

І.М. Смоленський

## Техноекологічні аспекти фотодеградації твердих полімерних матеріалів (огляд)

### Частина 1

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

На основі існуючих теорій окисно-деструкційних фотопроцесів вперше виділені основні техногенно-екологічні аспекти фотоокиснювальної деградації (ФОД) твердих полімерів у ракурсі завдань екологічного матеріалознавства, розроблені багатомодульна концепція УФ-радіаційної атмосферостійкості та загальна формально-кінетична модель ФОД полімерних матеріалів (ПМ) у комплексному поєднанні усіх етапів екологохімічних і фотофізичних процесів. На прикладі поліамідів (ПА) у контексті сучасної “зеленої” фотохімії запропоновані структурно-функціональні блок-схеми імпаکتного техноекологічного моніторингу виробничо-експлуатаційних процесів та методи спрямованої “фотоутилізації” конкретних ПМ, а також розроблені швидкісні методи кінетичного контролю ( $W_{O_2}$ ,  $SE_k$ ,  $Y_t$ ), які рекомендовані для використання в режимі часових дифузійно-кінетичних ( $\gamma_i$ ,  $ELA_r$ ,  $ELA_k$ ) чи фізико-механічних ( $K_p$ ,  $K_E$ ,  $K_M$ ) та інгредієнтно-кolorистичних ( $K_{Col}$ ,  $MLR_2$ ) критеріїв оцінки ФОД.

**Ключові слова:** концепція атмосферостійкості, кінетично-дифузійні критерії, фотодеградація, поверхня полімеру.

*Стаття поступила до редакції 26.09.2003; прийнята до друку 23.02.2004.*

### ЗМІСТ

I. Вступ. Екологічне матеріалознавство та проблеми “зеленої” фотохімії полімерів	1
II. Концепція композиційної УФ-радіаційної атмосферостійкості поліамідного волокна	2
III. Структурно-функціональні взаємозв’язки фізико-хімічних процесів і пріоритетні методи “фотоутилізації” полімерних матеріалів у контексті “зеленої” фотохімії	4
IV. Техноекологічний моніторинг поліамідів у виробничо-експлуатаційних процесах і загальна кінетична модель фотоокиснювальної деградації полімерів	7
V. Визначення експлуатаційної придатності полімеру за збереженням основних фізико-механічних та інгредієнтно-кolorистичних показників спрямованого фотоокиснення	10
VI. Особливий тип кінетики та кінетично-дифузійні критерії оцінки спрямованого фотоокиснення поліамідів	12
VII. Висновки	17
Література	17

### I. Вступ. Екологічне матеріалознавство та проблеми “зеленої” фотохімії полімерів

Вплив хімічних процесів на екологію довкілля повинен проявлятися у крайньому випадку на трьох рівнях регулювання якості екосистеми, зокрема на

рівнях виробництва хімічних речовин, раціональної їх експлуатації та ефективної утилізації, що є одним із найважливіших принципів “зеленої” хімії за Анастасом – Вамером [1]. Досить важливою техноекологічною проблемою є регулювання та прогнозування експлуатаційної атмосферостійкості (АС) широкого спектру композиційних матеріалів, в тому числі і полімерних [2]. Проблема продовження

терміну служби полімерних матеріалів (ПМ) шляхом їх стабілізаційного захисту фактично еквівалентна збільшенню виробництва полімерів, причому при одночасному зниженні загального антропогенного навантаження на довкілля у процесі його організації [3]. Однак не завжди доцільно щоб полімерні матеріали мали максимально великий термін експлуатації. Дуже часто ПМ необхідно використовувати за певний, обмежений експлуатаційними вимогами термін, після чого полімер повинен екологічно чистим способом вийти із системи. Це вже друга проблема, направлена на створення екологічно чистих рециклізаційних технологій.

З розвитком полімерної хімії у двадцять першому столітті, зокрема у галузі екологічного матеріалознавства значне місце з точки зору модифікаційного молекулярного дизайну полімерів та охорони довкілля [4] займають розробки новітніх технологій ефективного захисту і пріоритетної “фотоутилізації” ПМ після закінчення терміну їх експлуатації шляхом фотосенсибілізованого окиснення (ФСО) в умовах спрямованої УФ-деградації та природного старіння [5], що є досить актуальною проблемою “зеленої” фотохімії [6].

Фундаментальне вивчення фотоокиснювальної деградації (ФОД) полімерів, зокрема аліфатичних поліамідів (ПА), займає важливе місце серед сучасних досліджень хімічних процесів, які відбуваються у ПМ і визначають зміну їх експлуатаційних параметрів у часі. Це зв'язано з пріоритетним впливом фотоокиснення у процесах природного старіння, особливо в умовах дії атмосферної ультрафіолетової (УФ)-радіації та кисню повітря. Поліаміди зазнають агресивного впливу світла і кисню у природних умовах і під час проведення переважної більшості виробничих процесів, при фотомодифікації полімерів, при одержанні рельєфних зображень, фотопровідникових матеріалів і ін. Процеси деструкції, які ініційовані фотоокисненням, продовжуються навіть при зберіганні ПА у темряві [7]. Багаточисельні дослідження фотоокиснення полімерів спрямовані, як правило, на вирішення важливих завдань прогнозування та практичного регулювання атмосферостійкості, зокрема світло-кольоростійкості, а також на вирішення фундаментальної проблеми визначення механізму фотоокиснення полімерів і кількісних характеристик його основних стадій [8].

Поліамідні полімерні композиції у вигляді відомих промислових термопластів знайшли широке застосування у різних галузях господарства, зокрема в нафтогазовій промисловості завдяки своїй хімічній стійкості та значним фізико-механічним показникам як металозамінники при виробництві труб високого тиску [9]. Поліамідні труби витримують тиск порядку 40–180 кгс/см<sup>2</sup>, тому вони успішно використовуються для виготовлення стійких до корозії бензинових та водно-емульсійних трубопроводів у автомобільній і хімічній промисловості, різних підтримуючих та зажимних пристроїв на лініях транспортування рідин чи газу,

для переміщення та нагнітання рідких систем під високим тиском в установках кондиціонування, у виробництві деталей для машинобудування, при виготовленні плівкових та тканинних матеріалів для сільського господарства, харчової і текстильної промисловості [10–12]. Однак, промислові поліаміди (ПА-6, ПА-66, ПА-548 та ін.) відрізняються швидким природним старінням, особливо в умовах пріоритетного впливу атмосферної УФ-радіації [13]. Вироби з таких полімерів при відсутності композиційних стабілізаторів досить швидко втрачають свої корисні властивості і стають фотокиснювально-небезпечними в умовах довгохвильової фотоокиснювальної деградації практично вже за 4–12 місяців старіння, в той же час як шкідлива дія процесів термоокиснення домінуючою є тільки в умовах переробки ПА або у екстремальному режимі їх експлуатації [14]. Тому ефективний захист ПА-композицій від природного старіння та підвищення експлуатаційної довговічності полімерного волокна у контексті організації імпаکتного техноекологічного моніторингу (ІТМ) їх атмосферостійкості із врахуванням проблем охорони довкілля є важливою та актуальною задачею в галузі екологічного матеріалознавства, заощадження енергоресурсів і техногенно-екологічної безпеки (ТЕБ) досліджуваних процесів.

## II. Концепція композиційної УФ-радіаційної атмосферостійкості поліамідного волокна

В механізмах фотодеградації полімерів молекулярні реакції, як правило, не мають великого значення. На практиці необхідно враховувати реакції з участю трьох типів активних центрів: вільних радикалів, збуджених частинок і в меншій степені – йонів. Використовуючи теорію окиснювальної деструкції полімерів Бучаченка-Емануеля [15,16], енергетичні діаграми Яблонського-Гілета [17,18] та кінетичні схеми Денисова – Постнікова [19,20] з врахуванням екологохімічних та фотофізичних процесів ФОД полімерів, на прикладі поліамідного хімволокна [21–24], в даній роботі розроблені п'ятимодульна концепція композиційної атмосферостійкості (рис. 1) та чотирьохетапна модель ФСО ПМ (рис. 2); запропоновані узагальнені спрощені кінетичні схеми опису процесів у вигляді дев'яти елементарних стадій з відповідними константами швидкості ( $k_i$ ) реакцій (схеми 1–9), структурно-функціональні блок-схеми технології виробництва та екоаналітичної діагностики якості полімеру в контексті ІТМ виробничо-експлуатаційних процесів (рис. 3–5); розглянуті механізми захисту та пріоритетні методи “фотоутилізації” конкретних ПМ [25–28]; розроблені кінетичні експрес-методи оцінки ФОД та ефективності світлозахисної (СЗД), фотоініціюючої

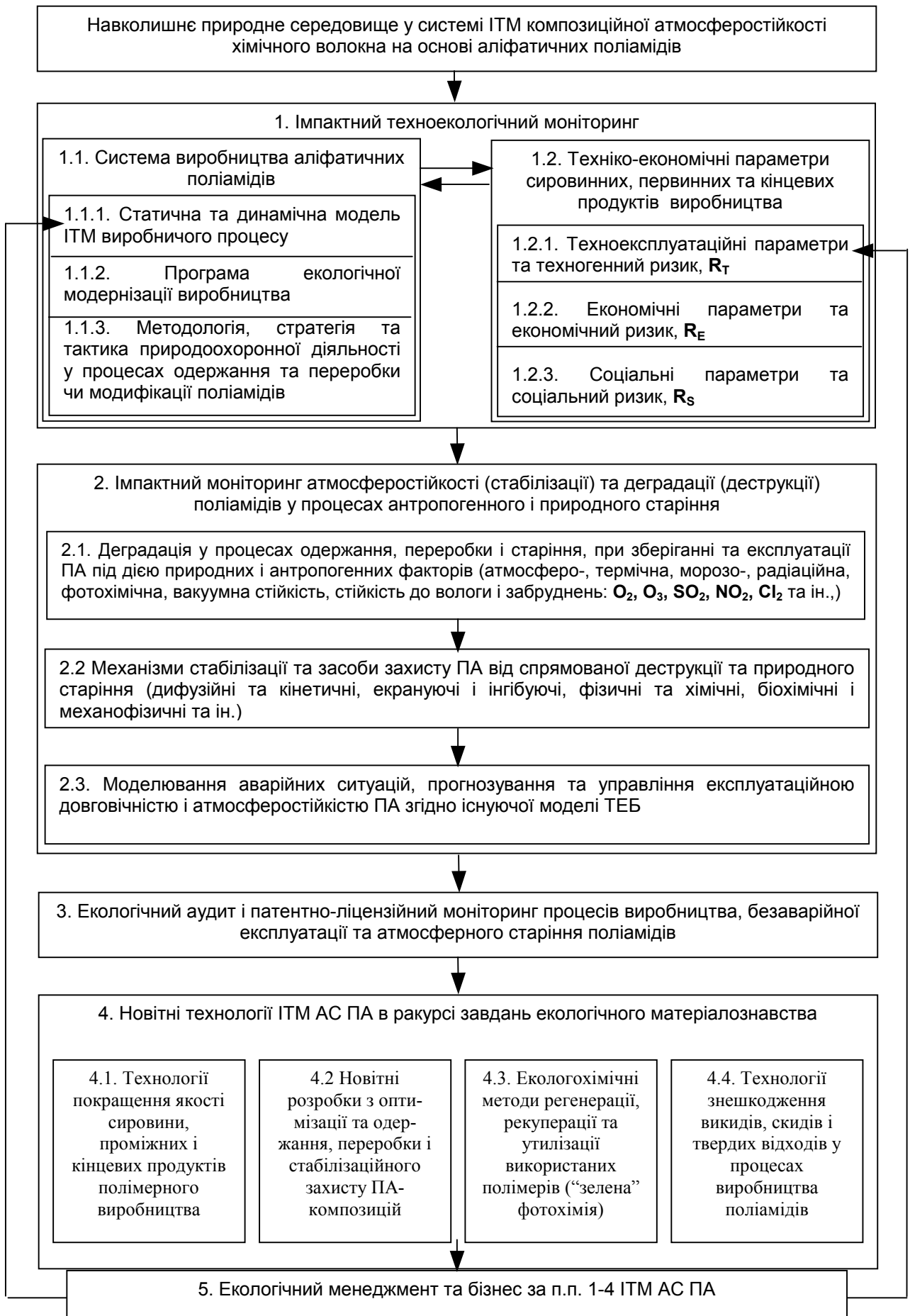


Рис.1. Блок-схема п'ятимодульної концепції ІТМ композиційної АС полімерів на прикладі ПА-волокна у контексті ТЕБ виробничо-експлуатаційних процесів.

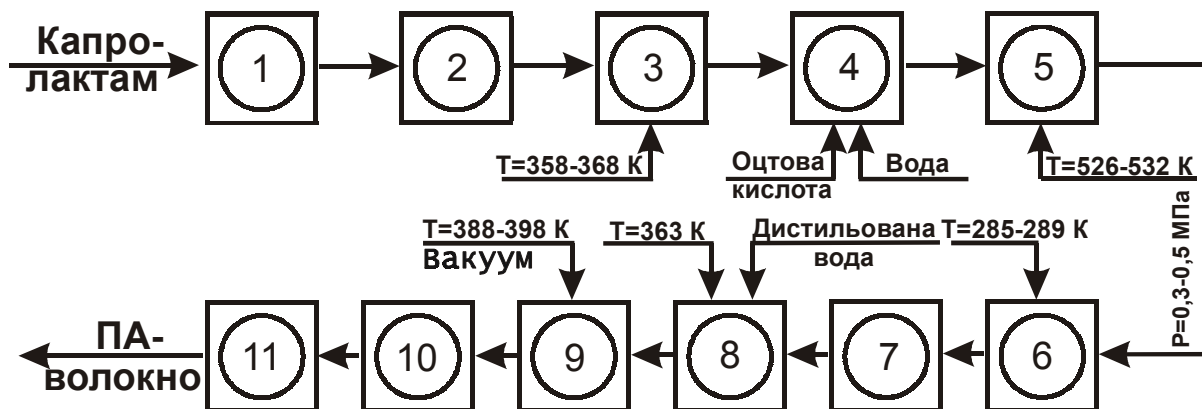


**Рис. 2.** Загальна модельна схема ультрафіолетової деградації та структурно-функціональні взаємозв'язки між етапами розвитку фотосенсибілізованого окиснення полімерних матеріалів.

(ФІД) чи фотосенсибілізуючої (ФСД) дії відповідно введених структур-додатків для полімерів в умовах максимально наближених до природного режиму УФ-деградації [21,29,30], а також на основі авторської моделі АС [5] вперше виділені основні техногенно-екологічні аспекти УФ-радіаційної деградації хімічного волокна у відповідності до поетапності окисно-деструкційних фотопроектів і пріоритетності дії шкідливих факторів; визначення переважаючого механізму ФОД ПА, кінетичних параметрів і критеріїв атмосферостійкості, методів та принципів управління експлуатаційною довговічністю в режимі спрямованого фотоокиснення в контексті сучасної „зеленої” фотохімії (рис.6).

Найважливішими положеннями п'ятимодульної концепції композиційної атмосферостійкості полімерів, зокрема ПА-волокна, є елементи імпаکتного техноекологічного моніторингу виробничих і техніко-економічних параметрів, стабілізації та деструкції конкретного ПМ у системі збереження довкілля та забезпечення техногенно-екологічної безпеки виробничо-експлуатаційних процесів в умовах антропогенного і природного старіння полімерів [5,14], які структурно та функціонально взаємозв'язані між собою (рис.1).

На основі аналізу відомих фундаментальних досліджень в області фотодеструкції, фотоокиснення та стабілізації полімерних матеріалів [13-18] на прикладі хімічного волокна [8,11,12], вперше процеси атмосферостійкості і стабілізації, фотодеградації та деструкції, одержання і переробки, зберігання та експлуатації, фотосенсибілізованого окиснення і регенерації вторинних ПМ в умовах природного чи антропогенного старіння концептуально об'єднані у єдину чотирьохетапну модельну структуру (рис. 2) за екологохімічними та фотофізичними зв'язками і функціонально розділені покомпонентно у порядку методології та пріоритетності дії певних шкідливих факторів на фотоокиснювальну деградацію полімерних композицій чи визначені кінетично в залежності від механізмів і швидкості старіння, принципів захисту полімерів від УФ-радіації чи методів “фотополімеризації” вже використаних матеріалів [22,30], що повністю відповідає загальними принципам екологічного матеріалознавства.



**Рис. 3.** Загальна схема технологічного процесу виробництва поліамідного волокна, де 1 – млин-подрібнювач (дробарка); 2 – бункерний розрихлювач; 3 – піч плавлення капролактаму; 4 – елемент системи з фільтром і апаратом-змішувачем; 5 – полімеризаційна колона безперервної дії; 6 – охолоджувальна ванна; 7 – стрічкорізальний верстат; 8 – промивальний агрегат; 9 – обертові вакуумні сушарні періодичної дії; 10 – бункер-сховище прядильного цеху; 11 – фільтрний формувач капронової нитки (поліамідного волокна).

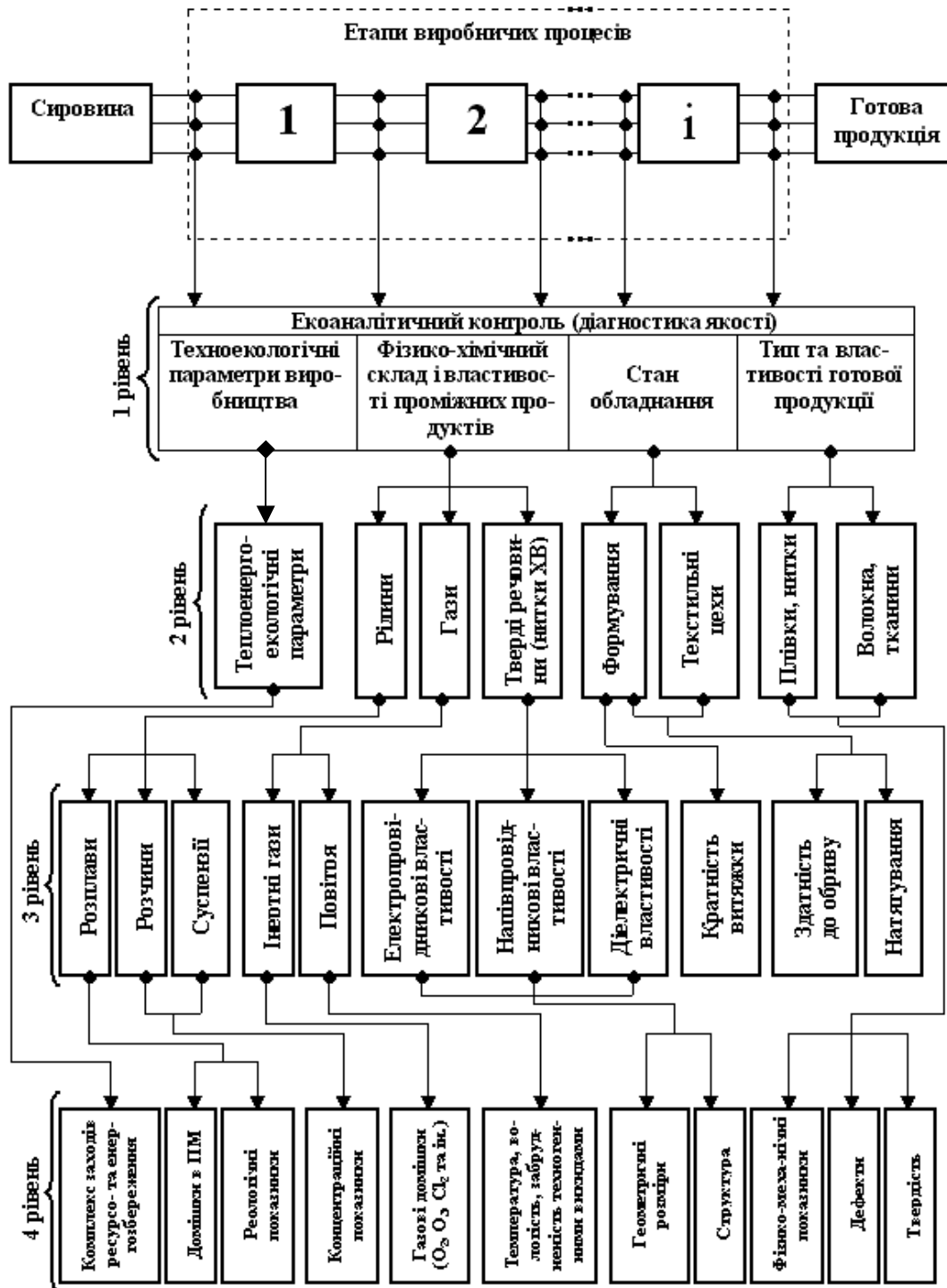


Рис. 4. Структурно-функціональна блок-схема багаторівневої екоаналітичної діагностики (вихідного контролю якості) виробництва ПА-волокна у контексті ІТМ.

### III. Структурно-функціональні взаємозв'язки фізико-хімічних процесів і пріоритетні методи “фотоутилізації” полімерних матеріалів у контексті “зеленої” фотохімії

Загальна модель ультрафіолетової деградації полімерних матеріалів у контексті сучасної “зеленої”

фотохімії, представлена на рис. 2, містить послідовно взаємозв'язані чотири етапи розвитку процесу ФСО, а саме:

1 – фактори атмосферного впливу, які необхідно враховувати для організації ІТМ АС полімерів, подані в порядку пріоритетності дії на фотоокиснювальну деградацію;

1.1 – фізичні фактори (компоненти впливу);

1.1.1 – ультрафіолетова радіація ( $h\nu$ );

1.1.2 – проникаюча радіація ( $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $x$ )- промені;

1.1.3 – температура ( $T$ );

1.1.4 – тиск ( $p$ );

- 1.1.5 – вологість (%);
- 1.1.6 – напрям і швидкість вітру (“роза” вітрів,  $\vec{v}$ );
- 1.1.7 – механічне навантаження (F);
- 1.1.8 – ультразвук (v);
- 1.1.9 – шум (D);
- 1.1.10 – гравітація ( $F_g$ );
- 1.1.11 – напруженість магнітного поля (H) та інші фактори;
- 1.2 – хімічні фактори (компоненти впливу);
- 1.2.1 – кисень (молекулярний  $O_2$ , атомарний O, синглетний  $^1O_2^*$ );
- 1.2.2 – озон ( $O_3$ );
- 1.2.3 – вода ( $H_2O$ );
- 1.2.4 – диоксид сірки ( $SO_2$ );
- 1.2.5 – диоксид азоту ( $NO_2$ );
- 1.2.6 – диоксид вуглецю ( $CO_2$ );
- 1.2.7 – монооксид азоту (NO);
- 1.2.8 – монооксид вуглецю (CO);

- 1.2.9 – хлор (молекулярний  $Cl_2$ , атомарний Cl);
- 1.2.10 – хлороводень (HCl);
- 1.2.11 – нітратна кислота ( $HNO_3$ );
- 1.2.12 – нітритна кислота ( $HNO_2$ );
- 1.2.13 – сульфатна кислота ( $H_2SO_4$ );
- 1.2.14 – сульфідна кислота ( $H_2SO_3$ );
- 1.2.15 – сірководень ( $H_2S$ ) та інші компоненти антропогенного забруднення;
- 1.3 – біологічні фактори (мікроорганізми-бідеструктори та продукти їх метаболізму);
- 1.3.1 – процеси фотоабсорбції та адгезії мікроорганізмів, ріст їх колоній і колагеноподібних капсул при використанні полімерного волокна в якості імплантанту;
- 1.3.2 – бідеструкція ПМ в результаті специфічної дії живих організмів при використанні макромолекул в якості джерела харчування або під дією агресивного навколишнього середовища, в тому числі – продуктів метаболізму мікроорганізмів;

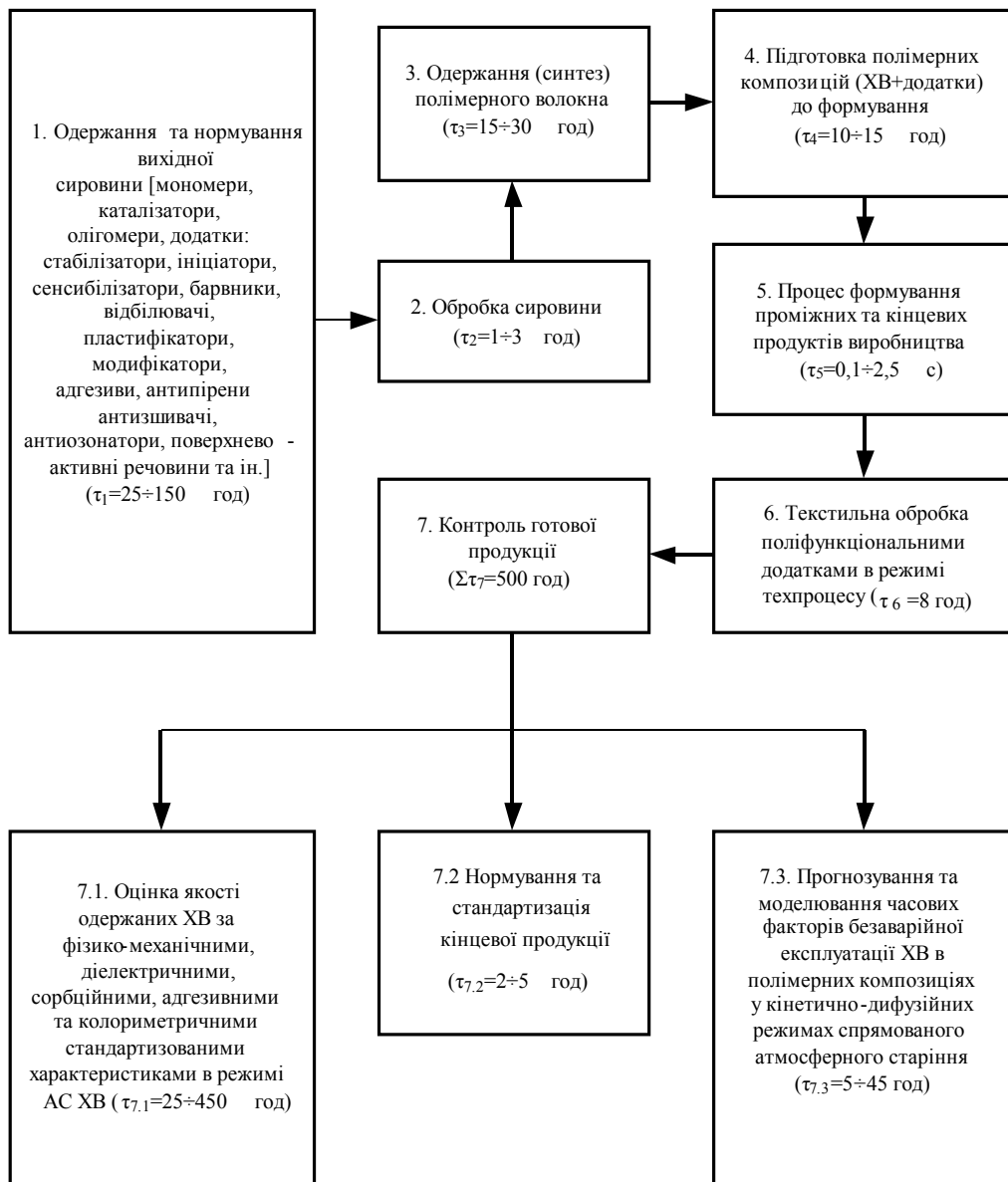


Рис. 5. Модульна структура етапів виробництва поліамідного волокна у режимі часових факторів ІТМ.

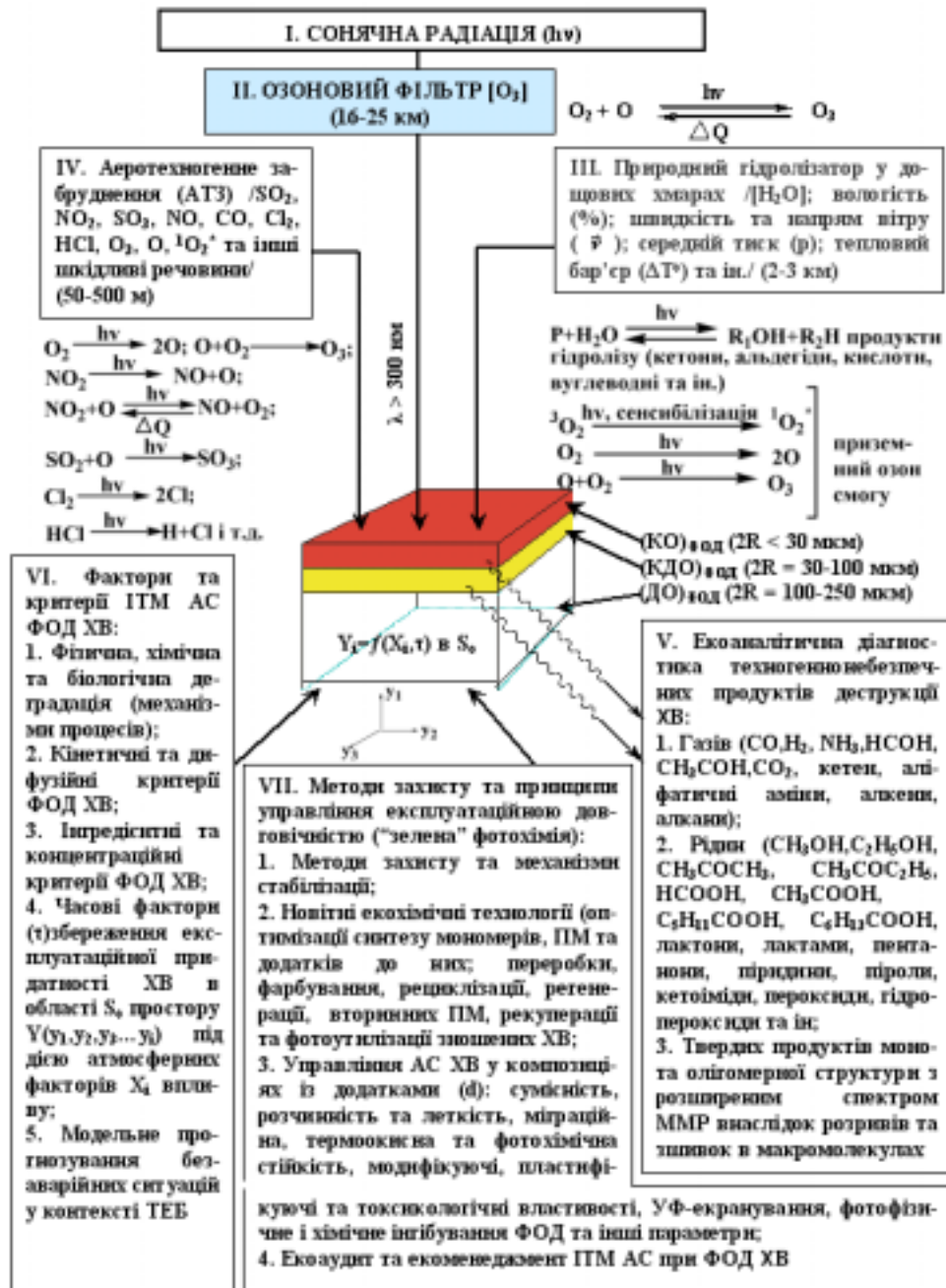


Рис. 6. Техногенно-екологічні аспекти атмосферної УФ-радіаційної деструкції хімічного волокна типу поліамідних композицій в ракурсі завдань екологічного матеріалознавства.

- 2 – хімізм основних стадій фотодеградації;
- 2.1 – фотоініціювання (початок процесу фотоокиснення полімеру);
- 2.2 – розвиток радикально-ланцюгового окиснення (продовження, зокрема ріст, розгалуження і передача ланцюгу);
- 2.3 – дезактивація активних центрів (обрив ланцюгу);
- 3 – механізми (методи) захисту від атмосферної УФ-радіації;
- 3.1 – фотоекранування (введення УФ-абсорбційних додатків);
- 3.2 – гасіння електронно-збуджених синглет-триплетних (S-S, S-T, T-S, T-T) станів (введення газів S,T-збуджених станів);

- 3.3 – інгібування вільнорадикальних процесів (введення антиоксидантів, антиозонаторів та акцепторів вільних радикалів);
- 3.4 – дифузійно-кінетичний синергізм (введення додатків різних за природою та механізмом фотохімічної дії, поверхнева фізико-хімічна модифікація);
- 4 – методи "фотоутилізації" (екологічного фотосенсибілізованого окиснення) твердих полімерних композицій, які подані згідно принципів "зеленої" фотохімії;
- 4.1 – введення фізичних фотосенсибілізаторів (ФФС), які впливають на хемілюмінесцентний (фосфоресцентний чи флуорисцентний) внутрішньо- та зовнішньомолекулярний синглет-триплетний



переноси енергії в ПМ;

4.2 – введення додатків-деструкторів та антизшивачів фізичними способами;

4.3 – введення хімічних фотосенсибілізаторів (ХФС), які впливають на фотодисоціацію хімічних зв'язків, деструкцію чи зшивки внутрішньомолекулярні фотоперегрупування, деполімеризацію, відщеплення олігомерів, мономерів та інших низькомолекулярних продуктів, зокрема, дії синглетного та атомарного кисню, озону, пероксидів, хінонів, кетонів, азосполук, реакційноздатних забруднюючих інгредієнтів атмосфери типу лугів, кислот деяких газів ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) та інших сполук;

4.4 – хімічна модифікація макромолекул ПМ при безпосередній матричній прививці мономерних груп з підвищеною чутливістю до УФ-радіації типу карбонільних чи алкенільних сполук або опроміненню ПМ в атмосфері  $\text{O}_2$  чи  $\text{CO}$ ;

4.5 – еколіт-процес за умов прямого синтезу нових ПМ з світлочутливими групами поліфункціональної дії;

4.6 – фотобіодеструкція ПМ в умовах бінарного впливу УФ-радіації та мікроорганізмів;

4.7 – фотомеханодеструкція при одночасній дії УФ-радіації та механічного навантаження;

4.8 – фотополідеструкція (комплексна “фотоутилізація”) змішаного типу, яка зумовлена одночасною дією атмосферної чи змодельованої УФ-радіації та синергічно підібраних двох або більше фізичних, хімічних чи біологічних компонентів (факторів) спрямованого впливу на реальний процес ФСО.

Слід зауважити, що в області новітніх екополімерних так званих “зелених” фотохімічних технологій значне місце займають розробки наукових основ захисту ПМ від атмосферної УФ-радіації [31,32] чи навпаки – принципів “фотоутилізації” вже відпрацьованих полімерних композицій [5,27], прогнозування атмосферостійкості та організації імпактного техноекологічного моніторингу цих процесів у контексті екоаналітичної діагностики техногенно-небезпечних продуктів фотохімічної деструкції [21,25]. Особливий інтерес та актуальність представляють ФСО-процеси деструкції при використанні технологій модифікації ПМ 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 [14,33].

#### **IV. Техноекологічний моніторинг поліамідів у виробничо-експлуатаційних процесах і загальна кінетична модель фотоокиснювальної деградації полімерів**

Одним із найпоширеніших представників синтетичного волокна є поліаміди лінійної структури, макромолекули яких містять амідні -NHCO-функціональні групи. Ці волокна вперше почали виробляти в 1940р. у США. У різних країнах ПА-волокна мають різну торгову (фірмову) назву, наприклад, у Німеччині – дедерон, перлон, у США – найлон, у Польщі – полон тощо. У нас їх називають капрон або амід [34]. Технологія виробництва синтетичного волокна, в основному, тристадійна. На першій стадії отримують прядильний розчин або розплав, до якого після очищення додають стабілізатори, барвники, пластифікатори, антипирени, тощо. На другій стадії формують хімічне волокно за допомогою фільтер. У фільтері може бути від одного до 100000 і більше отворів. Формування — дуже важлива стадія виробництва, оскільки від цього процесу залежать основні фізико-механічні властивості волокна. На третій стадії сформоване волокно промивають, висушують, змащують антистатичними речовинами, скручують тощо. На цій стадії ПА-волокно додатково витягують нагрівають і висушують. Технологія виробництва окремих типів хімічного волокна має ще й четверту стадію, на якій модифікують синтезоване волокно, внаслідок чого змінюється його хімічна структура та будова полімерної матриці, а разом з тим і фізико-хімічні властивості. Внаслідок спрямованої модифікації на четвертій стадії виробництва ПА отримують світлостійкі, хемосорбційні, бактерицидні, вогнестійкі, високоеластичні та інші за властивостями полімерні продукти [35-37]. На більшості заводів синтетичного волокна, зокрема капрон (ПА-6) виробляють з капролактаму на устаткуванні безперервної дії. Наприклад, якщо капролактаму надходить на завод у твердому стані, то технологічна система виробництва полікапроаміду (ПКА) складатиметься з 11-ти структурних елементів (рис. 3). Спочатку капролактаму подрібнюють на дробарках (елемент 1), розрихлюють у бункері (елемент 2) і розплавляють у печах при температурі 358–368 К (елемент 3). Після розплавлення капролактаму через фільтр попадає в апарат-змішувач, у якому до розплаву додають активатор (воду) і регулятор (оцтову кислоту) техпроцесу (елемент 4), субстрат перемішують, а одержана суміш надходить у полімеризаційну колону (елемент 5) безперервної дії. Усі апарати та труби з'єднані обігривають гарячою водою, а сировину – захищають від окиснювальних процесів азотним середовищем шляхом уникнення контакту з атмосферним повітрям. Полімеризацію капролактаму проводять за температури  $529 \pm 3$  К. Після закінчення полімеризації

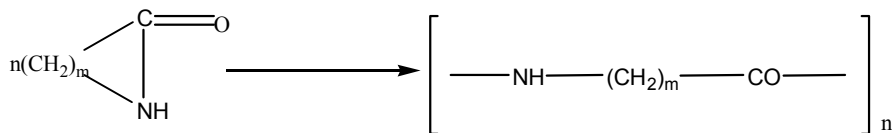


отриманий капрон переміщують із полімеризатора (5) у охолоджуючу ванну (6) за допомогою газоподібного азоту, який подають під тиском 0,3–0,5 МПа. Синтезований полімер витискують у воду у вигляді стрічок або тоньких жилок (елемент 6), де він твердне. Температура води у охолоджуючій ванні складає 285–289 К, а швидкість витиснення ПКА – до 1,33 м/с. Максимальна кількість витиснених жилок 20 штук, а стрічок – 6. При виході з ванни пучок жилок або стрічок ріжуть на відрізки довжиною 7–8 мм (стрічки) і 2–3 мм (жилки) на відповідному верстаті (елемент 7). Отримані відрізки ретельно промивають в агрегаті (елемент 8) чистою дистильованою водою, яку подають на зустріч руху кусочків ПКА. Цю операцію проводять 3–4 рази при температурі води 363 К. Після промивання капрон висушують при температурі 388–398 К в обертових вакуумних сушарнях періодичної дії (елемент 9) протягом 24–36 годин. Час висушування залежить від температури, вакууму, розміру відрізків, будови

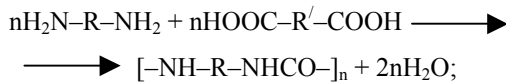
сушарні, початкової та кінцевої вологи капрону. Після висушування капрон під тиском азоту надходить до бункера-сховища прядильного цеху (елемент 10). У прядильному цеху нитки капрону формуються протискуванням розплаву крізь фільтри (елемент 11). У процесі прядіння ПКА зміцнюється, оскільки молекули полімеру прагнуть розташуватися паралельно осі волокна. Внаслідок скручування покращується структура волокна. Капронове волокно вдвічі міцніше ніж природне шовкове і в шість разів міцніше, ніж вовняне. Воно стійке проти дії мікроорганізмів, легко електризується і погано поглинає воду (до 3%). Тому з нього не доцільно виготовляти тканини для постільної чи натільної білизни [38,39].

У промисловості “чисті” та “змішані” (модифіковані) аліфатичні поліаміди одержують такими методами [34]:

- 1) полімеризацією лактамів амінокислот

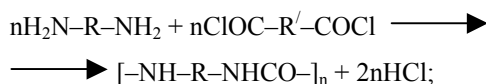


поліконденсацією діамінів з дикарбоновими кислотами

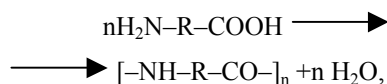


- 3) поліконденсацією діамінів з хлорангідридами

дикарбонових кислот



- 4) гомополіконденсацією ω-амінокислот



де мономерні компоненти можуть бути різного типу, а синтезовані кополімерні ПА “змішаної” структури одержані кількома способами (1–4) одночасно.

Технологічні процеси виробництва та експлуатації хімічного волокна є безперервно-дискретними, які важко підлягають автоматизованому контролю [40–42]. Як об'єкт техноекологічного моніторингу та управління вони мають такі основні особливості [43]:

- 1) багатостадійність, територіальну озпорошеність;
- 2) наявність великої кількості складновзаємодіючих хімічних речовин, які характеризують техноекологічні процеси;
- 3) значна часова інерційність виробництва;
- 4) наявність великої кількості практично неконтрольованих збуджуючих факторів;
- 5) значна кількість показників якості

різновекторного характеру для вихідної сировини, напівпродуктів та готової продукції;

- 6) велика розмірність однотипних контролюючих і керуючих операцій у дискретній частині технологічного виробництва;

7) багатofакторність і складність моделювання аварійних ситуацій, прогнозування та управління експлуатаційною довговічністю одержаних ПМ;

- 8) постійно зростаючі техноекологічні проблеми атмосферостійкості вихідної сировини, напівпродуктів і готової продукції, а також можливості рециклізації промислових відходів та ін.

Тому для організації комплексної моделі ІТМ АС поліамідів в аспекті відповідної концепції техногенно-екологічної безпеки виробничо-експлуатаційних процесів хімічного волокна (рис. 1) нами був запропонований один із варіантів розгорнутої структурно-функціональної блок-схеми чотирьохрівневої екоаналітичної діагностики (вихідного контролю якості) в режимі кінетично-дифузійних та інгредієнтно-концентраційних критеріїв (рис. 4), а також семимодульного виробництва ПА-волокна в аспекті часових факторів ІТМ (рис. 5) [22]. Звичайно розроблені моделі мають виключно прагматичний характер, можуть постійно змінюватись, накопичуючи якісну та кількісну інформацію в залежності від умов виробництва та завдань експлуатаційної придатності полімерної композиції.

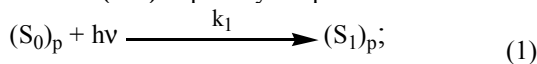
В даній роботі із врахуванням загальної концепції ТЕБ В.О. Легасова [44], рівнянь довговічності композиційних полімерних матеріалів С.М. Журкова [45,46], фотофізичних діаграм А. Яблонського, Д. Гілета, В.Я.Шляпінтоха [13,18],

теорій фрактально-молекулярного руйнування та стабілізації полімерів М.М. Емануеля, А.Л. Бучаченка,, Ю.С. Ліпатова, Г.Кауша, В.У. Новікова, Г.В. Козлова [15,47-51], окиснювального старіння, деструкції та технологій захисту високомолекулярних сполук Г. Скотта, Н. Грассі, Я. Поспішила, І. Фойгта, Б. Ренбі, Я. Рабека, Г.Є. Заїкова Г.П. Гладішева, Ю.О. Єршова, [7,17,52-56], модельно-кінетичних закономірностей Є.Т. Денисова, Л.М. Постнікова, В.Б. Іванова [11,20,57,58], дифузійно-кінетичного моделювання експлуатаційної атмосферостійкості полімерів Н.М. Павлова, О.Н. Карпуніна, О.Л. Марголіна, А.В. Єльцова, Н. Аллена, Г.Є. Кричевського, І.Я. Колонтарова [8,12,59-63] і власної авторської моделі та концепції ІТМ АС для хімічного волокна (рис. 1,2) на прикладі аліфатичних поліамідів [5,14,21] вперше виділені основні техногенно-екологічні аспекти УФ-радіаційної деградації полімерів в ракурсі завдань екологічного матеріалознавства (рис. 6) у відповідності до поетапності окисно-деструкційних процесів та пріоритетності дії шкідливих факторів (сонячна інсоляція, озоновий фільтр, природний гідролізатор аеротехногенне забруднення), визначення можливості екоаналітичної діагностики екологічно небезпечних продуктів деградації ПМ та переважаючих факторів і критеріїв ІТМ АС ФОД полімерів, розробки ефективних методів їх захисту за рахунок організації екоаудиту та раціональних принципів управління, зокрема екоменеджменту експлуатаційної довговічності композиції у процесах природного і антропогенного старіння (принципи „зеленої” фотохімії).

На основі аналізу вищенаведених джерел запропоновані спрощені кінетичні схеми опису процесів ФОД у вигляді дев'яти елементарних стадій (1-9) з відповідними константами швидкості ( $k_1 \div k_9$ ) співрозмірних фотофізичних (А) і фотохімічних (Б) реакцій у загальній моделі фотоокиснювальної деградації полімерних матеріалів:

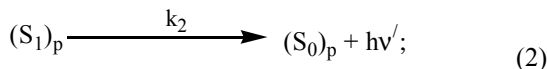
**А. Фотофізичні процеси**

1. Фотоініційоване збудження полімерних макромолекул (р) при поглинанні кванту світла (hv) за механізмом (S-S) переносу енергії:



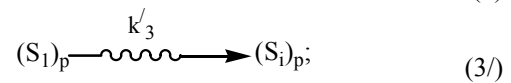
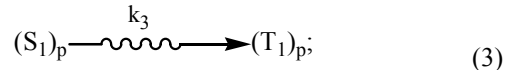
де  $(S_0)_p$  і  $(S_1)_p$  – відповідно макромолекули полімеру, що містять хромофорні групи в незбудженому  $(S_0)$  і збудженому  $(S_1)$  синглетному нижньому стані.

2. Флуоресцентне випромінювання із стоковим зсувом ( $\Delta\nu'$ ) при дезактивації синглетно збудженого стану полімерної макромолекули  $(S_1)_p$  у вихідне положення  $(S_0)_p$  за механізмом (S-S) переносу енергії при  $\nu' < \nu$ :



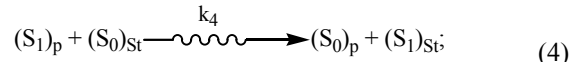
3. Конверсії безвипромінювальні інтеркомбінаційні (3) із нижнього синглетно збудженого стану  $(S_1)_p$  в нижній триплетно збуджений стан  $(T_1)_p$  або конверсії внутрішні (3') –

послідовний перехід в наступні коливальні синглетно збуджені стани  $(S_2)_p, (S_3)_p, \dots (S_i)_p$  відповідно за механізмами (S-T) чи (S-S) переносу енергії:

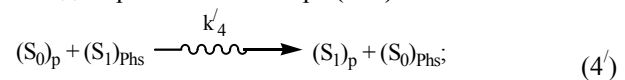


де  $i = 2, 3, \dots x$ .

4. Флуоресцентне гасіння фотоініційованого збудження нижнього синглетного стану полімерної макромолекули  $(S_1)_p$  додатком акцепторного гасія – стабілізатора (St):

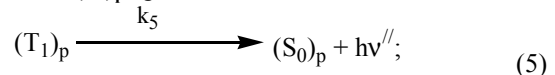


та сенсibiliзоване ініціювання зворотного процесу через добавки-домішки чи проміжні продукти ФСО ПМ донора-сенсibiliзатора (Phs):

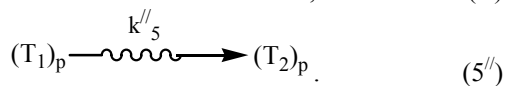
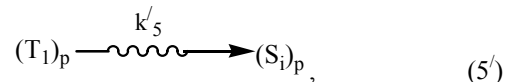


за механізмами донорно-акцепторного (S-S) переносу енергії.

5. Фосфоресцентне випромінювання із аномальним стоковим зсувом ( $\Delta\nu''$ ) при дезактивації нижнього триплетно-збудженого стану полімерної макромолекули  $(T_1)_p$  у вихідне положення  $(S_0)_p$  при  $\nu'' < \nu$ :

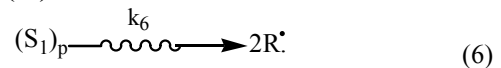


та конверсії безвипромінювальні інтеркомбінаційні (5') при триплет-синглетних (T-S) переходах чи внутрішні (5'') при триплет-триплетних (T-T) переходах дезактивації енергії:

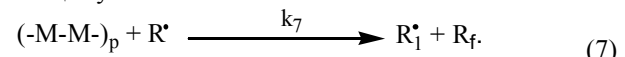


**Б. Фотохімічні процеси**

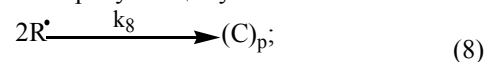
6. Первинна (пріоритетна) фотодисоціація хромофорних груп за механізмами розривів полімерних макромолекул з утворенням вільних радикалів (R<sup>\*</sup>):

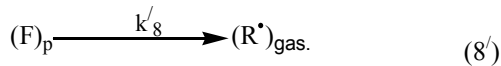


7. Фотоліз мономерної ділянки макромолекули (-M-M-), яка не містить хромофорної групи, в темновому режимі з утворенням вторинних вільних радикалів (R<sup>\*</sup><sub>1</sub>) та кінцевих молекулярних продуктів (R<sub>f</sub>) фотодеструкції за механізмами продовження ланцюгу:

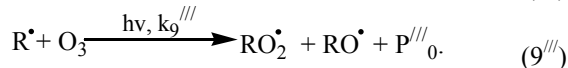
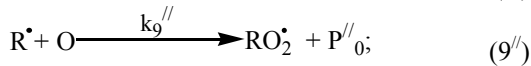
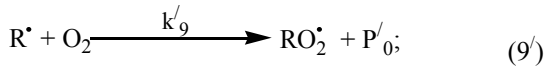
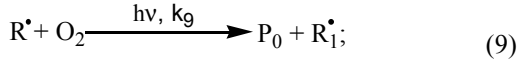


8. Утворення зшитої структури (C)<sub>p</sub> (8) та дифузія низькомолекулярних радикалів із полімерної матриці конденсованої фази (F)<sub>p</sub> внаслідок ефекту клітки (8') за механізмом обриву ланцюгу:





9. Фотоокиснення при ініційованому поглинанні квантів світла ( $h\nu$ ) та кисню ( $^1O_2^*$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ) з утворенням продуктів ( $P_0$ ,  $P_0'$ ,  $P_0''$ ,  $P_0'''$ ) через пероксидний ( $RO_2^*$ ), гідрпероксидний ( $HOO^*$ ) та непероксидний ( $R_1^*$ ) вільні радикали:



та інші фотоокиснювальні процеси, де ( $k_i$ ) – відповідні константи швидкості співрозмірних фотофізичних (1–5) та фотохімічних (6–9) реакцій стабілізаційно-сенсibilізованого окиснення полімерних матеріалів.

Таким чином, на основі аналізу існуючих теорій окисно-деструкційних фотопроцесів вперше виділені основні техногенно-екологічні аспекти фотодеградації хімічного волокна, розроблені багатомодульна концепція УФ-радіаційної атмосферостійкості та загальна формально-кінетична модель фотоокиснення твердих полімерних матеріалів у комплексному поєднанні усіх етапів екологічних і фотофізичних процесів ФОД, а на прикладі аліфатичних поліамідів у контексті сучасної “зеленої” фотохімії запропоновані структурно-функціональні блок-схеми імпаکتного техноекологічного моніторингу виробничо-експлуатаційних процесів та методи спрямованої “фотоутилізації” ПМ - композицій.

## V. Визначення експлуатаційної придатності полімеру за збереженням основних фізико-механічних та інгредієнтно-колеристичних показників спрямованого фотоокиснення

Більшість полімерних систем існують в умовах, які знаходяться далеко від термодинамічної рівноваги, вони займають проміжне положення між “періодично” структуризованими та повністю розупорядкованими структурами [7,45], тому важко функціонально описувати їх виключно кількісними статичними параметрами. Існуючий прогрес у вирішенні цієї проблеми зв'язаний із введенням у практику фізико-хімії полімерів ідей та методів синергетики – відносно молоді науки, яка розглядає виявлення загальних закономірностей процесів утворення (синтезу та модифікації) упорядкованих тимчасових та просторових структур у складних нерівноважних системах різної, зокрема полімерної природи [15,51]. Для полімерів це, перш за все,

суміші та композити, які є і будуть в найближчому майбутньому основними та універсальними типами полімерних матеріалів. На даний час не має сумніву у тому, що наближення основних функцій ПМ до властивостей суцільного середовища не може слугувати адекватною моделлю для реальних полімерних зв'язків [4]. Вже при їх одержанні в полімерному середовищі появляється множина мікро-, мезо- та макродефектів, які можуть розвиватися в процесах переробки та зберігання, експлуатації та природного старіння полімеру [46–49]. Більше того, емпірично встановлено [50], що при деформуванні навіть первісно однорідних середовищ, вони набувають блочної ієрархічної структури, характерні просторові масштаби якої з достатньою степінною точністю задовольняють співвідношення:

$$A_i = L_{i+1} / L_i = \text{const};$$

де  $A_i$  – коефіцієнт співвідношення;  $L_{i+1}$  і  $L_i$  – відповідно просторові масштаби ( $i+1$ ) та  $i$  – того однорідного середовища певної ієрархічної структури;  $i=0,1,2,3,\dots$ . Такі системи описуються за допомогою фрактального аналізу. Фракталами називають самоподібні об'єкти, які є інваріантними відносно локальних дилатацій та у процесі спостереження при різних масштабах збільшення повторюють одну і ту ж саму форму [64]. Поняття про фрактали у вигляді самоподібних множин, для яких розмірність Хаусдорфа-Безиковича завжди перевищує топологічну розмірність, вперше було запропоновано Мандельбротом [65]. Фрактальна розмірність  $D$ -об'єкта, який введений у  $d$ -мірний евклідовий простір, змінюється від 1 до  $d$ . Тому фрактальні об'єкти є природним заповненням множин між відомими евклідовими об'єктами з цілочисельними розмірностями 0,1,2,3,...[66]. Більшість існуючих у природі об'єктів виявилися фрактальними, що і стало основною причиною швидкого розвитку методів фрактального аналізу [50]. До фрактальних об'єктів відносяться природні та полімерні сітчасті полімери, полімерні гелі та композити, макромолекули та суміші полімерів, тобто всі полімерні об'єкти, які володіють багаторівневою (молекулярною, топологічною, надмолекулярною) структурою різної ієрархії та складаються із взаємозалежних елементів з визначеними кінетичними фізико-хімічними параметрами [67]. Тому застосування методів кінетичного синергізму і фрактального аналізу є досить перспективним з точки зору одержання комплексних критеріїв атмосферостійкості та загальних параметрів, які характеризують зміни структурно-функціональних властивостей полімерної композиції [16,28,51]. Особливо це актуально для опису фізико-механічної поведінки ПМ з часом негативного впливу якогось атмосферного фактору та утворення окисно-деструкційних дефектів (мікротріщин, порожнин, зон пластичної деформації та ін.) у термодинамічно нерівноважному полімерному стані [68,69].

Згідно відомих науково-теоретичних підходів якість полімерних матеріалів, зокрема атмосферостійкість ПМ – це сукупність практично важливих їх властивостей [17], які внаслідок антропогенного впливу в умовах експлуатації та дії пріоритетних факторів атмосферного старіння (УФ-радіації, кисню та техногенно забрудненої вологи) зазнають суттєвих змін - деструкції, що в кінцевому рахунку приводить до втрати їх корисних (колеристичних і фізико-механічних) характеристик та до можливої аварійної ситуації. Пріоритетним фактором антропогенного впливу на ПА-зразки в умовах природного світлостаріння виступає довгохвильове УФ– радіаційне опромінення з довжиною хвилі( $\lambda$ ) в межах 290–400 нм [13,14], енергія якого достатня для ініціювання ФОД більшості промислових марок хімічного волокна [12,18]. Старіння ПМ у загальному випадку кінетичної моделі термофлуктуаційного та атермічного руйнування полімерів із врахуванням рівнянь довговічності Журкова - терміну служби композиційного матеріалу [45,60] та теорій фрактально-молекулярного руйнування полімерів Бучаченка-Емануеля [15], Новікова-Козлова [51] можна розглядати як багатфакторний процес, де єдиною системою диференціальних рівнянь описується атмосферостійкість (відповідна якість) полімеру в комплексі із зміною його властивостей та визначеними факторами антропогенного впливу:

$$Y(\tau)=F[X_i(\tau); \tau]. \quad (10)$$

Із залежності (10) випливає, що часові фактори експлуатаційної придатності ПМ визначаються переважно змінами його миттєвих властивостей  $Y_i$  у багатовимірному просторі  $Y(Y_1, Y_2, Y_3, \dots, Y_i)$  полімерних фракталів [70,71] в межах конкретної допустимої ( $S_o^a$ ) та критичної ( $S_k^a$ ) області експлуатації до і після шкідливого впливу атмосферних факторів антропогенного характеру ( $X_i$ ), зокрема УФ–радіації, кисню, озону, температури, вологи та інших фізико-хімічних параметрів протягом певного часу ( $\tau$ ) старіння полімеру (рис. 7).

Умовний термін придатності ПМ, наприклад, хімічного ПА-волокна, визначається моментом критичного часу ( $\tau_k$ ), коли вектор властивостей ( $Y \leq Y_i$ ) не виходить за межі конкретної експлуатаційної області ( $S_k^a$ ) і приймає деяке граничне допустиме значення  $Y_k$  незалежно від впливу антропогенних факторів  $X_i$ . Тоді згідно системи диференціальних рівнянь (10) матимемо:

$$\tau_k = F_{\Delta} Y_k = F[X_i, A_i], \quad (11)$$

де  $X_i$  – інтенсивність фізичних, хімічних та біологічних факторів антропогенного впливу;  $A_i$  – коефіцієнти, які визначають атмосферне старіння (деструкцію і зшивки; циклізацію та кристалізацію; сорбцію і десорбцію; вплив агресивних середовищ, зокрема кисню, озону, диоксидів азоту чи сірки та ін; ефективність дії стабілізаторів чи сенсibilізаторів, антиоксидантів чи фотоініціаторів, модифікаторів і барвників, пластифікаторів та ін.) конкретних

полімерних зразків на мікро- та макрорівнях експлуатаційної придатності полімеру. Тому час знаходження вектору ( $Y$ ) в області ( $S_o^a$ ) визначається часовим критерієм експлуатаційної служби ПМ ( $\tau_k$ ). У процесі експлуатації чи зберігання полімерного виробу його основні властивості змінюються, радіус-вектор ( $Y$ ) переміщується у багатовимірному просторі властивостей за різними траєкторіями та з різними швидкостями, а траєкторії та швидкості зміни вектору ( $Y_i$ ) залежать від умов експлуатації, переробки, зберігання та інтенсивності дії антропогенних факторів ( $X_i$ ).

За аналогією, звичайно, у першому наближенні для оцінки спрямованого фотоокислення ПА-композицій, в умовах максимально наближених до природного старіння, нами запропоновані часові фізико-механічні критерії оцінки ФОД ХВ за збереженням основних експлуатаційних характеристик полімеру за однаковий час( $\tau$ ) УФ-радіаційного старіння, в ідентичних умовах однієї серії, при якому спостерігається 25÷50%-на втрата конкретного параметру ( $Y_i$ ) протягом тестованого моделювання фотодеградації в апаратах штучної погоди чи натурному випробуванні на відповідних полігонах.

Тоді ефективність світлозахисної дії (ELA) введеного додатку ( $a_i$ ) визначається відносними коефіцієнтами світлозахисної дії ( $K_Y$ ) за виразом:

$$K_Y = [(Y_{\tau} - Y_0) / Y_0] + 1; \quad (12)$$

де  $Y_{\tau}$  і  $Y_0$  – відповідні фізико-механічні параметри (залишкова міцність  $P_0$  і  $P_{\tau}$ ; подовження при розриві  $E_0$  і  $E_{\tau}$ ; залишкова молекулярна маса  $M_0$  і  $M_{\tau}$ ; характеристична в'язкість  $[\eta_0]$  і  $[\eta_{\tau}]$ , які визначені на початку та через певний час ( $\tau$ ) квантованого УФ–опромінення для забарвлених барвником  $[Col] > 0$  чи

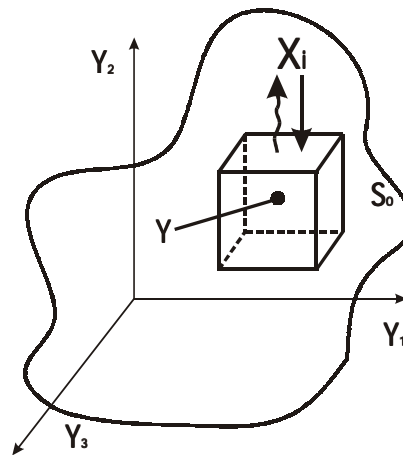


Рис. 7. Схематичне зображення для пояснення формул опису експлуатаційної придатності полімерного матеріалу.

безбарвних  $[Col] \approx 0$  зразків попередньо модифікованих додатками  $a_i$ , зокрема стабілізаційного (St), фотосенсibilізаційного (Phs) чи фотоініціуючого (Phi) типів.

Аналогічно до виразу (12) визначається відносна атмосферостійкість забарвлення хімічного волокна за

інгредієнтно-концентраційним колористичним критерієм (кольоростійкості) у процесі збереження кольору тканини за однакових умов та часу атмосферного старіння в апаратах штучної погоди чи натурному випробуванні на дослідних полігонах, де ефективність захисної дії додатку ( $a_i$ ) розраховують за коефіцієнтами інгібування процесів знебарвлення волокна ( $K_{Col}$ ) відповідно до градієнту падіння залишкової концентрації барвника  $d([Col]_t) - ([Col]_0)/dt$  у досліджуваному зразку до  $[Col]_0$  і після  $[Col]_t$  УФ-опромінення протягом визначеного терміну ( $\tau$ ) тест-випробування:

$$K_{Col} = ([Col]_t - [Col]_0) / [Col]_0 + 1. \quad (13)$$

Степінь знебарвлення волокна (“вицвітання” барвника) у процесі УФ-деградації характеризують залишковою концентрацією барвника після опромінення  $[Col]_t$  у процентах до його вихідної концентрації  $[Col]_0$ . Загальну кількість мігруючого барвника по всій товщині тканини визначають спектрофотометричним методом за кривими відбиття фронтальної та тильної сторін опромінених зразків згідно формули Кубелки-Мунка-Геревича [72]:

$$k_L S^{-1} = [(1-R)^2 \cdot 2R^{-1}] [(1-R_0)^2 \cdot 2R_0^{-1}], \quad (14)$$

де  $k_L$  — коефіцієнт поглинання світла для заданої довжини хвилі;  $S$  — коефіцієнт відбиття розсіяного світла;  $R$  і  $R_0$  — коефіцієнт відбиття відповідно забарвленої та безбарвної тканини при заданій довжині хвилі.

З формули (14) розраховують величину значення функції ( $k_L S^{-1}$ ), яка знаходиться у лінійній залежності від концентрації барвника на поверхні опроміненого полімерного зразка [73]. За одержаними даними відповідно будують калібрувальні графіки, за якими визначають необхідні значення величини залишкової концентрації барвника. Для порівняння інгредієнтно-колористичних характеристик також використовують відомий метод  $MLR_2$  (ГДС — визначення гранично допустимої світлостійкості забарвлення текстильних матеріалів до опромінення люмінесцентними лампами) так званої умовної кольоростійкості волокна вираженою в балах за 8-ми бальною оціночною шкалою за відношенням до контрольного не модифікованого додатками (St, Phs, Phi) аналогічно забарвленого полімерного зразку, де (1-2) бали зниження світлостійкості відповідають практичному концентраційному “вицвітанню” барвника в межах 50-150 %-ної втрати кольоростійкості тканини [36,74].

Однак, слід відмітити, що при проведенні паралельних досліджень в апаратах штучної погоди типу Везерометр, Федометр-25F чи Ксенотест-150(450,1200) під дією спектру ксенонової лампи у повітряному середовищі фізико-механічні та інгредієнтно-колористичні критерії спрямованого фотоокиснення волокна носять виключно порівняльний характер [8,75]. Процес фотодеструкції полімерних зразків у таких умовах кінетично не регламентований, проходить переважно у дифузійній області окиснення [21,61], де  $2R_f \gg 30\mu\text{м}$ , поверхневих фракталів [70], зокрема аморфних частин полімеру [13,14]. Одержані дані

світлозахисної чи фото(сенсibiliзуючої та фотоініціюючої) ефективності ( $ELA$ ,  $K_Y$ ,  $K_{Col}$ ) введених у полімер додатків, які описуються малочутливими ( $\tau_{fed} > 25$  год та  $\tau_{ks-vs} > 300$  год) карбонільними, інгредієнтно-колористичними чи стандартними фізико-механічними показниками, не є адитивними і мають виключно умовно-кореляційні значення [24,76]. Розраховані за виразами (10–14) пріоритетні для ФОД показники практичної придатності конкретного полімеру суттєво залежать від стандартизації умов підготовки, переробки, модифікації (стабілізації чи “фотоутилізації”) і експлуатації композиції, відповідно не несуть визначеного фізичного змісту та реально слабо задовольняють механізм формально-кінетичної моделі окисно-деструкційних процесів на початковому етапі старіння полімеру [77-80].

При практичному використанні ПМ у контексті спрямованого моделювання атмосферостійкості полімерів, як було показано вище, суттєве значення має знання кінетики зміни їх фізико-механічних характеристик, наприклад, відносного подовження при розриві, залишкової міцності чи молекулярної маси та ін. Визначення детального механізму фотодеградації конкретного полімеру дозволяє зв'язати зміни цих характеристик у різних умовах експлуатації полімерів з кінетичними параметрами їх світлостаріння [11-18].

Таким чином, динаміка зміни фізико-механічних властивостей полімеру під дією УФ-радіації в умовах, максимально наближених до природних, виявляється структурно взаємозв'язаною з кінетикою хімічного процесу фотоокиснення і може бути змодельована на основі відповідних його кінетичних параметрів.

## VI. Особливий тип кінетики та кінетично-дифузійні критерії оцінки спрямованого фотоокиснення поліамідів

Характер та механізми процесів, які відбуваються при світлостарінні полімерів, звичайно, встановлюють при вивченні їх світлостійкості в умовах загальної фотодеградації під впливом природного чи штучного опромінення у повітряному чи кисневому середовищі. Основним процесом світлостаріння полімерів є фотоокиснення зразку, яке починається з поглинання кисню [13]. Тому визначення початку і кількості поглинання кисню та кінетичних параметрів фотоокиснення при опроміненні нестабілізованих і стабілізованих спеціально введеними додатками полімерних зразків є високочутливим методом визначення їх світлокольоростійкості, а в практичному аспекті моделювання при врахуванні інших шкідливих факторів – одним із найважливіших критеріїв загальної атмосферостійкості [16,17].

З метою розробки кількісних кінетичних критеріїв спрямованого фотоокиснення хімічного волокна за основним параметром ФОД – стаціонарною швидкістю окиснення поліамідів (ПА-

548, ПА-6 та ін.) при квантованому модельному довгохвильовому опроміненні ( $\lambda > 300$  нм або  $365 \leq \lambda \leq 436$  нм) р-зразків в умовах максимально наближених до природного старіння 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 із класу акцепторів вільних радикалів типу екранованих піперидиноксидів, антиоксидантів типу просторово-затруднених фенолів, УФ-асорберів та газів синглет-триплетних електронно-збуджених станів типу арилбензотриазольних, бензофенонових, арилоксамідних похідних або їх "гібридних" модельних сполук [75-104]. 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[O<sub>2</sub>]/м при вільному об'ємі установки  $\Delta V = 4 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>, площі поверхні  $S \leq 10^{-2}$  м<sup>2</sup> та діаметрі  $2R_f \leq 30$  мкм полімерної плівки, відповідної наважки ПА-зразку в межах  $(1-5) \cdot 10^{-5}$  кг, практично з першої хвилини дозволяє здійснювати кінетичний контроль ФОД на початкових стадіях довгохвильового фотоокиснення [21], причому на 1-2 порядки швидше, ніж за карбонільними, пероксидними чи в'язкісними та фізико-механічними показниками [14]. В умовах поліхроматичного та монохроматичного УФ-опромінення з довжиною хвилі  $\lambda \geq 300$  нм,  $\lambda = 313$  нм та  $356 \leq \lambda \leq 436$  нм при несенсибілізованому фотоокисненні полімеру у кінетичній області спостерігався протягом 30 годин визначений стаціонарний режим поглинання кисню поліамідними плівками в залежності від спектрального складу УФ-радіації із швидкістю в межах ( $W_{O_2}$ ) =  $(1,5-2,8) \cdot 10^{-7}$  моль/кг·с у відсутності а, причому на різних промислових зразках полімеру, зокрема чеського, японського, російського виробництва. Цей режим встановлювався незалежно від способу одержання та приготування тобто технологічної "попередньої історії" полімерного зразку з пропорційною залежністю кореневі квадратному з інтенсивності падаючого світла

$\sqrt{I_0}$  [81]. Згідно кінетичної моделі Постнікова [20] в режимі максимально наближеному до природного старіння при довгохвильовому опроміненні ( $\lambda \geq 365$  нм) невисокої інтенсивності ( $I_0 \leq 6.5 \cdot 10^{-8}$  Енштейн/см<sup>2</sup>·с) певні концентрації низькомолекулярних радикалів ([r]), проміжного  $\alpha$ -кетоїмідного продукту ([K],[K<sup>1</sup>]) та пероксидного макрорадикалу ([PO<sub>2</sub>]) визначені відповідними залежностями:  $[r] = \sqrt{k_6 I_0 k_2 / k_4 k_5}$ ;  $[K, K^1] = \text{const}$ ;  $[PO_2] \div \sqrt{I_0}$  і  $W_{O_2} \div f(k_1 + 2k_2) \sqrt{[PO_2]}$ , які експериментально реалізуються в умовах  $\alpha$ -кетоїмідного механізму К-ініціювання фотоокиснення поліамідів [105]. Цей механізм був підтверджений експериментально порівняно недавно для несенсибілізованого і сенсибілізованого бензофеноном фотоокиснення аліфатичних ПА [106], а одержаний нами раніше вираз швидкості поглинання кисню ( $W_{O_2}$ ) [81]:

$$W_{O_2} \div (k_1 + 2k_2) \sqrt{I_0}; \quad (15)$$

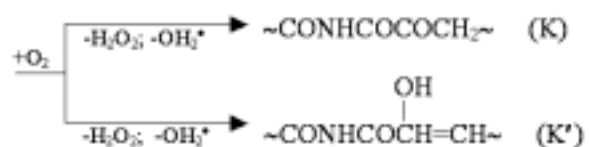
кінетично можливий лише у випадку фотохімічної реакції з квадратичним обривом кінетичних ланцюгів при ланцюговому утворенні та витраті проміжного фотоініціатора (K, K<sup>1</sup>) [107,108]. Такий механізм виявлений вперше поки що тільки для поліамідів тобто є унікальним [14,20]. Він може бути частково пояснений за допомогою фрактальної кінетики окиснення опромінених ПА [109,110] і виражений відповідною формально-кінетичною схемою М1-М8 (рис. 8).

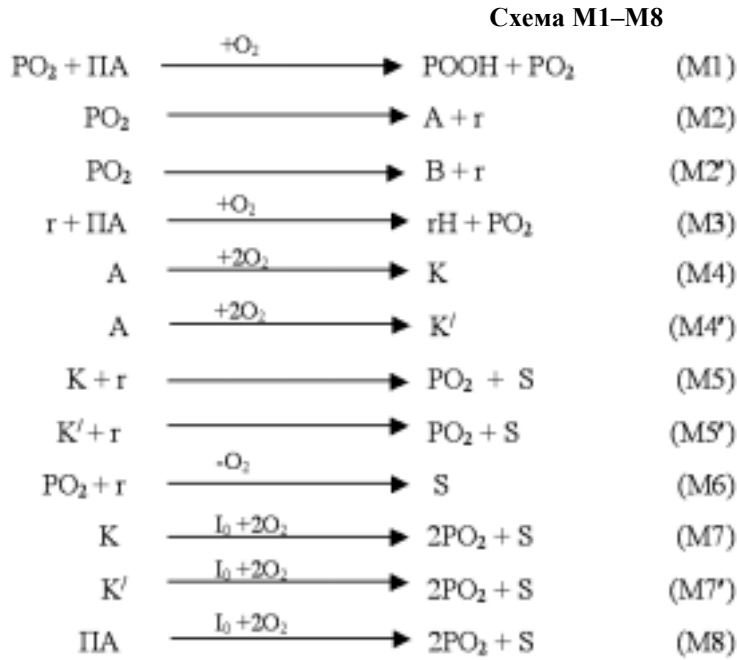
Згідно запропонованого механізму, у представлених схемах приведені позначення означають наступне: PO<sub>2</sub> – пероксидні макрорадикали типу  $\sim\text{CH}_2\text{CONHCH}(\text{OO}^*)\text{CH}_2\sim$ ; r – низькомолекулярні радикали (переважно гідропероксид HO<sub>2</sub><sup>•</sup> або супероксид-аніон O<sub>2</sub><sup>-</sup>; A, K, K' – проміжні молекулярні продукти, зокрема аліфатичний енамід (A) утворюється при відщепленні радикалу HO<sub>2</sub><sup>•</sup> від пероксидного макрорадикалу PO<sub>2</sub>:



який паралельно легко окиснюється киснем повітря до головних макромолекулярних продуктів стаціонарного фотоокиснення ПА, а саме, насиченого  $\alpha$ -кетоїмиду (K) та його хімічного ізомеру ненасиченого  $\beta$ -гідроксикетоїмиду (K') з диференціуючою дією довгохвильового опромінення та пріоритетним утворенням відповідного проміжного продукту ( $\alpha$ -кетоїмиду при  $\lambda \geq 365$  нм або

його ізомеру K' при  $\lambda \leq 313$  нм):

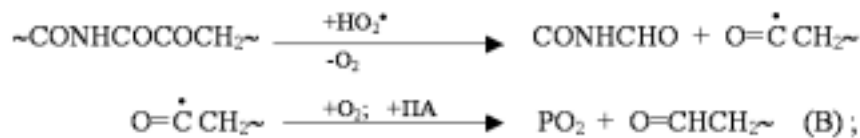




**Рис.8.** Принципова схема механізму та особливий тип кінетики довгохвильового фотоокиснення аліфатичних поліамідів.

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

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



S – означає розрив макромолекули;  $I_0$  — інтенсивність опромінення при певному режимі фотоініціювання полімеру, зокрема постадійний вклад реакцій (M7), (M7') і (M8) залежить від величини кванту світла ( $h\nu$ ), причому в різних режимах ФОД [80], 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 формально-кінетична схема у механізмі ФОД ПА скорочується на одну або дві стадії фотоініціювання.

Кінетика стаціонарного режиму довгохвильового опромінення ( $365 \leq \lambda \leq 436$  нм), яке спричиняє ФОД згідно механізму реакцій (M1-M7), визначається передачею кінетичного ланцюгу через проміжні продукти (К і К'), де фотоініціатором є тільки  $\alpha$ -кетонімід (К); відповідна зміна концентрацій цих продуктів від початкової  $K_0$  і  $K'_0$  до стаціонарної  $K_{st}$  і  $K'_{st}$  при вирішенні системи диференціальних кінетичних рівнянь (16):

$$\begin{aligned} \frac{d[PO_2]}{d\tau} &= -(k_2 + k_2') \cdot [PO_2] + k_3[r] + [r] \cdot \{k_5[K] + k_5'[K']\} - k_6[PO_2] \cdot [r] + 2k_7I_0[K]; \\ \frac{d[r]}{d\tau} &= (k_2 + k_2') \cdot [PO_2] - k_3[r] - [r] \cdot \{k_5[K] + k_5'[K']\} - k_6[PO_2] \cdot [r]; \\ \frac{d[K]}{d\tau} &= \frac{k_4}{k_4 + k_4'} k_2[PO_2] - k_5[K] \cdot [r] - k_7I_0[K]. \end{aligned} \quad (16)$$



$$\frac{d[K']}{d\tau} = \frac{k_4'}{k_4 + k_4'} k_2 [PO_2] - k_5' [K'] \cdot [r];$$

$$\frac{d[O_2]}{d\tau} = (k_1 + 2k_2) \cdot [PO_2] + k_3 [r] - k_6 [PO_2] \cdot [r] + 2k_7 I_0 [K]$$

Особливо слід відмітити, що диференціальне рівняння для розривів макромолекул за функцією  $dS/dt$  у системі рівнянь (16) не розглядається внаслідок досить малої точності в'язкісних методів визначення розривів – S при фотоокисненні ПА у кінетичній області, в умовах максимально наближених до природних у порівнянні з точністю визначення швидкості поглинання кисню  $-W_{O_2}$  [14],

яка описується такими функціями:

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

$$K' = K_{st} - \frac{(K'_{st} - K_0) \left[ \sinh \left( \frac{F + G\tau}{2} \right) \right]^{Ak_5'G}}{\sinh \left( \frac{F}{2} \right)};$$

де F, G, A,  $k_5'$  — відомі параметри з визначенням фізичним змістом:

$$F = \ln \left[ \frac{(K_0)^{1/2} - (K_{st})^{1/2}}{(K'_{st})^{1/2} - (K_0)^{1/2}} \right];$$

$$G = - \left[ \frac{k_7}{k_5} I_0 \left( \frac{k_7}{k_5} I_0 + 4 \frac{k_2}{k_6} \right) \right]^{1/2} \frac{k_5}{2};$$

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

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

Враховуючи, що при усуненні впливу дифузійних обмежень  $(W_{O_2})_r \ll W_D$  у кінетичній області ФОД полімеру визначається стаціонарною швидкістю поглинання кисню  $(W_{O_2})_{st}$  [21], а ефективність дії введених додатків ( $a_i$ ), зокрема кінетична фото(сенсibilізуюча та ініціююча) чи світлозахисна ( $ELA_k$ ) – відповідним співвідношенням стаціонарних швидкостей окиснення ПА-зразків у

відсутності  $(W_{O_2})_0$  та присутності  $(W_{O_2})_{a_i}$  поліфункціонального додатку (Phs, Phi, St) у (p- $a_i$ )-композиції [29,30] згідно виразу (17):

$$ELA_k = (W_{O_2})_0 / (W_{O_2})_{a_i}. \quad (17)$$

Тоді загальна ефективність ( $\gamma_i$ ) з врахуванням ефекту екранування ( $k_e, E$ ) УФ-радіації розраховувалася за співвідношенням:

$$\gamma_i = k_e (W_{O_2})_0 / (W_{O_2})_{a_i}; \quad (18)$$

де  $k_e$ - коефіцієнт фотоекранування, який згідно Ренбі-Рабека [17] та Іванова-Шляпінтоха [13,58] визначає величину фізичного захисного ефекту концентраційно-інгредієнтного фотоекранування (PE) за співвідношенням енергій поглиненої нестабілізованим і стабілізованим полімером у присутності введеного додатку  $a_i$ :

$$PE = \frac{\sum_{\lambda 1}^{\lambda 2} I_{o\lambda} (1 - e^{-\epsilon_{p\lambda} c_p l})}{\sum_{\lambda 1}^{\lambda 2} I_{o\lambda} \left[ 1 - e^{-(\epsilon_{p\lambda} c_p + \epsilon_{a_i \lambda} c_{a_i}) l} \right] \frac{\epsilon_{p\lambda} c_p}{\epsilon_{p\lambda} c_p + \epsilon_{a_i \lambda} c_{a_i}}}. \quad (19)$$

Для простої бінарної (p- $a_i$ )-системи в тонких плівках полімеру (p) при  $2R_f(l) \leq 30$  мкм та умовах дії монохроматичного світла ( $d\lambda/d\tau = const$ ) коефіцієнт фотоекранування складатиметься з співвідношення кількості світла поглиненого полімером без додатку і в його присутності:

$$k_e = (D_p + D_{a_i}) (1 - 10^{-D_p}) / D_p \left[ 1 - 10^{-(D_p + D_{a_i})} \right]; \quad (20)$$

де  $D_p$  і  $D_{a_i}$  – оптичні густини полімеру і додатку відповідно.

Тоді на основі формул 18 і 20 матимемо наступний вираз загальної ефективності ( $\gamma_i$ ) для ПА-зразків, який поєднує фотофізичні (екранування, гасіння S, T-електронно-збуджених станів) та хімічні (надекранування) фото(сенсibilізуючі та ініціюючі) чи світлозахисні ефекти:

$$\gamma_i = (D_p + D_{a_i}) (1 - 10^{-D_p}) (W_{O_2})_0 / D_p \left[ 1 - 10^{-(D_p + D_{a_i})} \right] (W_{O_2})_{a_i}. \quad (21)$$

На підставі реалізації в умовах довгохвильового кінетичного режиму фотоокиснення домінуючого  $\alpha$ -

кетонідного механізму ФОД аліфатичних поліамідів [105] та специфіки раніше одержаної [83] залежності:

$$\gamma_i = \left[ (D_p + D_{a_i}) (1 - 10^{-D_p}) (k_1 + 2k_2)_0 \right] / D_p \left[ 1 - 10^{-(D_p + D_{a_i})} \right] (k_1 + 2k_2)_{a_i}; \quad (22)$$

які практично на пряму зв'язують ефекти концентраційно-інгредієнтного фотоекранування ( $k_e$ ) та пріоритетні стадії сенсibilізованого ініціювання ( $k_1$ ) чи кінетичного інгібування загального процесу фотодеградації полімерного матеріалу за константами швидкості накопичення основних проміжних продуктів ( $k_2$ ) згідно фрактально-кінетичної моделі фотоокиснення полімерної (p-a<sub>i</sub>)-композиції.

У контексті ІТМ АС ПА згідно визначених моделей (рис. 1–7) та кінетичного  $\alpha$ -кетоїмідного механізму, який описується розв'язком диференціальних рівнянь (16), нами запропоновані узагальнені критерії оцінки фотоокиснювальної деградації хімічного волокна, зокрема фізико-механічні ( $K_Y$ ), дифузійно-кінетичні ( $\gamma_i$ ,  $ELA_k$ ,  $ELA_r$ ), інгредієнтно-колеристичні ( $K_{Col}$ ,  $MLR_2$ ) [76,77]. При відносному кореляційному порівнянні параметрів атмосферостійкості полімеру, які визначені за попередньо наведеними виразами (12, 13, 17, 22), вказані критерії оцінки фотодеградації полімерів відповідно матимуть вигляд:

якщо

$$K_Y, \gamma_i(\text{St, Phs, Phi}), ELA_k, ELA_r, K_{Col} \approx 1; \quad (23)$$

то  $a_i$  – практично не впливають на ФОД полімеру або фотохімічна дія їх практично знівельована іншими параметрами композиційної системи;

якщо

$$K_Y, \gamma_i(\text{St, Phs, Phi}), ELA_k, ELA_r, K_{Col} < 1; \quad (24)$$

то  $a_i$  – проявляють виражені фотосенсibilізуючі чи фотоініціюючі властивості;

якщо

$$K_Y, \gamma_i(\text{St, Phs, Phi}), ELA_k, ELA_r, K_{Col} > 1; \quad (25)$$

то  $a_i$  – ефективні світлостабілізатори, які інгібують та активно екранують загальний процес УФ-радіаційної деградації полімерного волокна.

В умовах довгохвильового опромінення невисокої інтенсивності  $I_0 \leq 6,5 \cdot 10^{-8}$  Ейнштейн/см<sup>2</sup>·с та практичного нівелювання ефекту фотоекранування  $a_i$  ( $k_e < 1.02$ ) у кінетичній області ФОД при  $2R_f \leq 30$  мкм загальна ефективність фотохімічної дії визначається виключно константами швидкості фотоініціювання ( $k_1$ ) та накопичення пріоритетних проміжних продуктів ( $k_2$ ) у відсутності та присутності введеного додатку ( $a_i$ ) тобто першими двома стадіями фотоокиснення полімеру (р), тому вираз (22) значно спрощується до виключно кінетичної залежності (26):

$$\gamma_i \approx ELA_k \approx (k_1 + 2k_2) / (k_1 + 2k_2) a_i. \quad (26)$$

Важливо відмітити, що при фотоокисненні ПА-волокна у дифузійно-кінетичній області ( $2R_f = 30-250$  мкм) вираз (17) має лише порівняльний характер відносної оцінки ФОД ПА за критерієм  $ELA_r$  відповідних структур  $a_i$ , в якому при стандартизованих умовах УФ-опромінення, зокрема квантована інтенсивність ( $I_0$ ) і конкретний спектр ( $\lambda$ ) моно- чи поліхроматичного опромінення, тривалість ( $\tau$ ) і режим (Т,р,%, $\bar{V}$ ) старіння в ізотермічному (Т = const до  $\pm 0,05$  К) кисневому чи повітряному середовищі, максимально наближеному до

природних умов УФ-деградації, використовується виключно квазістаціонарна відносна швидкість поглинання кисню [21,22].

На основі одержаних кінетичних параметрів можна кількісно визначити практичні можливості стабілізації [24,29] чи спрямованої “фотоутилізації” ПА-зразків [5,27] та проводити модельне прогнозування атмосферостійкості волокна чи стабілізаційно-сенсibilізуючої ефективності ( $ELA_k$ ) введених додатків у полімері реально за 5-20 годин квантованого довгохвильового УФ-опромінення [14], замість значно дорожчого і тривалого (400-1200 годин) опромінення під час лабораторних випробувань в апаратах штучної погоди типу “Ксенотест”, “Везерометр” чи багатомісячних (6-24 місяців) натурних дослідженнях полімерних зразків на відповідно обладнаних полігонах. Слід відмітити, що наявність залишків мономерно-олігомерних, каталітичних чи фотосенсibilізуючих систем, утворених в процесі одержання, переробки та підготовки полімеру до використання, визначає виключно початкову стадію фотоокиснення, де спостерігаються різні значення абсолютного окиснення полімеру ( $[O_2]$ ) та відповідні неідентичні кути нахилу кінетичних кривих, однак це не завжди відповідатиме кінцевим результатам модельного тестування [21]. Тому застосування в якості критеріїв ефективності додатків ( $a_i$ ) абсолютної окисненості полімеру, аналогічно до критеріїв за періодом індукції, в умовах, максимально наближених до природних, є некоректним та цілком недоцільним [77,82]. Аналіз кінетичних кривих поглинання кисню ( $w_{O_2}$ ) і розривів макромолекул (S) під дією довгохвильової УФ-радіації, яка не поглинається хромоформними групами полімеру, в цьому режимі та під дією сонячного опромінення виявилися співрозмірними [107,108], а домінуючий механізм у обох випадках фотоокиснювальної деградації є загальним [80,81]. Одночасно в цьому “м'якому” режимі фотоокиснення досить скоро встановлюється стаціонарна швидкість поглинання кисню ( $dW_{O_2} / dt = \text{const}$ ) із кореневою залежністю (15) від інтенсивності падаючого світла, чим і зумовлена практична безперспективність застосування “класичних” УФ-абсорберів чи їх модельних сполук у реальних умовах експлуатації внаслідок нівелювання ефекту фотоекранування введених додатків на поверхні опроміненого полімеру [82,83]. Лінійна кореляція теоретично розрахованих і експериментальних значень швидкості фотоокиснення ПА у різних режимах окисно-деструкційних процесів із врахуванням фрактального параметру  $d_s = 4/3$  (спектральної розмірності рекомбінації радикалів) [109] свідчить про єдину природу сенсibilізованого та несенсibilізованого кінетичного механізму фотоокиснення аліфатичних поліамідів [14,106].

Таким чином, це підтверджує правомірність застосування методології організації імпактного

техноекологічного моніторингу виробничо експлуатаційних процесів ПА [111] шляхом впровадження тонких кінетичних досліджень для моделювання та прогнозування атмосферостійкості полімерів [107,112] чи можливих аварійних ситуацій внаслідок УФ-деградації для швидкісного технологічного скринінгу новосинтезованих додатків чи спеціально підібраних синергетико-антагоністичних сумішей на їх основі [28,29] з метою ефективного захисту чи навпаки спрямованої “фотоутилізації” вже відпрацьованих полімерних композицій [5,27] у контексті сучасної екологічного матеріалознавства [113] та розробки новітніх альтернативних технологій [114].

## VII. Висновки

1. На основі аналізу існуючих теорій окисно-деструкційних фотопроектів із врахуванням первинного визначення техногенно-екологічної безпеки (ТЕБ) за Легасовим і принципів “зеленої” хімії за Анастасом-Вамером на прикладі атмосферної УФ-радіаційної фотоокиснювальної деградації (ФОД) аліфатичних поліамідів (ПА) вперше сформульовані та виділені основні техногенно-екологічні аспекти фотохімічного процесу у відповідності з пріоритетністю та поетапністю дії шкідливих атмосферних факторів до можливості використання екоаналітичної діагностики екологічно-небезпечних продуктів деструкції полімерних матеріалів і систематично описаних дифузійно-кінетичних ( $\gamma_i$ ,  $ELA_r$ ,  $ELA_k$ ) та інгредієнтно-концентраційних ( $K_p$ ,  $K_E$ ,  $K_M$ ,  $K_{CoI}$ ) критеріїв імпактного техноекологічного моніторингу (ІТМ) атмосферостійкості (АС) поліамідів у контексті ТЕБ експлуатаційно-виробничих процесів.

2. Запропонована загальна концепція ІТМ АС для хімічного волокна з розробленими методами кінетичного контролю ФОД і ефективного захисту ПА від атмосферної УФ-радіації, а також вказаними принципами екологічного матеріалознавства,

зокрема підвищення експлуатаційної довговічності чи фоторециклізації вже використаних полімерних композицій за методологією екологічно спрямованої “фотоутилізації” ПМ.

3. Вперше процеси атмосферостійкості і стабілізації, фотодеградації та деструкції, модифікації і переробки, зберігання та експлуатації, фотосенсибілізованого окиснення і фотоутилізації полімерів в умовах природного чи антропогенного старіння концептуально об’єднані у єдину чотирьохетапну модельну структуру за екологохімічними та фотофізичними взаємозв’язками і функціонально розділені за факторами пріоритетності дії на фотоокиснювальну деградацію полімерних матеріалів чи визначені кінетично в залежності від механізмів старіння та методів захисту полімерів від УФ-радіації. Використовуючи теорію окислювальних процесів полімерів Бучаченка-Емануеля, енергетичні діаграми електронно-збуджених станів Яблонського-Гілета, послідовні кінетичні схеми Денисова-Постнікова та власні експериментальні дослідження запропонована спрощена кінетична модель опису ФОД ПМ у вигляді 5 фотофізичних та 4 фотохімічних елементарних стадій єдиного процесу з відповідними константами швидкості ( $k_i$ ) реакцій.

4. На прикладі несенсибілізованого та сенсибілізованого поліфункціональними додатками фотоокиснення аліфатичних поліамідів із врахуванням фрактально-кінетичної моделі Постнікова розроблені принципові схеми механізму їх УФ-радіаційного світлозахисту та експериментально підтверджений на моделях особливий тип кінетики спрямованого довгохвильового фотоокиснення ПА-волокна в умовах максимально наближених до природного старіння.

**І.М. Смоленський** – к.х.н., докторант.

- [1] P.T. Anastas, J.C. Wamer. *Green chemistry: theory and practice*. Oxford Sci.publ., Oxford, 152 p. (1998).
- [2] Е.В. Шибырин, П.В. Замотаев, В.П. Кухар. Полимеры, способные разлагаться под влиянием факторов окружающей среды (обзор) // *Экотехнология и ресурсосбережение*, **2**, сс.53-60 (2002).
- [3] О.Н. Карпунин. Применение в экологии результатов исследования по оценке регулирования и прогнозирования устойчивости полимерных материалов. // *Успехи химии*, Наука, М., **60**(2), с.558 (1991).
- [4] Ю.С. Липатов. Полимерная наука на рубеже двух столетий. // *Вопр. химии и хим. технологии*, **1**, сс.7-25 (2001).
- [5] І.М. Смоленський. Концепція композиційної атмосферостійкості та пріоритетні методи „фотоутилізації” полімерів. // *Фіз. і хім. тверд. тіла*, **4**(3), сс. 526-531 (2003).
- [6] І.М. Смоленський. “Зелена” фотохімія та УФ-радіаційна атмосферостійкість полімерів // *Межрегиональные проблемы экологической безопасности. Экологическое материаловедение*. Сб. тез. труд. междунар. симпозиума, «Довкілля», Сумы, с. 36 (2003).
- [7] Г.Е. Заиков. Старение и стабилизация полимеров. // *Успехи химии*, Наука, М., **60**(10), сс. 2220 - 2249 (1991).
- [8] Г.Е. Кричевский. *Фотохимические превращения красителей и светостабилизация окрашенных материалов*, Химия, М., 248 с. (1986).

- [9] У.Е. Нельсон. *Технология пластмасс на основе полиамидов*. Пер. с англ. / Под ред. А.Я. Малкина, Химия, М., 256 с. (1979).
- [10] В.Е. Гуль, М.С. Акутин. *Основы переработки полимеров*, Химия, М., 400с. (1985).
- [11] А.Л. Марголин, Л.М. Постников. Фотостарение алифатических полиамидов. // *Успехи химии*, Наука, М., **49**(6), сс. 1106 - 1135 (1980).
- [12] И.Я. Колонтаров. *Устойчивость окрасок текстильных материалов к физико-химическим воздействиям*, Легпромбытиздат, М., 200с. (1985).
- [13] В.Я. Шляпинтох. *Фотохимические превращения и стабилизация полимеров*, Химия, М., 344 с. (1979).
- [14] І.М. Смоленський. Фотохімічні механізми захисної дії арильних структур та атмосферостійкість поліамідів (огляд). // *Фіз. і хім. тверд. тіла*, **3**(3), сс.379-395 (2002).
- [15] Н.М. Эмануэль, А.Л. Бучаченко. *Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров*, Наука, М., 368 с. (1988).
- [16] Н. М. Эмануэль. Химическая физика старения и стабилизации эластомеров // *Успехи химии*, Наука, М., **54**(9) сс. 1393-1419 (1985).
- [17] Б. Рэнби, Я. Рабек. *Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров*, Мир, М., 676 с. (1978).
- [18] Дж. Гиллет. *Фотофизика и фотохимия полимеров*, Мир, М., 435 с. (1988).
- [19] Е.Т. Денисов. Циклические механизмы обрыва цепей в реакциях окисления органических соединений // *Успехи химии*, Наука, М., **65**(6), сс. 547-563 (1996).
- [20] Л.М. Постников. Новый механизм фотоокисления алифатических полиамидов. // *ДАН СССР*, **281**(5), сс. 1152-1156 (1985).
- [21] 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).
- [22] 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., ВЦТЗ України, К., сс. 307-310 (2002).
- [23] 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).
- [24] 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).
- [25] І.М. Смоленський, Н.Є. Котюшко., Г.П. Зоріна, Е.Ю. Хейнсоо. Селективні полімерні сорбенти для контролю забруднення аеротехногенних систем. // *Вопр.химии и хим. технологии*, **6**, сс. 169-179 (2002).
- [26] І.М. Смоленський, Е. Ю. Хейнсоо, Н. Є. Котюшко. Екохроматографічна діагностика шкідливих речовин на матрично кватернізованих полімерних сорбентах // *Вісник НУ "Львівська політехніка". Сер.Хімія, техн.реч. та їх застосування*, **488**, сс. 77-81 (2003).
- [27] І. Смоленський. *Екологохімічні аспекти фотoutilізації твердих полімерних відходів*. // Тези доп. наук.-техн. конф. проф.- викл. складу ун-ту, Факел, Івано-Франківськ, сс. 174-175 (1999).
- [28] І.М. Смоленський, Л.М. Постніков. Нові методи захисту від УФ-радіації та ефект кінетичного синергізму при фотоокисненні поліамідів // *Зб. наук. праць "Нафта і газ України – 2002"*. Матер. 7-ї Міжнар.наук.-практ.конф., УНГА, Нора – принт, К., **2**, сс. 377-379 (2002).
- [29] 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).
- [30] І. Смоленський. *Кінетичні методи дослідження фотосенсибілізованого окиснення полімерних матеріалів* // Тези доп. VII наук.конф. "Львівські хімічні читання", ЛНУ, Львів, с. 91 (1999).
- [31] Г.Е. Заиков, А.Я. Полищук. Новые аспекты проблемы старения и стабилизации полимеров // *Успехи химии*, Наука, М., **63**(6), сс. 644-718 (1993).
- [32] І. М. Смоленський. *Наукові основи захисту від УФ-радіації полімерних матеріалів і техноекологічний моніторинг цих процесів* // Тези доп. XVIII Укр.конф. з орг.хімії, ДДУ, Дніпропетровськ, **2**, с. 478 (1998).
- [33] О.Н. Карпунин. Современное состояние, проблемы и перспективы прогнозирования эксплуатационной устойчивости полимерных материалов. // *Деструкция и стабилизация полимеров. Тезисы докл. IX конф.*, ИХФ РАН, М., сс. 79-80 (2001).
- [34] В. В. Коршак. *Технология пластических масс*, Химия, М., 560 с. (1985).
- [35] С.П. Папков. *Физико-химические основы производства искусственных и синтетических волокон*, Химия, М., 276 с. (1975).
- [36] Г.Е. Кричевский, Я. Гомбкете. *Светостойкость окрашенных текстильных изделий*, Лёгкая индустрия, М., 168 с. (1975).

- [37] *Справочник по отделке текстильных материалов*. // Г.С. Сарибеков, Е.В. Старикович, Ю.И. Осик, В.Л. Молоков, Техніка, К., 159 с. (1984).
- [38] В.О. Шефтель. *Вредные вещества в пластмассах*, Справ. изд. Химия, М., 544 с. (1991).
- [39] З. Г. Гуричева, Л. И. Петров, Л. В. Сухарева. *Санитарно-химический анализ пластмасс*, Химия, Л., 272 с. (1977).
- [40] Д. Г. Конев. *Приборы контроля показателей качества химических волокон*, Химия, М., 112 с. (1985).
- [41] А. З. Грищенко. *Автоматизированное управление в производстве химических волокон*, Химия, М., 296 с. (1975).
- [42] Э.С. Шубина, В.Н. Гаврилец. *Методы оперативного контроля химических волокон*, НИИТЭХИМ, М., 71с. (1973).
- [43] А.Б. Шаевич. *Аналитическая служба как система*, Химия, М., 264 с. (1991).
- [44] В.А. Легасов, А.Н. Чайванов. *Безопасность труда в промышленности*, Химия, М., 1, сс. 44-51 (1988).
- [45] Г.М. Бартнев. *Прочность и механизм разрушения полимеров*, Химия, М., 280с. (1984).
- [46] Л.А. Сухарева. *Долговечность полимерных покрытий*, Химия, М., 240 с. (1984).
- [47] Н.М. Эмануэль. Некоторые проблемы химической физики старения и стабилизации полимеров. // *Успехи химии*, Наука, М., 48(12), сс. 2113-2163 (1979).
- [48] Г. Кауш. *Разрушение полимеров*, Мир, М., 440 с. (1981).
- [49] Г.В. Козлов, В.А. Белошенко, Ю.С. Липатов. Фрактальная трактовка процесса физического старения сетчатых полимеров // *Укр. хим. журнал*, 64(3), сс. 56-59 (1998).
- [50] В.У. Новиков, Г.В. Козлов, Фрактальный анализ макромолекул // *Успехи химии*, Наука, М., 69(4), сс. 378-399 (2000).
- [51] В.У. Новиков, Г.У. Козлов. *Фрактальный анализ процессов разрушения полимеров и полимерных композитов*, Классика, М., 154 с. (1998).
- [52] G. Scott. *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*, Elsevier, Amsterdam-London-N.Y., 528 p. (1965).
- [53] Н. Грасси, Д. Скотт. *Деструкция и стабилизация полимеров*, Мир, М., 246 с. (1988).
- [54] J. Pospisil. *Antioxidanty*, Akademic, Praha, 274 s. (1968).
- [55] И. Фойгт. *Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла*, Химия, Л., 544 с. (1972).
- [56] Г.П. Гладышев, Ю.А. Ершов, О.А. Шустова. *Стабилизация термостойких полимеров*. Химия, М., 272 с. (1979).
- [57] Е.Т. Денисов. *Окисление и деструкция карбоцепных полимеров*, Химия, Л., 288 с. (1990).
- [58] В.Б. Иванов. Нелинейные эффекты при фотоокислении, фотодеструкции и светостабилизации полимеров // *Деструкция и стабилизация полимеров*, Тез. докл. IX конф., ИХФ РАН, М., сс. 68-69 (2001).
- [59] Н.Н. Павлов. *Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях*, Химия, М., 224 с. (1982).
- [60] О.Н. Карпунин. Определение срока службы полимерного материала как физико-химическая проблема // *Успехи химии*, Наука, М., 49(8), сс. 1523-1553 (1980).
- [61] А.Л. Марголин, О.Н. Карпунин. Кинетика диффузионного окисления полимеров // *Химическая физика*, Наука, М., 5(5), сс. 689-696 (1986).
- [62] *Фотохимические процессы в слоях* / Под ред. А.В. Ельцова. Химия, Л., 232 с. (1978).
- [63] N. S. Allen. *Developments in Polymer Photochemistry*. Appl. Sci Publ., Ed. – London, 223 p. (1980).
- [64] D. Stauffer, H.E. Stanly. *From Newton to Mandelbrot*, Academic press, NY, 370 p. (1996).
- [65] В.В. Mandelbrot. *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, San Francisco, 236 p. (1982).
- [66] Е. Федер. *Фракталы*. Мир, М., 248 с. (1991).
- [67] В.У. Новиков, Г.В. Козлов, Структура и свойства полимеров в рамках фрактального анализа // *Успехи химии*, Наука, М., 69(6), сс. 572-599 (2000).
- [68] Н.М. Эмануэль, В.А. Рогинский, А.Л. Бучаченко. Некоторые проблемы кинетики радикальных реакций в твердых полимерах // *Успехи химии*, Наука, М., 51(3), сс. 361-393 (1982).
- [69] Г.В. Козлов, Д.С.Сандитов. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров, Новосибирск, 261 с. (1994).
- [70] L.M. Postnikov, A.V. Vinogradov. Fractal kinetics of the Oxidation of aliphatic polyamides // *Oxidation Communications*, 21(1) pp. 37-50 (1998).
- [71] Н.М. Эмануэль. Химическая и биологическая кинетика // *Успехи химии*, Наука, М., 50(10), сс. 1721-1809 (1981).
- [72] Ц.М. Кустанович. *Спектральный анализ*, Высш. школа, М., 331 с. (1972).
- [73] А.Л. Казилонас, А.П. Паулаускас. Исследование выцветания красителей на диацетатном и капроновом трикотажных волокнах // *Текстильная промышленность*, М., 4, сс. 54-59 (1974).
- [74] Стабилизирующая эффективность производных диарилоксамидов при выцветании красителей и фотодеструкции волокон / А.Л. Казилонас, И.Н. Смоленский, Л.М. Постников. В.И. Марков // *Текстильная промышленность*, М., 9, сс. 58-59 (1982).

- [75] И.Н. Смоленский, Л.М. Постников. Новый класс О,С-блокированных бифункциональных светостабилизаторов химволокон // *Деструкция и стабилизация полимеров*, Тез.докл. IX конф., ИХФ РАН, М., сс. 184-185. (2001).
- [76] И.Н. Смоленский, Л.М. Постников Основные техноэкологические критерии атмосферостойкости полиамидных композиций // *Актуальные проблемы состояния и развития нефтегазового комплекса. Промышленная и экологическая безопасность*, Интерконтакт наука, РГУНГ им. И.М. Губкина, М., с. 82 (2003).
- [77] І. Смоленський. *Інгредієнтно-концентраційні та дифузійно-кінетичні критерії атмосферостійкості поліамідів* // Зб. наук. праць IX наук. конф. "Львівські хімічні читання", ДВ ЛНУ, Львів, **10 П.** (2003).
- [78] А.Л. Казилюнас, И.Н. Смоленский, В.И. Марков. Влияние производных N,N'-дифенилоксиамида на выцветание красителей и фотоокислительную деструкцию полиамидных и ацетицеллюлозных волокон // *Научн.тр.высш.уч.зав.Лит.ССР. Химия и хим. технология*, Моклас, Вильнюс, **25**, сс. 102-105 (1984).
- [79] А.Л. Казилюнас, И.Н. Смоленский, С.С. Гонтарь. *Исследование светостабилизирующих свойств производных 2-оксиарилбензотриазолов при фотоокислении химических волокон* // *Научн.тр.высш.уч.зав.Лит.ССР. Химия и хим. технология*, Моклас, Вильнюс, **25**, сс. 95-103 (1985).
- [80] Л.М. Постников. Кинетический анализ фотоокисления алифатических полиамидов в разных условиях облучения // *Высокомолек. соед.*, Сер. А, **37**(4), сс. 584 - 588 (1995).
- [81] L.M. Postnikov, E.V. Vichutinskaja, I.N. Smolensky, I.S. Lukomskaja. *Photooxidation and Stabilization of Polyamides of Long-Wavelegth Exposure* // *Sbornic Odbornych Sdelen "Polyamidy-84"*. Chlum u Třeboňe:CSVTS, pp. 208-212 (1984).
- [82] И.Н. Смоленский, Л.М. Постников, Е.В. Вичутинская. Световая стабилизация алифатических полиамидов // *Пластические массы*, Химия, М., **7**, сс. 59-60 (1985).
- [83] І. Смоленський. *Спектрально-люмінесцентні та кінетичні властивості в механізмах світлозахисної дії арильних структур при фотоокисненні поліамідів* // Зб.пр.НТШ. Хімія. Біохімія, ДВЦ НТШ., Львів, **9**, сс. 99-111 (2003).
- [84] И.Н. Смоленский, Л.М. Постников, Е.Н. Мокрый. *Фотоокислительная деструкция и механизмы светостабилизации алифатических полиамидов в условиях длинноволнового облучения* // Тез. докл. Пятой респ. конф. по высокомолек. соед., Наукова думка, К., сс. 162-163 (1984).
- [85] І.М. Смоленський. Механізм захисної дії арилоксиамідних структур при УФ-деградації поліамідів // *Вісник НУ "Львівська політехніка"*. Сер.Хімія, техн.реч. та їх застосування, **414**, сс. 92-98 (2000).
- [86] І.М. Смоленський. *Синтез і дослідження поліфункціональних бензотриазол-бензофенонових структур для направленої фотодеградації хімволокон* // Тези доп. XIX Укр.конф. з орг.хімії, НУЛП, Львів, с. 56 (2001).
- [87] *Справочник. Химикаты для полимерных материалов* // Совмест. изд. сов. и нем. ученых. Под ред. проф. Б.Н. Горбунова, Химия, М., Дейтчер Ферлаг фюр Грундштафориндустри, Лейпциг, 320 с. (1984).
- [88] И.Н. Смоленский, С.С. Гонтарь, В.И. Марков. Реакции О-замещения (алкилирования, ацилирования, арилсульфонирования) в ряду 2-оксиарилбензотриазола и возможность перегруппировки в С-производные // *Вопр. химии и хим.технологии*, **78**, сс. 112-117 (1985).
- [89] 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).
- [90] А.С. СССР № 109517 от 8.01.84. МКИ С 07 В 249/20, С 08 К 5/34. *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).
- [91] Исследование синтеза симметрично и несимметрично замещенных N,N'-диарилоксиамидов в присутствии кислот Льюиса. Сообщение 1.Синтез и свойства симметрично замещенных диарилоксиамидов / С.С. Гонтарь, И.Н. Смоленский, И.Н. Марков, Е.Н. Мокрый. // *Вопр.хим. и хим.технологии*, **80**, сс. 63-67 (1986).
- [92] Исследование синтеза симметрично и несимметрично замещенных N,N'-диарилоксиамидов в присутствии кислот Льюиса. Сообщение 2. Синтез и свойства несимметрично замещенных диарилоксиамидов / С.С. Гонтарь, И.Н. Смоленский, В.И. Марков, Е.Н. Мокрый. // *Вопр. хим. и хим. технологии*, **81**, сс. 102-107 (1986).
- [93] А.С. СССР № 1031136 от 22.03.83. МКИ С 07 С 103/375. *Синтез алкилированных N,N'-диарилоксиамидов* / В.И. Марков, С.С. Гонтарь, И.Н. Смоленский, Г.Ф. Слезко (ДСП).
- [94] 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).
- [95] И.Н. Смоленский. Термокаталитическая перегруппировка и циклизация 2-(2'-металлилокси-5'-метилфенил)бензотриазола // *Вопр.химии и хим. технологии*, **1**, сс. 46-47 (2002).
- [96] Термическая перегруппировка в полимерах аллиловых эфиров 2-(2'-окси-5'-метилфенил)бензотриазола / В.И. Марков, И.Н. Смоленский, С.С. Гонтарь, Г.Ф. Слезко // *Пластические массы*, Химия, М., **3**, сс. 27-29 (1983).

- [97] 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).
- [98] А.С. СССР № 1142475 от 28.02.85. МКИ С 07 D 249/20; D 06819/8 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**, 12с. (1985).
- [99] А.С. СССР №1211359 от 15.02.86 МКИ 4D06P 5/04. Состав для повышения светостойкости окрашенных дисперсными красителями текстильных материалов / А.Л. Казилюнас, И.Н. Смоленский, А.П. Паулаускас, Бюл. **6**, 8с. (1986).
- [100] А.С. СССР №1241893 от 01.03.1986. МКИ G 03 C 1/68, *Водорастворимая фотополимеризующаяся композиция* / В. В. Шибанов, Л.М. Фразе-Фразенко, И. Н. Смоленский (ДСП).
- [101] Л.М. Фразе-Фразенко, В.В. Шибанов, И.Н. Смоленский. Сложные эфиры 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты с многоатомными спиртами // *Известия АН Латв.ССР. Сер. Химическая*, Зинатне, Рига, **3**, сс. 340-343 (1987).
- [102] И.Н. Смоленский, А.Л. Казилюнас. Влияние на светоустойчивость окрашенных и неокрашенных химических волокон аллилпроизводных оксиарилбензотриазола // *Сб. Проблемы повышения качества материалов, приборов и оборудования. Технология производства*. Деп. в ВИНТИ, №47985. Представлена Львов.полиграф.институтом, Львов, 5 с. (1984).
- [103] И.Н. Смоленский, Л.М. Постников, А.Л. Казилюнас. Некоторые проблемы светостабилизации алифатических полиамидов // *Тез. докл. 22-ой Всесоюзн. конф. по высокомолек.соед.*, Изд.АН Каз.ССР, Алма-Ата, с. 142 (1985).
- [104] А.Л. Казилюнас, И.Н. Смоленский, А.П. Паулаускас. Ингибирующее действие стабилизаторов и азокрасителей, полученных на основе N-2,3-эпоксипропил-1,8-нафтосульфама при фотоокислительной деструкции химического волокна // *Науч. тр. высш. уч. зав. Лит. ССР. Химия и хим. технология*, Мокслас, Вильнюс, **28**, сс. 86-93 (1987).
- [105] 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).
- [106] 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).
- [107] І.М. Смоленський. Особливий тип кінетики та дифузійно-кінетичні критерії оцінки спрямованого фотоокиснення поліамідів // *Вопр.хим.и хим.технологии*, **1**, сс.140-150 (2004).
- [108] И.Н. Смоленский, Л.М. Постников, Е.В. Вичутинская. Фотоокисление и светостабилизация алифатических полиамидов в условиях природного облучения // *Старение и стабилизация полимеров*. Тез. докл. VI Всесоюзн. конф., Наука, Уфа, с. 52 (1983).
- [109] Л.М. Постников. Фрактальная кинетика окисления облученных полиамидов // *Деструкция и стабилизация полимеров. Тез. докл. IX конф., ИХФ РАН*, М., с. 157 (2001).
- [110] L.M. Postnikov, A.V. Dubovitsky. Improvement of Polyamides Photooxidation Stabilisation // *Russian Polymer News*, **2**(4), pp. 10-12 (1997).
- [111] І.М. Смоленський. Хімічне волокно. Техногенно-екологічні аспекти фотодеградації. // *Хімічна промисловість України*, **1**, сс. 23-29 (2004).
- [112] Ю.В. Зеленов, В.И. Хромов. Прогнозирование изменения физических свойств полимерных материалов при разных способах их модификации // *Пластические массы*, Химия, М., **11**, сс. 11-17 (2002).
- [113] І.М. Смоленський. Екологічне матеріалознавство та проблеми "зеленої" фотохімії полімерів // *36. Екологічні проблеми нафтогазового комплексу. Матер. Міжнар. наук.- практ. конференції (23-27 лютого 2004 р., м.Яремче)*.К.:ВЦ ТЗУ, сс. 157-158 (2004).
- [114] В.Д. Походенко, В.В. Павлишук. «Зеленая» химия и современные технологии // *Теорет. и эксперим. химия*, ППП Корп. УкрНТИ, К., **38**(2), сс. 67-83 (2002).



I.M. Smolensky

**Technical and Ecological Aspects of the Rigid Polymer Materials'  
Photodegradation  
(Review)**

**Part I**

*Ivano-Frankivsk National Technical Oil and Gas University,  
15, Karpatska St., Ivano-Frankivsk – 19, Ukraine, 76019,  
E-mail: [ismolensky@ifdtung.if.ua](mailto:ismolensky@ifdtung.if.ua)*

It is the first time when on the basis of the existing oxidation and destructive processes a multimodule concept of UF-radiation atmosphere resistance was developed, as well as general model of photooxidation degradation (POD) of the polymer materials (PM) within the ecological material study context with a complex union of all stages of ecologicchemical and photophysical processes of POD. On the example of polyamids (PA) within the context of modern “green” photochemistry, structural, functional block-schemes of the impact technological monitoring of production and exploitation processes were suggested alongside with the methods of the directed “photoutilization” of specific PM; there were also developed speedy methods of kinetic control ( $W_{O_2}$ ,  $SE_k$ ,  $Y_t$ ) they can be applied in the mode of temporal diffusive-kinetic ( $\gamma_i$ ,  $ELA_k$ ,  $ELA_r$ ) or physical-mechanical ( $K_p$ ,  $K_E$ ,  $K_M$ ) and ingredient-color ( $K_{Col}$ ,  $MLR_2$ ) criteria of POD.