38].

### III. Визначення захисних ефектів кінетичного надекранування та механізмів фотохімічної дії досліджуваних додатків для спрямованої фотодеградації поліамідів

Для підтвердження попередніх висновків в контексті техноекологічної безпеки УФ-радіаційної атмосферостійкості поліамідів [4] про постійність швидкості ФОД ПА в кінетичній області ( $W_{O_2} = \text{const}$ )

**Принципова схема механізму та особливий тип кінетики довгохвильового фотооокиснення аліфатичних поліамідів**  
 в умовах макс



старіння [2], нами вперше на спеціально сконструйованій мікроманометричній установці в динамічному квазістаціонарному режимі визначені швидкості поглинання кисню тонкими плівками ПА-548 у присутності та відсутності синтезованих додатків певної структури. Розроблений кінетичний пристрій для дослідження ФОД поліамідного волокна методом динамічної мікроманометрії за швидкістю поглинання кисню ( $W_{O_2}$ ) з чутливістю  $1,79 \cdot 10^{-11}$  моль  $[\text{O}_2]/\text{м}$  при вільному об'ємі установки  $4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$  та площі поверхні полімерної плівки до  $10^{-2} \text{ м}^2$ , відповідної наважки ПА-зразку в межах практично з першої хвилини дозволяє здійснювати кінетичний контроль ФОД на початкових стадіях довгохвильового фотооокиснення, причому на 1-2 порядки швидше, ніж за карбонільними, пероксидними чи в'язкосними та фізико-механічними показниками. В умовах поліхроматичного та монохроматичного УФ-опромінення з довжиною хвилі  $\lambda \geq 300 \text{ нм}$ ,  $\lambda = 313 \text{ нм}$  та  $356 \leq \lambda \leq 436 \text{ нм}$  при несенсибілізованому фотооокисненні полімеру, спостерігався протягом 30 годин визначений стаціонарний режим поглинання кисню поліамідними плівками із швидкістю  $W_{O_2} = (1,5-2,8) \cdot 10^{-7}$  моль/кг·с у відсутності  $d_i$ , зокрема при  $\lambda \geq 365 \text{ нм}$  наведені  $W_{O_2}$  контрольних зразків (КЗ) у табл. 4-6. Цей режим встановлювався незалежно від способу одержання та приготування тобто технологічної "попередньої історії" полімерного зразку з пропорційною залежністю кореневі квадратному з інтенсивності світла  $\sqrt{I_0}$  [13,14]. При механізмі  $\alpha$ -кетоїмідного (К) ініціювання ФОД ПА залежність виду :

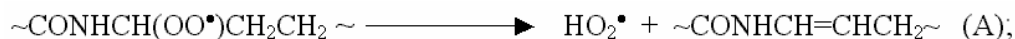
$$\bar{W}_{O_2} \div (k_1 + 2k_2) \cdot \sqrt{I_0} \quad (4)$$

можлива лише у випадку фотохімічної реакції з квадратичним обривом кінетичних ланцюгів при ланцюговому утворенні та витраті проміжного фотоініціатора [15]. Такий механізм виявлений вперше поки що тільки для поліамідів, тобто, є унікальним [10]. Він може бути частково пояснений за допомогою фрак-

де  $PO_2$  — пероксидні макрорадикали типу  $\sim CH_2CONHCH(OO^\bullet)CH_2 \sim$ ;

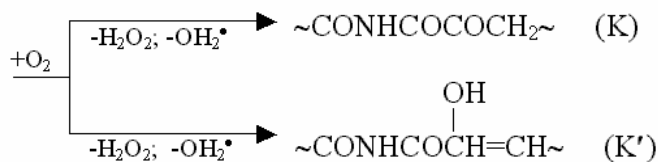
$\Gamma$  – низькомолекулярні радикали (переважно гідропероксид  $HO_2^\bullet$  або супероксид-аніон  $O_2^-$ ); А, К,

$K'$  — проміжні молекулярні продукти, зокрема аліфатичний енамід (А) утворюється при відщепленні радикалу  $HO_2^\bullet$  від пероксидного макрорадикалу  $PO_2$ :



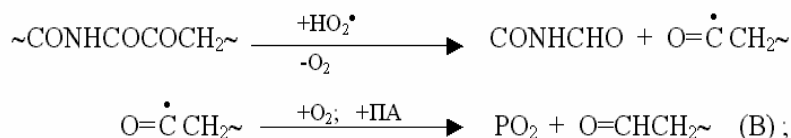
який паралельно легко окиснюється киснем повітря до головних макромолекулярних продуктів стаціонарного фотоокиснення ПА, а саме, насиченого  $\alpha$ -кетоміду (К) та його хімічного ізомеру ненасиченого  $\beta$ -гідроксикетоміду ( $K'$ ) з диференціюючою дією

довгохвильового опромінення та пріоритетним утворенням відповідного проміжного продукту ( $\alpha$ -кетоміду при  $\lambda \geq 365$  нм або його ізомеру  $K'$  при  $\lambda \leq 313$  нм) :



В – кінцевий молекулярний продукт, який утворюється при подальшій взаємодії К або  $K'$  з гідропероксидним радикалом  $HO_2^\bullet$  за механізмом ана-

логічним до реакцій передачі ланцюга з радикальним розривом макромолекул  $\alpha$ -дикетонів:



S – означає розрив макромолекули;  $I_0$  – інтенсивність опромінення при певному режимі фотоініціювання полімеру, зокрема поетапний вклад реакцій

формально-кінетична схема у механізмі ФОД ПА скорочується на одну або дві стадії фотоініціювання. Кінетика стаціонарного режиму довгохвильового

**Таблиця 4**

Залежність ефективності світлозахисної дії ( $ELA_k$ ,  $\gamma_i$ ) та стаціонарної швидкості поглинання кисню ( $\bar{W}_{O_2}$ ) при моделюванні ФОД ПА-548 в кінетичній області від природи та положення замісників в бензо-1,2,3-триазольних структурах додатку ( $d_i$ ), вихідна концентрація якого в полімері ( $C^0_d$ ) складала 1,0 мас.% (0,030-0,044 моль/кг), під дією квантованого довгохвильового ультрафіолету\*

Додатки ( $d_i$ ) із різними замісниками			Товщина плівки	Спектр УФ-опромінення $365 \leq \lambda \leq 436$ нм			
Шифр	M, в.о.	Замісники		2R(l), мкм	$[O_2] \cdot 10^3$ , моль/кг	$\bar{W}_{O_2} \cdot 10^7$ , моль/кг·с	$ELA_k$ ( $\gamma_i$ )
		R	R <sub>2</sub>				
АБТ	225	H	H	22,5	10,2	2,8	0,9(1,2)
А(Ал)БТ	265	H	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	18,5	14,8	1,7	1,5(2,9)
А(ІП)БТ	267	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	18,9	6,0	1,1	2,3(3,2)
(Мл)АБТ	279	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	H	8,5	37,4	9,2	0,3(0,3)
А(Мл)БТ	279	H	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	12,3	8,7	1,1	2,3(4,3)
(Бк)АБТ	322	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NHCO	H	23,1	26,3	3,2	0,8(0,9)
А(Бо)БТ	329	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	9,5	27,4	5,3	0,5(0,7)
КЗ	–	Контрольний зразок без додатку ( $d_i$ )		15,2	12,1	2,5	1,0 (–)

\*Примітка:  $[O_2]$  – кількість поглинання O<sub>2</sub> за 10 годин опромінення;  $\bar{W}_{O_2}$  – швидкість поглинання O<sub>2</sub> розрахована при стаціонарному режимі – ФОД ПА-548 за 10-25 годин опромінення;  $ELA_k$  – кінетична ефективність світлозахисної дії додатку ( $d_i$ ) при відсутності дифузійних обмежень;  $\gamma_i$  ( $\gamma_{st}$ ,  $\gamma_{phs}$ ,  $\gamma_{phi}$ ) – відповідно загальна ефективність світлозахисної дії стабілізатора ( $\gamma_{st}$ ), сенсibiliзуючої дії фотосенсибилізатора ( $\gamma_{phs}$ ) та ініціюючої дії фотоініціатора ( $\gamma_{phi}$ ) у вигляді додатку ( $d_i$ ) із врахуванням механізмів кінетичного інгібування та фізичного УФ-екранування (для конкретних арилбензотриазолів при  $\lambda = 365$  нм в плівках ПА-548 товщиною  $2R(l) < 25$  мкм з  $k_e = 1,03-1,95$ ).

(M7), (M7') і (M8) залежить від величини кванту світла (hv), причому в різних режимах ФОД, як правило, пріоритетною є одна із цих стадій; наприклад, максимально наближене до природного довгохвильове світло з  $\lambda \geq 300$  нм не поглинається хромоформними групами полімеру, тому під його впливом реакція (M8) не проходить, а вклад реакцій (M7) і (M7') визначається спектральною диференціацією довгохвильового УФ-опромінення, внаслідок чого

опромінення ( $365 \leq \lambda \leq 436$  нм), яке спричиняє ФОД згідно механізму реакцій (M1-M7), визначається передачею кінетичного ланцюгу через проміжні продукти (K і K'), де фотоініціатором є тільки  $\alpha$ -кетоемід (K); відповідна зміна концентрацій цих продуктів від початкової K<sub>0</sub> і K'<sub>0</sub> до стаціонарної K<sub>st</sub> і K'<sub>s'</sub> при вирішенні системи диференціальних кінетичних рівнянь:

$$\begin{aligned} \frac{d[PO_2]}{dt} &= -(k_2 + k'_2) \cdot [PO_2] + k_3[r] + [r] \cdot \{k_5[K] + k'_5[K']\} - k_6[PO_2] \cdot [r] + 2k_7I_0[K]; \\ \frac{d[r]}{dt} &= (k_2 + k'_2) \cdot [PO_2] - k_3[r] - [r] \cdot \{k_5[K] + k'_5[K']\} - k_6[PO_2] \cdot [r]; \\ \frac{d[K]}{dt} &= \frac{k_4}{k_4 + k'_4} k_2[PO_2] - k_5[K] \cdot [r] - k_7I_0[K]; \\ \frac{d[K']}{dt} &= \frac{k'_4}{k_4 + k'_4} k_2[PO_2] - k'_5[K'] \cdot [r]; \\ \frac{d[O_2]}{dt} &= (k_1 + 2k_2) \cdot [PO_2] + k_3[r] - k_6[PO_2] \cdot [r] + 2k_7I_0[K] \end{aligned}$$

Особливо слід відмітити, що диференціальне рівняння для розривів макромолекул за функцією  $dS/dt$  не розглядається внаслідок досить малої точності в'язкосних методів визначення розривів –  $S$  при

ФОД ПА у кінетичній області [2,14] у порівнянні з точністю визначення швидкості поглинання кисню –  $W_{O_2}$ , яка описується такими функціями:

$$K = K_{st} \left[ \cosh\left(\frac{F + Gt}{2}\right) \right]^2;$$

$$K' = K_{st} - \frac{(K'_{st} - K_0) \cdot \left[ \sinh\left(\frac{F + Gt}{2}\right) \right]^{Ak'_5G}}{\sinh\left(\frac{F}{2}\right)};$$

де  $F, G, A, k'_5$  – відомі параметри з визначеним фі-

зичним змістом:

$$F = \ln \left[ \frac{(K_0)^{1/2} - (K_{st})^{1/2}}{(K'_{0})^{1/2} - (K'_{st})^{1/2}} \right]; G = - \left[ \frac{k_7}{k_5} I_0 \left( \frac{k_7}{k_5} I_0 + 4 \frac{k_2}{k_6} \right) \right]^{1/2} \frac{k_5}{2};$$

$$A = 2 \frac{k_2}{k_3} \left( \frac{k_2 k_7 I_0}{k_6 k_2} K_{st} \right)^{1/2};$$

де  $k_i$  – константа швидкості, індекс (i) відповідає порядковому номеру реакції в принциповій схемі механізму (M1-M8) довгохвильового фотоокиснення аліфатичних поліамідів.

На основі одержаних кінетичних параметрів можна кількісно визначити практичні можливості стабілізації ПА та проводити модельне прогнозування світлозахисної ефективності багатофункціональних додатків введених у полімер реально за 5-20 годин квантованого довгохвильового УФ-опромінення [40,41]. На основі цього нами запропоновані кінетичні експрес-методи оцінки ФОД та ЕЛА певних структур (St, Phs, Phi)  $d_i$  під дією довгохвильового ультрафіолету невисокої інтенсивності ( $I_0$ ) на поліамідні об'єкти [2,42]. При відсутності дифузійних обмежень кінетична ефективність світлозахисної дії (ЕЛА<sub>k</sub>) досліджуваних додатків ( $d_i$ ) визначалася співвідношенням стаціонарних швидкостей поглинання кисню при ФОД полімеру у відсутності та присутності введеного  $d_i$ :

$$E_{LA_k} = (\bar{W}_{O_2})_o / (\bar{W}_{O_2})_d; \quad (5)$$

а його загальна ефективність світлозахисної дії ( $\gamma_i$ ) із врахуванням коефіцієнтів фотоекранування ( $k_e$ ) розраховувалася за виразом:

$$\gamma_i = k_e (\bar{W}_{O_2})_o / (\bar{W}_{O_2})_d; \quad (6)$$

тоді на основі формул (2,6) матимемо наступний вираз  $\gamma_i$  для ПА-зразків, який поєднує фотофізичні (екранування, гасіння S,T-станів) та хімічні (надекранування) світлозахисні ефекти:

$$\gamma_i = \frac{(D_p + D_d)(1 - 10^{-D_p}) \cdot (\bar{W}_{O_2})_o}{D_p [1 - 10^{-(D_p + D_d)}] \cdot (\bar{W}_{O_2})_d}. \quad (7)$$

Враховуючи недавно підтверджений експериментально  $\alpha$ -кетоїмідний механізм ФОД звичайних аліфатичних поліамідів промислового виробництва [43] в умовах довгохвильового кінетичного режиму (при малих  $I_0, \lambda \geq 365$  нм,  $2R < 30$  мкм,  $[K] = const$ ) та специфіку раніше одержаної [14,15] залежності (4) вираз (7) матиме остаточний вигляд:



Таблиця 5

Залежність ефективності світлозахисної дії (ELA<sub>к</sub>) та стаціонарної швидкості поглинання кисню (W<sub>O<sub>2</sub></sub>) при моделюванні ФОД ПА-548 в кінетичній області від положення і кількості алкільних замісників в арилоксамідній структурі додатку (d<sub>i</sub>) під дією квантованого довгохвильового ультрафіолету\*

Додатки (d <sub>i</sub> ) із різними замісниками			Товщина плівки	Спектр УФ-опромінення 365 ≤ λ ≤ 436 нм				
Шифр	M, в.о.	C <sup>o</sup> <sub>d</sub> , мас.% (моль/кг)		2R(I), мкм	[O <sub>2</sub> ]·10 <sup>7</sup> , моль/кг		W̄ <sub>O<sub>2</sub></sub> ·10 <sup>7</sup> , моль/кг·с	
			A		B	A	B	
ОА	240	0,5 (0,021)	21,2	5,6	7,2	1,4	1,3	1,9-2,0
(2М)ОА	254	0,2 (0,008)	14,1	4,9	6,7	1,7	1,6	1,5-1,6
(2М)ОА	254	1,0 (0,039)	12,9	7,0	8,5	1,4	1,3	1,9-2,0
2М(ПіП)ОА	≈465	1,0 (0,022)	17,2	6,1	7,4	1,6	1,2	1,8-2,1
(ГіП)ОА	493	0,5 (0,010)	23,7	5,4	–	1,4	–	2,0
КЗ	Контрольний зразок без додатку (d <sub>i</sub> )		12,1	8,9	11,6	2,8	2,5	1,0

\*Примітка: 2М(ПіП)ОА – умовне позначення суміші С-ізопропілпохідних 2-метилдифенілоксаміду з переважачим вмістом несиметрично заміщеного 2-метил-2',3,4',5,5'-пентаізопропілдіфенілоксаміду; А та В – відповідна кількість поглинання O<sub>2</sub> за 7 та 10 годин опромінення; A<sub>W</sub> та B<sub>W</sub> – відповідні швидкості поглинання O<sub>2</sub> розраховані при стаціонарному режимі ФОД за 8 та 13 годин опромінення; γ<sub>st</sub> – загальна ефективність світлозахисної дії (ELA) стабілізатора (St) у вигляді додатку (d<sub>i</sub>) із врахуванням механізмів кінетичного інгібування та фізичного УФ-екранування (для конкретних арилоксамідів при λ = 365 нм в плівках ПА-548 товщиною 2R < 25мкм з k<sub>c</sub> ≤ 1,01).

$$\gamma_i = \frac{(D_p + D_d)(1 - 10^{-D_p}) \cdot (k_1 + 2k_2)_o}{D_p [1 - 10^{-(D_p + D_d)}] \cdot (k_1 + 2k_2)_d}; \quad (8)$$

який комплексно зв'язує світлозахисні ефекти концентраційно-інгредієнтного фотоекранування та пріоритетні стадії кінетичного інгібування чи сенсibilізованого ініціювання загального процесу фотоокиснення поліамідів. Залежність (8) в контексті ІТМ АС ПА одночасно виступає важливим критерієм фотохімічної дії введених в полімер додатків на самих ранніх стадіях деструкції, в умовах максимально наближених до природного старіння та практично безпечної експлуатації (p-d)-системи відповідно, якщо γ<sub>i</sub>(γ<sub>st</sub>) > 1, то d<sub>i</sub> – ефективні світлостабілізатори, які інгібують ФОД ПА, якщо γ<sub>i</sub> ≈ 1, то d<sub>i</sub> – практично не впливають на фотохімічний процес або реальна їх дія знівельована іншими параметрами, якщо γ<sub>i</sub> (γ<sub>phys</sub>, γ<sub>phi</sub>) < 1, то d<sub>i</sub> – проявляють виражені сенсibilізуючі чи фотоініціюючі властивості [2,40].

При фотоокисненні поліамідного волокна (ПА-6 тканини) в дифузійно-кінетичній області (2R = 30-100 мкм) вираз (5) має лише відносний характер оцінки ФОД та ELA<sub>r</sub> відповідних структур d<sub>i</sub>, в якому використовувалися при стандартизованих умовах

УФ-опромінення (I<sub>0</sub>, λ, τ, 2R, T К до ± 0,05 К) виключно квазістаціонарна відносна швидкість поглинання кисню [25,30]. Результати кінетичних досліджень ФОД ПА у присутності попередньо синтезованих арил(бензотриазольних і оксамідних) структур представлені в таблицях (4-7), де за виразами (5,7) розраховані відповідні кінетично інгібовані (за механізмами надекранування) та загальні світлозахисні ефекти d<sub>i</sub> в процесі фотоокиснення поліамідів при відсутності дифузійних обмежень (ПА-548, табл. 4-6) та в умовах дифузійного впливу O<sub>2</sub> (ПА-6, табл. 7). Встановлено, що значення ELA<sub>к</sub> введених d<sub>i</sub> в межах до (0,8-4,4) · 10<sup>-2</sup> моль/кг ПА-548 відповідно складали 0,3-2,3 рази, а при врахуванні фотоекрануючої здатності конкретного УФ-абсорбера (табл. 1) загальна ефективність його світлозахисної дії (γ<sub>i</sub>) знаходилась в межах 0,3-4,3 рази і суттєво залежала від природи та положення функціональних замісників у молекулі додатку. В той же час у кінетичній області ФОД спостерігалось практично повне нівелювання впливу молекулярної маси в межах 225 ≤ M ≤ 493 близьких за природою додатків на відміну від їх кореляційно-визначених термофугативних властивостей [31,32]. За допомогою дериватографічних методів аналізу (TG, DTG, DTA) в умовах термоокисної деструкції

встановлені певні кореляційні залежності термостійкості та фугативної леткості від молекулярної маси (M), природи та положення замісників у молекулі

лімеру [4].

O, C-блоковані АБТ при ФОД ПА проявляли виражені протилежнонаправлені стабілізаційно-

Таблиця 6

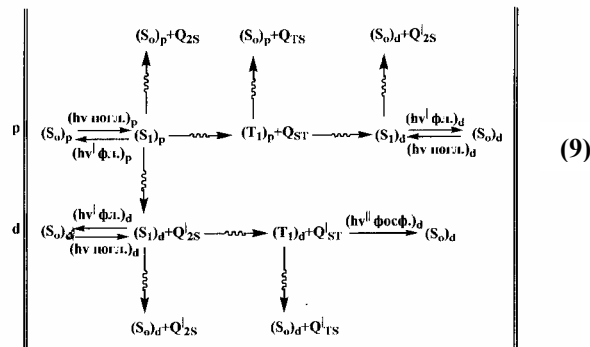
Залежність ефективності світлозахисної дії (ELAK) та стаціонарної швидкості поглинання кисню ( $W_{O_2}$ ) при моделюванні ФОД ПА-548 в кінетичній області у присутності спеціально синтезованих для арилоксамідів модельних структур ( $d_m$ ) під дією квантованого довгохвильового ультрафіолету \*

Арилоксамідні модельні добавки ( $d_m$ )			Товщи на плівки	Спектр УФ-опромінення $365 \leq \lambda \leq 436$ нм		
Повна хімічна назва [шифр]	M, в.о.	C <sup>0</sup> , мас.%, (моль/кг)	2R (l), мкм	[O <sub>2</sub> ]·10 <sup>3</sup> , моль/кг	W <sub>O<sub>2</sub></sub> ·10 <sup>7</sup> , моль/(кг·с)	ELAK (γ <sub>i</sub> )
N,N'-Дибензилоксамід [(ДБ)ОА]	268	1,0 (0,037)	13,1	13,3	3,1	0,9
2,3-Диоксотетрагідрокхіносалін [(ДОТ)ХА]	162	1,0 (0,062)	23,8	16,4	4,3	0,7
4-(2'-Окси-4',5'-диметилфеніл)фгалазон-1 [(ОМФ)ФА]	266	1,0 (0,038)	24,2	16,9	4,1	0,7
Контрольний зразок без добавки ( $d_m$ ) [КЗ]	—	—	12,1	10,2	2,8	1,0

\*Примітка: [O<sub>2</sub>] – кількість поглинання O<sub>2</sub> за 10 год. опромінення; W<sub>O<sub>2</sub></sub> – швидкість поглинання O<sub>2</sub> розрахована при стаціонарному режимі ФОД ПА-548 у кінетичній області за 8 год. опромінення; у досліджуваних умовах ELAK ≈ γ<sub>i</sub>, бо коефіцієнти фотоекранування (k<sub>e</sub>) для d<sub>m</sub> не визначалися і в першому наближенні прийняті спів розмірними з арилоксамідними заміщеними структурами, де k<sub>e</sub> ≤ 1,03.

попередньо синтезованих арил(оксамідних і бензотриазольних) додатків. При введенні у структуру стабілізатора функціональних груп споріднених з полімерною матрицею, достатній його термостійкості (до 573 К при R<sup>T</sup> > 70 %) та молекулярній масі (M ≥ 300) практично досягається низька фугативна леткість і підвищена міграційна стійкість додатку, які особливо йому необхідні для організації ІТМ АС чи прогнозування можливих аварійних ситуацій при нестандартних умовах переробки та експлуатації по-

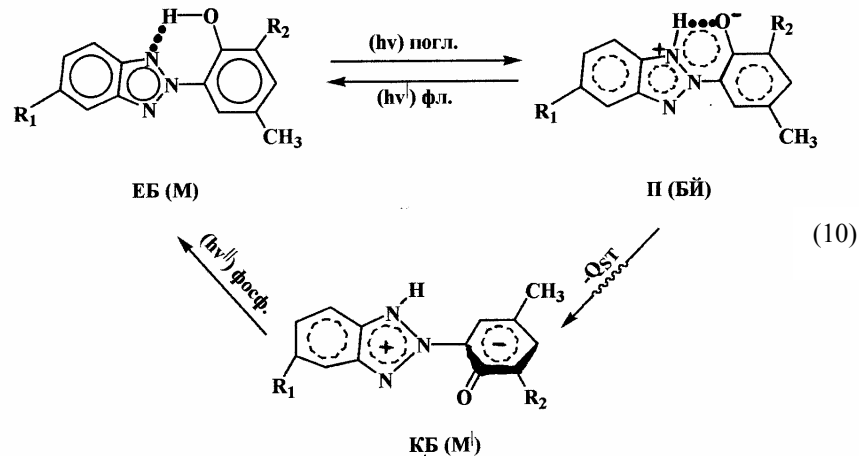
сенсibiliзуючі (St-Phs) властивості (табл. 4), загальний механізм їх біфункціональної дії визначався місцем і природою замісників в положенні 2' та 3' молекули АБТ, відповідними спектральнолюмінесцентними особливостями (табл. 2, 3) та переважаною дією фотофізичної дезактивації S-S, S-T, T-S та T-T електронно-збуджених станів макромолекул полімеру (p) додатками (d<sub>i</sub>) арилбензотриазольних структур при фотоокиснювальній УФ-деградації поліамідів (схема 9):



Загальний механізм переважаної фотофізичної дезактивації електронно-збуджених станів макромолекул полімеру додатками арилбензотриазольних структур при фотоокиснювальній УФ-деградації поліамідів, де (S<sub>0</sub>)<sub>p</sub> та (S<sub>0</sub>)<sub>d</sub> – не збуджені синглетні стани; (S<sub>1</sub>)<sub>p</sub>, (T<sub>1</sub>)<sub>p</sub> та (S<sub>1</sub>)<sub>d</sub>, (T<sub>1</sub>)<sub>d</sub> – синглетні (S<sub>1</sub>) та триплетні (T<sub>1</sub>) нижні електронно-збуджені стани полімерного фотоініціатора p і додатку d<sub>i</sub>; Q<sub>2S</sub>, Q<sub>ST</sub>, Q<sub>TS</sub> та Q<sub>2S</sub>, Q<sub>ST</sub>, Q<sub>TS</sub> – теплова енергія внутрішніх (2S) та інтеркомбінаційних (ST, TS) конверсій, а також квантової енергії поглинання (hv<sup>погл.</sup>)<sub>p</sub>, (hv<sup>погл.</sup>)<sub>d</sub>, чи люмінесцентного випромінювання згідно процесів довгохвильової флуоресценції (hv<sup>фл.</sup>)<sub>p</sub>, (hv<sup>фл.</sup>)<sub>d</sub>, де v' < v та аномальної для структурного додатку тривалої фосфоресценції (hv<sup>фосф.</sup>)<sub>d</sub>, де v' < v відповідно полімерного фотоініціатора p і додатку d<sub>i</sub>.

Конкретні механізми захисної чи фотосенсибілізуючої дії ефекту надекранування АБТ при ФОД ПА в кінетичній області зумовлені фотофізичною дезактивацією S-S, S-T, T-S електронно-збуджених станів відповідно при фотопереносі протону і фотохімічній

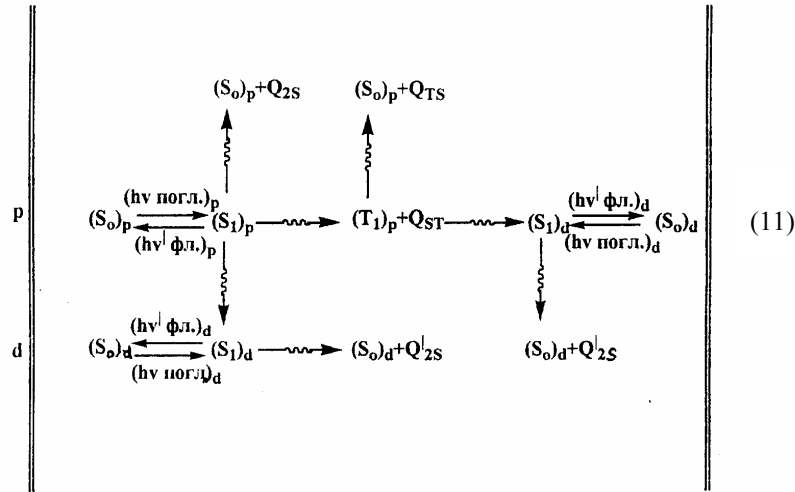
кетонізації введеного додатку ( $d_i$ ) в процесі кетоенольної таутомерної ізомеризації з утворенням типу біполярно-йонних [37] і просторово незатруднених хіноідно-бензотриазольних [34] структур (схема 10):



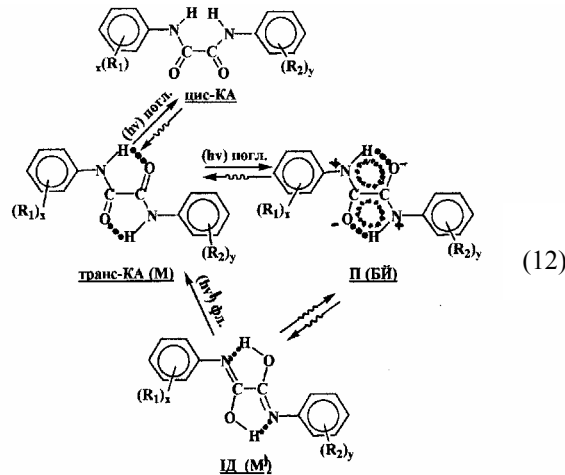
Механізми біфункціональної (захисної чи фотосенсибілізуючої) дії ефекту надекранування арилбензотриазольних структур при фотоокиснювальній УФ-деградації поліамідів, зумовлені фотофізичною дезактивацією синглет-синглетних (S-S), синглет-триплетних (S-T), чи триплет-синглетних (T-S) електронно-збуджених станів відповідно при фотопереносі протону і фотохімічній кетонізації введеного додатку ( $d_i$ ) в процесі кето-енольної таутомерної ізомеризації:  $EB (M) \leftrightarrow П (БЙ) \xrightarrow{hv} КБ (M') \rightarrow EB (M)$ ; де EB – вихідна енольна (M) форма в  $(S_0)_d$ -стані; П – електронно-збуджена в  $(S_1)_d$ -стані полярізаційно-резонансна структура типу біполярного йону (БЙ), відповідальна за блокуване флуоресцентне  $S_1 \rightarrow S_0$  випромінювання при  $\nu' < \nu$  та аномальний стоксовий зсув [знаки (+) та (-) не передають істинного розподілу зарядів і є лише формальним перерозподілом електронної густини у валентній структурі П-форми]; КБ – фотокетонізована ( $M'$ ) ізомерна форма у  $(T_1)_d$ -збудженому стані відповідальна за складноструктурну довготривалу та інтенсивну  $T_1 \rightarrow S_0$  фосфоресценцію при  $\nu' < \nu$ ;  $Q_{ST}$  – тепла енергія інтеркомбінаційних (S, T) конверсій.

Очевидно, довготривала та інтенсивна фосфоресценція молекул оксиарилбензотриазолів зумовлена накопиченням хіноідно-бензотриазольних структур та блокуванням флуоресцентного випромінювання (специфічне зниження енергії стоксового зміщення, табл. 3) сприяли переважаючому впливу механізму фотосенсибілізованої дії ( $\gamma_{phs} = 0,3-0,9$ )  $d_i$  в процесі кінетичного (ПА-548 при  $2R < 30$  мкм) і дифузійно-кінетичного (ПА-6 при  $2R \gg 30$  мкм) фотоокиснення поліамідів (табл. 4,7), зокрема для О-алкеніл-, О-карбамоіл-, О, С-бензоїлзаміщених та незаміщених оксиарилбензотриазолів [44]. На відміну від похідних АБТ арилоксамідні структури (ОА) в тому числі їх промислові аналоги типу Sanduvor MSU та EPU є хімічно неактивними УФ-абсорберами з низькими міграційними та фотоекрануючими властивостями в області довгохвильового ультрафіолету (табл. 1) та практичною відсутністю поглинання видимого світ-

ла, механізм захисної дії яких поки що конкретно не визначений [20,41]. Як видно, з табл. 5,7 при введенні ОА до  $(0,8-3,9) \cdot 10^{-2}$  моль/кг (0,2-1,0 мас.%) у ПА-548 та (0,3 мас.%) у ПА-6 під впливом довгохвильового ультрафіолету спостерігалось ефективно інгібування фотоокиснювальної деструкції як безбарвних так і забарвлених дисперсними барвниками поліамідів в кінетичній та дифузійно-кінетичній [28,30] областях ФОД в 1,4-2,3 разів. При відсутності дифузійних обмежень та  $C_d^0 = (1,0-3,9) \cdot 10^{-2}$  моль/кг ПА-548 для похідних ОА світлозахисний ефект визначався виключно стабілізаційними властивостями однонаправленої бінарної дії (кольоро- та світлостабілізатора), який практично не залежав від ефекту екранування (табл. 1), положення та кількості введених алкільних чи алкоксильних замісників в ароматичному циклі арилоксаміду ( $\gamma_{st} \approx ELA_k = 1,8-2,1$ ; табл. 5).



Загальний механізм переважаючої фотофізичної дезактивації електронно-збуджених станів макромолекул полімеру додатками арилоксамідних структур при фотоокиснювальній УФ-деградації поліамідів, де  $(S_0)_p$  і  $(S_0)_d$  – не збуджені синглетні стани;  $(S_1)_p$ ,  $(T_1)_p$  та  $(S_1)_d$  – синглетні ( $S_1$ ) і триплетні ( $T_1$ ) нижні електронно-збуджені стани полімерного фотоініціатора  $p$  та додатку  $d$ ;  $Q_{2S}$ ,  $Q_{ST}$ ,  $Q_{TS}$  і  $Q'_{2S}$  – теплова енергія внутрішніх (2S) та інтеркомбінаційних (ST, TS) конверсій, а також квантованої енергії поглинання  $(h\nu_{\text{погл.}})_p$ ,  $(h\nu_{\text{погл.}})_d$  чи люмінесцентного випромінювання згідно процесів довгохвильової флуоресценції  $(h\nu^l_{\text{фл.}})_p$ ,  $(h\nu^l_{\text{фл.}})_d$ , де  $\nu^l < \nu$  відповідно полімерного фотоініціатора  $p$  (переважно кетоїмідної (К) структури за механізмом фотоокиснення ПА Постнікова) і додатку  $d$ .



Механізми захисної дії стабілізаційного ефекту надсканування арилоксамідних структур при фотоокиснювальній УФ-деградації поліамідів, зумовлені пріоритетною фотофізичною дезактивацією синглет-синглетних (S-S) електронно-збуджених станів відповідно при фотопереносі протону і карбамідоїмідольній таутомерії введеного додатку ( $d_i$ ):  $\text{транс-КА} \rightleftharpoons \text{П(БИ)} \rightleftharpoons \text{ІД (М')} \rightarrow \text{транс-КА (М)}$ , де КА – вихідна (М) карбамідна форма в  $(S_0)_d$  – стані; П-електронно збуджена поляризаційно-резонансна структура типу біполярного йону (БИ), в якому знаки (+) та (-) не передають істинного розподілу зарядів і є лише формальним перерозподілом електронної густини у валентній структурі П форми; ІД – метастабільна (М') імідольна форма, відповідальна за флуоресцентне  $S_1 \rightarrow S_0$  випромінювання та аномальний стоксовий зсув в  $(S_1)_d$  – стані; а також при транс-цис карбамідній фотоізомеризації введеного додатку ( $d_i$ )  $\text{транс-КА (М)} \rightleftharpoons \text{цис-КА}$  внаслідок теплової дисипації енергії в процесі внутрішньоконбінаційних  $S_1 \rightarrow S_0$  конверсій при  $\nu^l < \nu$ .

Стабілізаційні властивості ОА зумовлені додатковим захисним ефектом надсканування за рахунок переважаючої дії фотофізичної дезактивації S-S, S-T

оресценції у арилоксамідів, висока їх фотохімічна стійкість, а також здатність утворювати внутрішньомолекулярні зв'язки в карбамідній (КА) та імідольній

**Таблиця 7**

Залежність відносної ефективності світлозахисної дії ( $ELA_r$ ) та квазістаціонарної швидкості поглинання кисню ( $W_{O_2}$ ) при моделюванні ФОД в дифузійно-кінетичній області забарвленого дисперсним пурпурним (Ж) та безбарвного поліамідного волокна (ПА-6 тканини) від природи введеного додатку ( $d_i$ ) при вихідній концентрації  $C_d = 0,3$  мас.% під дією квантованого довгохвильового ультрафіолету\*

Додатки ( $d_i$ )	Забарвлення тканини	Спектр УФ-опромінення					
		$\lambda > 300$ нм			$365 \leq \lambda \leq 436$ нм		
Шифр (промислові аналоги)	$[CoI]_{0\%}$ , мас.%	$[O_2] \cdot 10^3$ , моль/кг	$W_{O_2} \cdot 10^7$ , моль/(кг·с)	$ELA_r$	$[O_2] \cdot 10^3$ , моль/кг	$W_{O_2} \cdot 10^7$ , моль/(кг·с)	$ELA_r$
АБТ (Tinuvin P)	—	21,6	9,3	1,2	14,9	6,8	0,6
А(Ал)БТ	—	—	—	—	10,5	5,1	0,8
дМ(Мо)ОА (Sanduvor MSU)	1,2	—	—	—	6,1	1,9	1,4
	—	11,7	4,9	2,4	5,3	1,8	2,3
(КЗ) <sub>б</sub>	—	27,6	11,6	1,0	9,4	4,2	1,0
(КЗ) <sub>з</sub>	1,2	—	—	—	9,2	2,6	1,0

**Примітка:** дМ(Мо)ОА – умовне позначення 2,4-диметил-2'-метоксибензілоксаміду;  $[O_2]$  – кількість поглинання  $O_2$  тканинним зразком за 5 год. опромінення;  $W_{O_2}$  – відносна швидкість поглинання  $O_2$  при квазістаціонарному режимі ФОД ПА-6 за 5-13 год. опромінення;  $ELA_r$  – відносна ефективність світлозахисної дії додатку ( $d_i$ ) при певних дифузійних обмеженнях ФОД у стандартизованих умовах ( $I_0$ ,  $\lambda$ ,  $\tau$ , T К до  $\pm 0,05$  К) опромінення тканинного зразку; відповідно безбарвні (КЗ)<sub>б</sub> і забарвлені (КЗ)<sub>з</sub> контрольні зразки без додатку  $d_i$ .

та T-S електронно-збуджених станів макромолекул полімеру (р) додатками ( $d_i$ ) арилоксамідних структур (схема 11) відповідно внаслідок квантованого поглинання світла при фотопереносі протону та карбамідо-імідольній чи структурній транс-цис конформаційно-карбамідній таутомерних ізомеризаціях введеного  $d_i$  (схема 12) [29].

#### IV. Експериментальна перевірка фотохімічного механізму захисної дії арильних структур у контексті УФ-радіаційної атмосферостійкості поліамідів

Наглядним підтвердженням запропонованого механізму захисної дії додатків ОА є результати кінетичних досліджень ФОД плівки ПА-548 (табл. 6) та волокна ПА-6 (табл. 7) у присутності спеціально синтезованих модельних сполук [13,30], в яких заміна арилоксамідної групи в структурі  $d_i$  на бензілоксамідну, а також повна або часткова фіксація NH протону в досліджуваних структурах сприяють явно вираженому сенсibiliзованому фотоокисненню ПА( $\gamma_i=0,7-0,9$ ).

Також відомо, що при N-метилуванні карбамідної групи світлозахисні властивості додатків погіршуються [14]. Отже, наявність в кінетичній області додаткового захисного ефекту надсканування УФ-радіації і аномально великого стокового зсуву флу-

(ІД) формах за типом водневих зв'язків у фенілоксамінових кислотах, свідчить про можливість реалізації переважно фізичного механізму стабілізації шляхом гасіння або безвипромінювальних внутрішніх та інтеркомбінаційних конверсій (схеми 11,12), де реакції радикального інгібування малоімовірні. На користь такого припущення були одержані порівняльні дані з кінетики накопичення вільних радикалів при 77 К у процесі опромінення довгохвильовим світлом плівки ПА-548 у присутності арилоксамідної моделі 2-метилдифенілоксаміду, які практично не відрізнялися від кінетики накопичення вільних радикалів в нестабілізованих ПА-зразках. При опроміненні кристалів N,N'-дифенілоксаміду (ОА) світлом з  $\lambda > 280-290$  нм (фільтр ВС-7) при 77 К на ЕПР-спектрі фіксувався лише безструктурний синглет [15], в той же час

для  $Ag \dot{N}H$  радикалів повинен спостерігатися сигнал з характерною триплетною структурою [8]. Одержані результати прямо або опосередковано підтверджують припущення про наявність світлозахисних властивостей у сполук ОА за рахунок рухливого NH протону внаслідок можливості утворення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків та його фотопереносу при УФ-опроміненні. Однак, порівнюючи  $ELA_k$  та можливість реалізації механізму гасіння S-T, S-S, T-T станів у арилоксамідів, особливо в умовах багатofакторного природного старіння, не можна повністю заперечувати і часткового вкладу в загальну стабілізуючу дію реакцій радикального інгібування аналогічно диариламінам типу Неозон Д

і Н-1 [11].

Світлозахисні властивості модифікованих арилбензотриазолів при фотознебарвленні дисперсійних барвників та фотоокиснювальній деградації поліамідного волокна суттєво залежать від спектрально-люмінесцентних [15], термогравіметричних [31] та концентраційно-структурних [22-27] параметрів досліджуваних додатків, а також технологічних умов стабілізації та інсоляції стандартних полімерних зразків. За попередніми даними [41] сумарний ефект захисту від ФОД визначається багатьма факторами, згідно фотохімічної моделі окиснення полімеру [10], які лімітують сферу їх дії, переважно в аморфних шарах поверхні хімічного волокна [11] і часто стають основними критеріями ІТМ АС, ЕЛА або  $\gamma_i$  функціональних додатків, де синтезовані арильні структури можуть діяти одночасно за декількома механізмами хімічного інгібування та фоточутливості, УФ – екранування та фотофізичної дезактивації S-T чи T-S електронно-збуджених станів (схеми 9,10) при конкуруючих реакціях фотопереносу протону на бензотриазольну чи кетогрупу бензофенонового циклів [44]. Зокрема при заміні фенольного протону у положенні 2' молекули АБТ на алкільний, алкенільний, ацильний чи карбамойльний радикал фотоекрануючий ефект (РЕ) в області довгохвильового ультрафіолету при  $\lambda \geq 365$  нм О-блокованого додатку зменшується в 10-15 разів (табл. 1), специфічне складно структурне люмінесцентне випромінювання з ефективною дисипацією світлової енергії ( $v''_{\text{фос.}}, v''_{\text{фл.}} \ll v_{\text{погл.}}$ ) на початковій стадії ФОД практично не спостерігається, що свідчить про відсутність проходження реакції внутрішньомолекулярного фотопереносу протону з утворенням біполярно-йонних хіноїдно-бензотриазольних структур [15,34], а загальна фотохімічна ефективність ( $\gamma_i$ ) визначається сенсibiliзуючою чи фотоініціюючою дією введеного в ПА-548 додатку  $\gamma_i = 0,3-0,9$  рази, на відміну від алкіл чи алкеніл С-блокованих в положення 3' АБТ-стабілізаторів, для яких спостерігається характерне структурно-ідентифіковане флуоресцентно-фосфоресцентне свічення (рис. 1) з дезактивацією збудженого стану біполярного йону АБТ шляхом інтеркомбінаційних переходів (схеми 9,10), зумовлюючи загальний світлозахисний ефект додатку  $\gamma_{\text{ст}} = 2,9-4,3$  рази (табл. 4) з позитивною кореляцією за основними фізико-механічними параметрами [26,27]. З допомогою комплексних фізико-хімічних модельних досліджень нами показано, що створення “супер УФ-абсорберів” на основі гібридних структур, які володіють високою фотоекрануючою здатністю у широкому спектрі довгохвильового опромінення ( $\epsilon_{300} \approx 1,8 \cdot 10^4$  і  $\epsilon_{365} \approx 1,1 \cdot 10^4$  л/моль-см), містять у своїй молекулі одночасно фрагменти відомих світлостабілізаторів типу Tinuvin Р та Cyasorb UV-9 [45], навіть при відсутності О-блокування фенольного протону, недоцільне, тому, що захисні функції стабілізуючих окси(бензотриазол-бензофенонових) фрагментів додатку не є адитивними і часто при фотоокисненні полімеру в кінетичній області згідно запропонованого механізму [44,46]

проявляють кінетичний та загальний фотосенсибилізуючий ефект  $ELA_K = 0,5$  чи  $\gamma_{\text{phs}} \approx 0,7$  разів при  $k_e = 1,5-1,6$  (табл. 4).

При відповідних умовах стандартизованого ФОД ПА-модельювання в Федометрі-25F виявлена симбатна кореляційна залежність між  $k_e$ ,  $I_0$ ,  $W_{O_2}$ ,  $ELA_K$  та  $ELA_T$  введеного додатку, його структурою та змінами основних фізико-механічних (залишкової міцності та молекулярної маси, подовження при розриві, характеристичної в'язкості) та інгредієнтно-колеристичних (світлостійкості забарвлення, залишкової концентрації барвника) характеристик забарвлених чи безбарвних поліамідних композицій в дифузійно-кінетичній області ФОД ПА [27-30,41]. Дослідження фотоокиснення поліамідів у кінетичній області в присутності похідних диарилноксамідів (ОА) типу Sanduvor MSU та 2-оксиарилбензотриазолів (АБТ) типу Tinuvin Р відповідно були підтверджені кінетичними дослідженнями процесів фотознебарвлення барвника та інгібування ФОД власне поліамідних тканинних зразків ПА-6 у дифузійно-кінетичній області під дією поліхроматичного ( $\lambda > 300$  нм) та монохроматичного ( $365 \leq \lambda \leq 436$  нм) довгохвильового ультрафіолету невисокої інтенсивності ( $I_0 < 2,0 \cdot 10^{-8}$  Ейнштейн/см<sup>2</sup>·с) в умовах максимально наближених до природного старіння (табл. 7). Проведена кореляція залежностей між основними фізико-механічними показниками та кінетикою фотоокиснення ПА вказує на безперспективність застосування промислових додатків типу Tinuvin Р для світлозахисту поліамідів. Вони виявилися неефективними світлостабілізаторами як забарвлених так і безбарвних ПА тканин, для яких при  $\lambda > 300$  нм захисний ефект незначний ( $ELA_T = 1,2$ ), зумовлений виключно фотоекрануванням полімеру додатком чи барвником, а також – активними сенсibiliзаторами при  $\lambda > 365$  нм ( $ELA_T \approx 0,6-0,8$ ) довгохвильового окиснення поліамідів. В той же час похідні ОА проявили себе виключно як однонаправлені біфункціональні світлостабілізатори у плівкових (ПА-548) та тканинних (ПА-6) зразках з приблизно однаковою ефективністю ( $ELA_{K,T} \approx 1,8-2,4$ ) в умовах довгохвильового опромінення. Найбільш ефективними світлостабілізаторами із класу Sanduvor виявилися алкільні та алкоксильні несиметрично заміщені ОА, причому з позитивною кореляцією за основними фізико-механічними характеристиками та підвищеною світлостійкістю кольору забарвленої тканини [28]. Розроблені методи та синтезовані додатки можна використовувати для моделювання ФОД і управління експлуатаційною довговічністю поліамідного волокна при організації ІТМ чи прогнозуванні аварійних ситуацій в контексті техногенно-екологічної безпеки УФ-радіаційної атмосферостійкості полімерів [47-49].

## V. Висновки

1. На основі вивчених спектрально-люмінесцентних, термогравіметричних та кінетичних влас-

тивостей спрямовано синтезованих арил(оксамідів і бензотриазолів) вперше експериментально визначені в процесі фотоокиснювальної деградації (ФОД) аліфатичних поліамідів у кінетичній області при відсутності дифузійних обмежень ( $W_{O_2}$ )<sub>r</sub> << W<sub>d</sub> в залежності від структури додатку ( $d_i$ ), введеного в полімер, практично можливі захисні ефекти фотоекранування, кінетичного надекранування та загальної світлозахисної дії, які відповідно складали  $k_e$  (E,%) = 1,01÷2,28 (1,0÷56,1%),  $ELA_k = 0,3÷2,3$  та  $\gamma_i = 0,3÷4,3$  рази.

2. Показано, що одержані значення енергії нижніх  $E(S_1)$  – синглетних і  $E(T_1)$  – триплетних електронно-збуджених станів для ( $d_i$ ), аномальне стоксове та специфічне зміщення енергії між вихідною (M) та поляризаційно-резонансною (П) біполярною структурами, в основному, відповідальні за фотохімічні механізми світлозахисної дії досліджуваних УФ-абсорбційних арильних додатків.

3. З допомогою фізико-хімічних методів у мікроманометричному динамічному режимі вперше у присутності спеціально синтезованих модельних сполук ( $d_m$ ) проведена перевірка пріоритетного механізму біфункціональної (стабілізаційно-сенсibiliзуючої) дії арильних структур на фотофізичні та кінетичні процеси поліамідного фотоокиснення під дією довгохвильового ультрафіолету ( $\lambda > 300$  нм чи

$365 \leq \lambda \leq 436$  нм) невисокої інтенсивності ( $I_0 < 2,0 \cdot 10^{-8}$  Ейнштейн/см<sup>2</sup>·с) в ізотермічному ( $T = 303,15 \pm 0,05$  К) кисневому середовищі, властивості яких симбатно корелюють із змінами основних фізико-механічних характеристик ПА-композицій у дифузійно-кінетичній області фотоокиснення та відповідають умовам максимально наблизеним до природного старіння.

4. Розроблений перспективний швидкісний метод  $W_{O_2}$  – контролю фотоокиснювальної деградації та ефективності світлозахисної дії ( $ELA$ ,  $\gamma_i$ ) введених додатків ( $d_i$ ) від їх структурно-концентраційних параметрів, який можна успішно використовувати для експрес-скринінгу новосинтезованих захисних структур ( $d_i$ ), при моделюванні ФОД з метою управління експлуатаційною довговічністю ПА-волонкна в контексті техногенно-екологічної безпеки, зокрема для організації імпаکتного моніторингу композиційної атмосферостійкості чи прогнозування можливих аварійних ситуацій при нестандартних умовах переробки та експлуатації полімеру.

**І.М. Смоленський** – к.х.н., докторант Івано-Франківського Національного технічного університету

- [1] L.M. Postnikov, A.V. Dubovitsky and Ya. Sebenda. Direct Verification of the Ketoimide Mechanism of Photooxidation in Aliphatic Polyamides // *Polymer Science*, **39**(5-6), pp.194-196 (1997).
- [2] І.М. Смоленський. Кінетичний метод оцінки фотоокиснювальної деградації поліамідів і техноекологічний моніторинг цих процесів // *Фіз. і хім. тверд. тіла*, **2**(4), сс.747-753 (2001).
- [3] О.Н. Карпунин. Современное состояние, проблемы и перспективы прогнозирования эксплуатационной устойчивости полимерных материалов. // *Сб. Деструкция и стабилизация полимеров. Тезисы докл. IX конф. ИХФ РАН*, М., сс. 79-80(2001).
- [4] І.М. Смоленський. Атмосферостійкість поліамідів та техногенно-екологічна безпека виробничо-експлуатаційних процесів // *Техногенно-екологічна безпека регіонів як умова сталого розвитку України. Матер. 2-ї наук.практ.конф.(16-19 квітня 2002 р., Львів)*, ВЦТЗ України, К., сс.307-310 (2002).
- [5] І.М. Смоленський. Екологічні аспекти фотоутилізації твердих полімерних відходів // *Тези доп. наук.-техн. конф. проф.-викл. складу ІФДТУНГ, Факел, Івано-Франківськ*, сс.174-175 (1999).
- [6] А.Л. Марголин, Л.М. Постников. Фотостарение алифатических полиамидов // *Успехи химии*, **49**(6), Наука, М., сс.1106-1135 (1980).
- [7] А.Л. Марголин, О.Н. Карпунин. Кинетика диффузионного окисления полимеров // *Ж. хим. физики*, **5**(5), Наука, М., сс.689-696 (1986).
- [8] Н.М. Эмануэль, А.Л. Бучаченко. *Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров*. Наука, М., 367 с. (1988).
- [9] Е.Т. Денисов. *Окисление и деструкция карбоцепных полимеров*. Химия, Л., 288 с. (1990).
- [10] Л.М. Постников. Новый механизм фотоокисления алифатических полиамидов. // *ДАН СССР*. **281**(5), сс.1152-1156 (1985).
- [11] В.Я. Шляпинтох. *Фотохимические превращения и стабилизация полимеров*. М.: Химия. М., 344 с. (1979).
- [12] І.М. Смоленський. Фотофізичні та кінетичні особливості деградації хімволокна в умовах пріоритетного впливу УФ-радіації // *Зб. Екологія та інженерія. Стан, наслідки, шляхи створення екологічно чистих технологій. ДДТУ, Дніпродзержинськ*, сс. 198-201 (1998).
- [13] И.Н. Смоленский, Л.М. Постников, Е.В. Вичутинская. Световая стабилизация алифатических полиамидов // *Пластические массы. Химия*, **7**, М., сс. 59-60 (1985).
- [14] L.M. Postnikov, E.V. Vichutinskaja, I.M. Smolensky, I.S. Lukomskaja. Photooxidation and Stabilization of Polyamides of Long-Wavelegth Exposure // *Sbornic Odbornych Sdelen "Polyamidy-84". CSVTS Chlum u Třeboře*, pp. 208-212 (1984).
- [15] І. Смоленський. Спектрально-люмінесцентні та кінетичні властивості в механізмах світлозахисної дії арильних структур при фотоокисненні поліамідів // *Зб.пр.НТШ. Хемія*, **3**, Львів, сс. 94-105 (2002).

- [16] И.Н. Смоленский, С.С. Гонтарь, В.И. Марков. Реакции О-замещения (алкилирования, ацилирования, арилсульфонилирования) в ряду 2-оксиарилбензотриазола и возможность перегруппировки в С-производные // *Вопр. химии и хим. технологии*, **78**, сс. 112-117 (1985).
- [17] В.И. Марков, И.Н. Смоленский, С.С. Гонтарь. Алкилирование и светостабилизирующая эффективность 2-оксиарилбензотриазолов // *Вопр. химии и хим. технологии*, **72**, сс. 70-79 (1983).
- [18] А.С. СССР № 109517 от 8.01.84. Изопропилпроизводные 2-(2'-окси-3'-изопропил-5'-метилфенил) бензотриазолы в качестве светостабилизаторов полимерных материалов // Г.Ф. Слезко, В.И. Марков, И.Н. Смоленский, В.Г. Чехута, Г. Б. Звегинцева (ДСП).
- [19] С.С. Гонтарь, И.Н. Смоленский, В.И. Марков, Е.Н. Мокрый. Исследование синтеза симметрично и несимметрично замещенных N,N'-диарилоксамидов в присутствии кислот Льюиса. Сообщение 1. Синтез и свойства симметрично замещенных диарилоксамидов. // *Вопр. хим. и хим. технологии*. **80**. С.63-67 (1986).
- [20] И.Н. Смоленский, С.С. Гонтарь, В.И. Марков, Е.Н. Мокрый. Исследование синтеза симметрично и несимметрично замещенных N, N'-диарилоксамидов в присутствии кислот Льюиса. Сообщение 2. Синтез и свойства несимметрично замещенных диарилоксамидов // *Вопр. хим. и хим. технологии*, **81**. сс. 102-107 (1986).
- [21] А.С. СССР № 1031136 от 22.03.83. Синтез алкилированных N,N'-диарилоксамидов // В.И. Марков, С.С. Гонтарь, И.Н. Смоленский, Г.Ф. Слезко (ДСП).
- [22] І.М. Смоленський. Термічне перегрупування та міграція π-зв'язку в молекулі 2-(2'-алілокси-5'-метилфеніл)-5R-бензотриазолу // *Вісник НУ "Львівська політехніка". Сер. Хімія, техн. реч. та їх застосування*, **426**. сс. 144-148 (2001).
- [23] И.Н. Смоленский. Термокаталитическая перегруппировка и циклизация 2-(2'-металлилокси-5'-метилфенил) бензотриазола // *Вопр. химии и хим. технологии*, **1**, сс. 46-47 (2002).
- [24] В.И. Марков, И.Н. Смоленский, С.С. Гонтарь, Г.Ф. Слезко. Термическая перегруппировка в полимерах аллиловых эфиров 2-(2'-окси-5'-метилфенил) бензотриазола // *Пластические массы*, **3**, Химия, М., сс. 27-29 (1983).
- [25] И.Н. Смоленский, С.С. Гонтарь, И.Н. Олейникова. Синтез и исследование термодеструкции 2-(карбамоилоксиарил) бензотриазолов // *Вопр. хим. и хим. технологии*, **70**, сс. 16-22 (1983).
- [26] А.С. СССР № 1142475 от 28.02.85 2-(2'-Карбамоилокси-5'-метилфенил)бензотриазолы в качестве цвето- и светостабилизаторов тканей // А.Л. Казилюнас, И.Н. Смоленский, В.И. Марков, С.С. Гонтарь, Л.М. Постников. Бюл. № 8 (1985).
- [27] А.Л. Казилюнас, И.Н. Смоленский, С.С. Гонтарь и др. Исследование светостабилизирующих свойств производных 2-оксиарилбензотриазолов при фотоокислении химических волокон // *Научн. тр. высш. уч. зав. Лит. ССР. Химия и хим. технология*. Моклас, Вильнюс. **26**, сс. 95-103 (1985).
- [28] А.Л. Казилюнас, И.Н. Смоленский, В.И. Марков, Л.М. Постников Стабилизирующая эффективность производных диарилоксамидов при выцветании красителей и фотодеструкции волокон // *Текстильная промышленность*, **9**, М., сс.58-59 (1982).
- [29] А.Л. Казилюнас, И.Н. Смоленский, В.И. Марков. Влияние производных N,N'-дифенилоксамида на выцветание красителей и фотоокислительную деструкцию полиамидных и ацетилцеллюлозных волокон. // *Научн. тр. высш. уч. зав. Лит. ССР. Химия и хим. технология*, **25**, Моклас, Вильнюс. сс. 102-105 (1984).
- [30] І.М. Смоленський. Механізм захисної дії арилоксамідних структур при УФ-деградації поліамідів // *Вісник НУ "Львівська політехніка" Сер. Хімія, техн. реч. та їх застосування*, **414**, сс.92-98 (2000)
- [31] І.М. Смоленський. Залежність термофугативних властивостей додатків від їх молекулярної структури // *Вісник НУ "Львівська політехніка" Сер. Хімія, техн. реч. та їх застосування*. У друці (2002).
- [32] І.М. Смоленський. Визначення термостійкості алкенилованих бензотриазолів при сигматропному перегрупуванні Кляйзена // *Вопр. химии и хим. технологии*, **3**, сс. 118-123 (2002).
- [33] Б. Рэнби, Я. Рабек. *Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров*. Мир, М. 676 с. (1978).
- [34] А.А. Ефимов, В.С. Сивохин. Деактивация электронного возбуждения в молекулах светостабилизаторов 2-(2'-оксифенил) бензотриазола // *ДАН СССР*, **250**(2), сс. 387-390 (1980).
- [35] В.С. Сивохин, А.А. Ефимов. Спектрально-люминесцентные свойства светостабилизаторов-производных 2-фенилбензотриазола // *Ж. прикл. спектроскопии*, **31**(5), сс. 813-816 (1979).
- [36] Р.Н. Нурмухаметов. *Поглощение и люминесценция ароматических соединений*, Химия, М. 216 с. (1971).
- [37] О.И. Бетин, Р.Н. Нурмухаметов, Д.Н. Шигорин и др. Перестройка молекул в электронно-возбужденном состоянии и флуоресценции с аномально большим стоксовым сдвигом // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **42**(3), сс. 533-538 (1978).
- [38] A. Muste, R. Nutin, C. Grunderlik. Arilamide ale acidulni oxalic. I. Studii spectrale in UV, IR si RMN ale unor acizi oxanilici // *An. Univ. Timisoara Ser. Sti. fiz.-chim.* **17**(2), pp. 53-64 (1979).



- [39] L.M. Postnikov, A.V. Vinogradov. Fractal kinetics of the Oxidation of aliphatic polyamides // *Oxidation Communications*, **21**(1), pp. 37-50 (1998).
- [40] І.М. Смоленський. Метод кінетичного синергізму при фотостабілізації поліамідів // *Вісник НУ "Львівська політехніка" Сер.Хімія, техн.реч. та їх застосування*, **447**, сс. 91-97 (2002).
- [41] И.Н. Смоленский, Л.М. Постников. Новый класс О,С-блокированных бифункциональных светостабилизаторов химволокна // *Сб. Деструкция и стабилизация полимеров. Тез.докл. IX конф. ИХФ РАН, М.*, сс. 184-185 (2001).
- [42] І.М. Смоленський. Методи контролю та принципи захисту від фотодеградації полімерних композицій на основі хімволокна // *Тези доп. VI наук.конф. «Львівські хімічні читання»*, Львів, сс.235 (1997).
- [43] Л.М. Постников, А.В. Дубовицкий, Я. Шебенда. Прямая проверка "кетонимидного" механизма фотоокисления алифатических полиамидов // *Высокомолекуляр. Сер.Б. Т.*, **39**(5), сс.896-898 (1997).
- [44] І.М. Смоленський. Синтез і дослідження поліфункціональних бензотриазол-бензофенонових структур для направленої фотодеграції хімволокна // *Тези доп. XIX Укр.конф. з орг.хімії. НУЛП*, Львів, сс. 56 (2001).
- [45] Справочник. Химикаты для полимерных материалов // *Совместное издание сов. и немец.ученых. Под ред.проф. Б.Н. Горбунова. Химия, М., Дейтчер Ферлаг фюр Грундштафориндустри, Лейпциг. 320 с.* (1984).
- [46] L.M. Postnikov, A.V. Vinogradov. The Kinetics of Chemiluminescence Decay in the Post Photooxidation of a Polyamide. Independence on the Presence of Benzophenone Used as Photoinitiator // *Polymer Science. Ser.A.*, **42**(5), pp. 493-496 (2000).
- [47] И.Н. Смоленский, Л.М. Постников. Разработка атмосферостойких полиамидных композиций в аспекте фотодегградации полимеров // *Сб. Разработка, производство и применение химических реагентов для нефтяной и газовой промышленности. Интерконтакт Наука РГУНГ им. И.М. Губкина, М.*, сс. 250-253 (2002).
- [48] И.Н. Смоленский, Л.М. Постников. Основные техноэкологические критерии атмосферостойкости полиамидных композиций // *Сб. Актуальные проблемы состояния и развития нефтегазового комплекса России. Интерконтакт Наука РГУНГ им. И.М. Губкина, М. (В печати).*
- [49] І.М. Смоленський, Л.М. Постніков. Нові методи захисту від УФ-радіації та ефект кінетичного синергізму при фотоокисненні поліамідів // *Матер. 7-ї Міжнар.наук.-практ.конф. "Нафта і газ України – 2002"*, **2** УНГА, К., сс. 360-361 (2002).

I.M. Smolensky

## Photochemical mechanisms of the aril structures protecting actions and atmosphere resistance of polyamids (Review)

*Ivano-Frankivsk National Technical Oil and Gas University,  
15,Karpatska St., Ivano-Frankivsk-19, Ukraine, 76019;  
E-mail: ismolensky@ifdtung.if.ua*

It is the first time, when by the spector-luminescent, kinetic, themogravimetric and physical-chemical methods, light protecting properties of the directly synthesized UV-absorbing aril(oxyamid and benzotriazol) additions ( $a_1$ ) and their model structures in the process of photooxydation degradation of aliphatic polyamids in the kinetic area under the impact of long-wave, low intensive ultraviolet in izotheric oxygen environment were complexly studied. There were also defined the energies of low  $E(S_1)$ - singlet and  $E(T_1)$ - triplet electronically induced states ( $a_1$ ), abnormal stocks shift and specific energy shift within the initial (M) and polar-resonanse (P) bipolar structures; there were also suggested and experimentally proved the protecting mechanisms of kinetic super-screening; there was also developed a method of accelerated  $W_{O_2}$ -control of polymers photooxydation degradation and light protection efficiency of the introduced additions ( $a_1$ ) so that technical-ecological monitoring of polymers ultraviolet atmosphere resistance could be organized.