

УДК 541.144.8:533,72:667,2

І.М. Смоленський

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
кафедра екології**МЕТОД КІНЕТИЧНОГО СИНЕРГІЗМУ
ПРИ ФОТОСТАБІЛІЗАЦІЇ ПОЛІАМІДІВ**

© Смоленський І.М., 2002

За відсутності дифузійних обмежень ($(W_{O_2})_r \ll W_d$) та практичному усуненні УФ-абсорбційного екранування $k_e \leq 1,01$ вперше на основі реалізації ефекту кінетичного синергізму (SE_k) при фотостабілізації аліфатичних поліамідів (РА) різними за природою та механізмами світлозахисної дії введених додатків (гасій синглет-триплетних станів, акцептор вільних радикалів і антиоксидант) у РА-композиції запропонований перспективний SE-метод кінетичної оцінки фотодеструкції, попереднього скринінгу поліфункціональних стабілізаторів та ефективного світлозахисту полімеру.

It is the first time when the effect of kinetic synergism (SE_k) was implemented under the conditions of the alifatik polyamides photostabilization the effect takes place when there are no diffusion restrictions ($(W_{O_2})_r \ll W_d$) and UF-absorbing screening elimination ($k_e \leq 1.01$). The maximum photoprotecting effect was achieved due to introduction of additions of different nature and mechanisms of lightprotecting actions (extinguisher of S–T states, free–radicals acceptor and antioxidant) in the polyamid composition. For the evaluation of photodestruction, the preliminary screening of the multifunctional stabilizers and efficient polymer lightprotection, a promising SE_k method was suggested.

Стабілізаційний синергізм – це позитивне явище, суть якого в ефективному захисті або стабілізації певного матеріалу дією суміші індивідуальних речовин. Використання синергічних полімерних композицій (р) дає змогу досягти високі світлозахисні ефекти при порівняно незначному вмісті введених стабілізуючих додатків (d_i) у задані системи. Тому, природно, що експериментальне вивчення стабілізаційного синергізму розглядається в багатьох, в основному, емпіричних оглядових роботах [1–5], а в теоретичному плані конкретно розробляються кількісні моделі оптимізації синергізму світлостабілізаторів виключно за пріоритетними механізмами дифузії та фотоекранування, гасіння S,T-електронно-збуджених станів (p-d_i)-системи та зміни розподілу додатків у полімерній матриці [6–14]. Для кількісної оцінки ефекту синергізму можна використовувати різні змінні часові характеристики, зокрема швидкості старіння, градієнти концентрації вихідних чи кінцевих продуктів хімічного перетворення, періоди індукції, які порівняно легко визначаються експериментально із врахуванням інгібуючої дії не тільки компонентів суміші додатків, а й їх продуктів фізико-хімічної взаємодії. Цікавими є розробки, в яких розглядаються основні принципи реалізації

концентраційно-інгредієнтного синергізму для ланцюгових реакцій, побудованому на стабілізаційно-синергічній дії додатків типу УФ-абсорбер, антиоксидант, антиозонатор, акцептор вільних радикалів [7, 9, 13], які описуються механізмами фотоекранування та гасіння S,T-збуджених станів, циклічної регенерації та генерації інгібіторів, макро-радикального обриву кінетичних ланцюгів та придушення виродженого розгалуження, обриву ланцюгів на алкільних та пероксидних радикалах, на жаль, поки що в більшості випадків для бінарних d_i -систем. Синергічний стабілізаційний ефект можна визначити за швидкістю брутто-процесу як відхилення від адитивної швидкості старіння у присутності компонентів суміші за відношенням до суми швидкостей процесу у присутності кожного із компонентів індивідуально взятих концентрації, яка дорівнює сумарній концентрації суміші [12]. Таке визначення за абсолютним значенням в аналітичній формі можна подати виразом:

$$\Delta W_r = \sum_{i=1}^n (W_r)_{d_i} - (W_r)_{\text{mix}}, \quad (1)$$

де ΔW_r – абсолютний синергічний ефект, $(W_r)_{d_i}$ – швидкість процесу у присутності d_i -компонента в концентрації $[d_i]$, $(W_r)_{\text{mix}}$ – швидкість процесу у присутності всіх компонентів суміші при незмінній сумарній їх концентрації у системі $\sum_{i=1}^n [d_i] = \text{const}$.

Синергічний ефект можна виражати і у відносних одиницях, величина якого визначає у скільки разів абсолютний синергічний ефект ΔW_r перевищує швидкість процесу у присутності всіх компонентів суміші $(W_r)_{\text{mix}}$ (загальне визначення Бучаченко – Емануеля):

$$SE = \frac{\Delta W_r}{(W_r)_{\text{mix}}} = \frac{\sum_{i=1}^n (W_r)_{d_i}}{(W_r)_{\text{mix}}} - 1. \quad (2)$$

Аналогічно синергічний ефект можна визначати і за відношенням неадитивного відхилення властивостей системи порівняно з одним із компонентів суміші (визначення за Нейманом [15]):

$$SE = (W_r)_{d_i} / (W_r)_{\text{mix}}. \quad (3)$$

Тоді, згідно з виразами (2,3), критерієм методу стабілізаційного синергізму (SE – метод) виступатимуть такі параметри: якщо $SE > 1$, то спостерігається ефект синергічної (позитивної) стабілізаційної дії додатків, якщо $SE \approx 1$, то практично спостерігається лінійна адитивність дії додатків у суміші, якщо $SE < 1$, то спостерігається ефект антагонізму (негативної дії додатків), зокрема при фотоокисненні полімеру – підвищення фотосенсибілізуючої та фотоініціюючої дії введених d_i -структур. В наш час проблема регульованого моделювання фотоокиснювальної деградації (ФОД) полімерів, в умовах, максимально наближених до природного старіння, є особливо актуальною для поліамідних (РА) композицій, оскільки РА – волокна інтенсивно деградують в умовах специфічного та поки що унікального для них α -кетоїмідного механізму ФОД під дією довгохвильового ультрафіолету з $\lambda \geq 360$ нм невисокої інтенсивності (I_0) [16, 17]. Вирішення цієї проблеми, згідно з розробленим підходом, лежить в комплексному аспекті розгляду єдиного процесу ФОД РА та функціонально взаємозв'язаних етапів старіння (деструкції, фізико-хімічної

кінетики та механізмів захисту, стабілізації та фотоініційованого сенсibiliзованого окиснення реальних полімерних об'єктів) з метою управління експлуатаційною довговічністю чи спрямованої “фотоутилізації” використаних композицій, а в остаточному рахунку – організації імпактного техноекологічного моніторингу (ІТМ) їх атмосферостійкості (АС), моделювання та прогнозування можливих аварійних ситуацій в контексті техногенно-екологічної безпеки (ТЕБ) [18, 19].

Для підтвердження специфічного механізму непероксидного типу ФОД РА в кінетичній області під час довгохвильового опромінення квантованим світлом невисокої інтенсивності в межах 360–440 нм та розробки кінетичних експрес-методів оцінки фотоокиснення поліамідів за стаціонарною швидкістю поглинання кисню (W_{O_2}) полімерними зразками в контексті ІТМ АС цих процесів нами вперше на спеціально сконструйованій мікроманометричній установці в динамічному квазістаціонарному режимі визначені швидкості поглинання кисню тонкими $2R(I) < 30$ мкм поліамідними плівками РА–548 у відсутності та присутності введених в полімер (р) промислових, модельних чи спеціально попередньо синтезованих додатків (d_i) з класу акцепторів вільних радикалів, антиоксидантів, УФ-абсорберів, гасіїв S-T електронно-збуджених станів або відповідно підібраних синергічних сумішей. На основі попередніх і проведених в даній роботі кінетичних досліджень доведено, що фотоокиснення поліамідів в кінетичній області характеризується стаціонарною швидкістю поглинання кисню ($W_{O_2 \text{ стац}}$), в межах $(2,5-2,8) \cdot 10^{-7}$ моль/(кг·с), в той же час практично незалежною від попередньої технологічної “історії” полімеру, а ефективність світлозахисної дії (ELA_k та γ_i) введених додатків (d_i) – співвідношенням стаціонарних швидкостей окиснення зразків у відсутності (W_{O_2}) та присутності (W_{O_2}) $_{d_i}$ введеного d_i – компонента, причому в загальному випадку ефективний світлозахист полімеру включатиме додаткові критерії фотоекранування (k_e , E, %) [20–24]. Враховуючи, що сумарний стабілізаційний ефект від ФОД РА у природних умовах визначається багатьма факторами, які лімітують сферу їх дії переважно в поверхневих кінетично контрольованих (завтовшки близько $2R < 30$ мкм) аморфних шарах полімеру і часто стають основними критеріями ІТМ АС РА – волокна чи ефективності світлозахисної дії (ELA) введених додатків (d_i) відповідно до відомої фотокінетичної моделі довгохвильового фотоокиснення та раніше визначених принципів світлостабілізації поліамідів [20–22], перспективним є введення поняття кінетичного стабілізаційного синергізму (SE_k) здійснюваного в умовах відсутності дифузійних обмежень, коли швидкість фотоокиснювальної деградації РА $[(W_{O_2})_r]$ буде меншою за швидкість дифузії кисню (W_{di}) у полімерну матрицю: $(W_{O_2})_r \ll W_d$. При фотоокисненні аліфатичних поліамідів в кінетичній області під дією довгохвильового ультрафіолету з $\lambda \geq 365$ нм невисокої інтенсивності з $I_0 = 2 \cdot 10^{-8}$ Ейнштейн/(см²·с) та збереження стаціонарності $[K] = \text{const}$ при ланцюговому утворенні і витраті проміжного α -кетоїмідного (К) фотоініціатора виведена нами раніше залежність: $W_{O_2} \div (k_1 + 2k_2) \cdot \sqrt{I_0}$ (3) та майже 10-кратне перевищення швидкості дифузії кисню над кінетичною швидкістю ФОД РА-зразку із врахуванням концепції стабілізаційного синергізму за Бучаченко – Емануелем [16, 21], коефіцієнтів фотоекранування $(k_e)_{d_i}$ для (р- d_i)-системи [7, 23] дає змогу представити кінетичний

синергічний ефект для більш перспективної з погляду світлозахисту поліамідів трикомпонентної d_i -системи типу УФ – абсорбер – гасій S,T-збуджених станів (X), акцептор вільних радикалів (Y), антиоксидант (Z) при $d_i = X, Y, Z$; $\sum[d_i] = [X] + [Y] + [Z]$ та практичній відсутності ефекту фотоекранування $(k_e)_{di} \leq 1,02$ відповідними співвідношеннями:

$$(SE_k)_{X,Y,Z} = \frac{(W_{O_2})_X + (W_{O_2})_Y + (W_{O_2})_Z}{(W_{O_2})_{mix}} - 1; \quad (4),$$

$$(SE_k)_{X,Y,Z} = \frac{(k_1 + 2k_2)_X}{(k_1 + 2k_2)_{mix}} + \frac{(k_1 + 2k_2)_Y}{(k_1 + 2k_2)_{mix}} + \frac{(k_1 + 2k_2)_Z}{(k_1 + 2k_2)_{mix}} - 1. \quad (5).$$

При умові впливу ефектів екранування $(k_e)_{di} \gg 1,03$ на фотохімічні процеси та врахуванні загальної світлозахисної ефективності додатків $(\gamma_i)_{di} = (k_e)_{di} (W_{O_2})_o / (W_{O_2})_{di}$ у полімерній системі $[p-(X+Y+Z)]$ кінетичний синергічний ефект визначатиметься за виразом:

$$(SE_k)_{X,Y,Z} = \frac{(k_e)_X \cdot (\gamma_i)_{mix}}{(k_e)_{mix} \cdot (\gamma_i)_X} + \frac{(k_e)_Y \cdot (\gamma_i)_{mix}}{(k_e)_{mix} \cdot (\gamma_i)_Y} + \frac{(k_e)_Z \cdot (\gamma_i)_{mix}}{(k_e)_{mix} \cdot (\gamma_i)_Z} - 1, \quad (6)$$

де $(k_e)_X, (k_e)_Y, (k_e)_Z, (k_e)_{mix}$ та $(\gamma_i)_X, (\gamma_i)_Y, (\gamma_i)_Z, (\gamma_i)_{mix}$ – відповідні коефіцієнти фотоекранування та загальної світлозахисної дії компонентів X, Y, Z та їх суміші; k_1 та k_2 – відповідно, константи швидкості пріоритетних реакцій первинного темного фотоокиснення РА до пероксидно-гідропероксидних (РООН, РО₂) макрорадикалів та їх елімінації до низькомолекулярних радикалів (r) переважно НО₂ або супероксиданіону, а також проміжного (А) та кінцевого (В) молекулярного продукту ФОД.

Більш доступним для експериментального визначення та кінетично краще ідентифікованим згідно із первинною концепцією синергізму за Нейманом [15] може бути відповідно представлений кінетичний синергічний ефект для d_i (X, Y, Z) – системи за співрозмірними співвідношеннями одного із компонентів суміші до сумарного їх кінетичного показника. Згідно з виразом (3) та конкретних передумов для виведення рівнянь (4), (5) матимемо:

$$(SE_k)_{di} = \frac{(k_1 + 2k_2)_{di}}{(k_1 + 2k_2)_{mix}}, \quad (7),$$

де $(k_e)_{di} \leq 1,02$, $[d_i] = [X] + [Y] + [Z] = \text{const}$ та $i = X, Y, Z$.

Якщо $(k_e)_{di} \gg 1,03$; а загальний фотоекрануючий ефект $(k_e)_{mix}$ незначний ($E < 5\%$), то для $(p-d_i)$ – системи та монохроматичного світла $d\lambda/dt = \text{const}$ [23]:

$$(k_e)_{di} = (D_p + D_{di}) \cdot (1 - 10^{-D_p}) / D_p [1 - 10^{-(D_p + D_{di})}], \quad (8),$$

де D_p та D_{di} – оптичні густини полімеру та i -додатку, відповідно, тоді з виразів (3), (7), (8) матимемо остаточне визначення кінетичного синергічного ефекту за індивідуальним d_i -компонентом:

$$(SE_k)_{di} = \frac{D_p \cdot [1 - 10^{-(D_p + D_{dp})}] \cdot (k_1 + 2k_2)_{di}}{(D_p + D_{di}) \cdot (1 - 10^{-D_p}) \cdot (k_1 + 2k_2)_{mix}}. \quad (9).$$

При використанні бінарної (X,Y чи X,Z) стабілізаційної d_i -системи вирази (4)–(9) відповідно спрощуються за параметрами на один композиційний інгредієнт, а критерії SE-методу залишаються ідентичними.

Експериментально була показана безперспективність застосування в реальних умовах світлостаріння “чистих” УФ-абсорберів, оскільки при опроміненні світлом малої інтенсивності з $\lambda \geq 360$ нм $W_{O_2} \sim \sqrt{I_0}$ [20, 21], спостерігається мала ефективність, а часто і негативна сенсibiliзуюча дія “класичних” антиоксидантів при однокомпонентній стабілізації (див. таблицю), внаслідок практичної відсутності в механізмах ФОД РА довгих ланцюгів окиснення [22]. Спектрально-люмінесцентним та кінетичним дослідженнями нами доказано, що ефективний світлозахист поліамідів можна здійснювати двома шляхами: за фізичним механізмом S,T-гасіння електронно-збуджених станів (p-d_i)-системи, зокрема арилоксамідними додатками, для яких характерний постійнодіючий в РА світлозахисний ефект кінетичного надокранування $\gamma_i \approx ELA_k \approx 1,8-2,0$ разів; тобто акрилоксаміди в даному випадку не є УФ-абсорберами; та хімічним механізмом акцептування вільних радикалів, утворених з α -кетоїмідного фотоініціатора (K), зокрема додатками окисненого піперідину – іміноксильних радикалів чи гібридних піперідин – оксамідних структур, для яких максимальний стабілізаційний ефект становив $\gamma_i \approx ELA_k = 4,8-6,9$ разів при попередньо введеній в РА-548 вихідній концентрації $C_{di}^0 = 0,2-1,0$ мас. % та усуненні ефекту фотоокранування $(k_c)_{di} \leq 1,01$ протягом 8–15 годин кінетичного окиснення [25]. За допомогою спеціально підібраної дво- або трикомпонентної d_i-системи відповідно X-гасій S,T-електронно-збуджених станів типу відомої арилоксамідної моделі Sanduvor VSU, Y-акцептор вільних радикалів із класу просторово-затруднених амінів типу фрагменту Tinuvin 770, Z-антиоксидант із класу просторово-затруднених фенолів типу фенозан-23 при відсутності дифузійних обмежень $(W_{O_2})_r \ll W_d$ під час фотоокиснення поліамідів під дією довгохвильового ультрафіолету, в умовах максимально наближених до природних, вперше реально показана можливість реалізації кінетичного синергізму (SE_k) при фотостабілізації поліамідів різними за природою та механізмами світлозахисної дії додатків (X,Y,Z), виключаючи “класичну” УФ-абсорбційну дію PE-ефекту при незмінній сумарній концентрації їх введення у полімерну матрицю $\sum C_{di}^0 = 1,0$ мас. % (див. таблицю) Кількісні значення SE_k розраховані двома методами згідно з концепцією стабілізаційного синергізму Бучаченко – Емануеля та Неймана за раніше нами виведеними формулами (4,7). Як видно із таблиці, для однакових інгредієнтів суміші значення SE_k є дещо більшими, ніж їх світлозахисні ефекти (ELA_k, γ_i) та за фізичним змістом кінетичний синергізм глибше зв’язаний із механізмами фотодеструкції та стабілізації полімеру, тому SE_k-метод оцінки ефективності світлозахисту багатоконпонентних полімерних систем є більш чутливим та кінетично показовим, ніж раніше застосовуваний нами метод оцінки фотоокиснення поліамідів за абсолютними значеннями швидкості поглинання кисню і індивідуальною ефективністю дії введеного додатку. Для поліамідів у кінетичній області ФОД вперше одержані максимальні стабілізаційні ефекти для бінарних (X,Y та X, Z) та трикомпонентних (X,Y, Z) синергічних d_i-систем відповідно SE_k = 6–9 та 17 разів на відміну від переважно фотосенсибілізуючого фотоокиснення поліамідів у присутності фенозану ($\gamma_i = 0,4$) та неокисненого піперідину ($\gamma_i = 0,8$) в ідентичних умовах УФ-деградації (див. таблицю).

Вплив стаціонарної швидкості поглинання кисню (W_{O_2}) та світлозахисної ефективності (ELA_k, γ_i) введених додатків (d_i) різної природи [S, T – гасій (X), акцептор вільних радикалів (Y), антиоксидант (Z)] на кінетичний синергічний ефект (SE_k) їх дії у сумішах при моделюванні ФОД РА-548 в умовах квантованого довгохвильового опромінення з інтенсивністю $I_0 = 1,97 \cdot 10^{-8}$ Ейнштейн/($cm^2 \cdot c$) в ізотермічному $T = 303,00 \pm 0,05$ К кисневому середовищі

Додатки (d_i) та їх суміші		Товщина плівки	Спектр УФ-опромінення $365 \leq \lambda \leq 436$ нм			
Повна хімічна назва, промисловий аналог [шифр та масові співвідношення у суміші]	$\Sigma(C^{\circ}d)_i$, мас. %	2R(l), мкм	$[O_2] \cdot 10^3$, моль/кг	$W_{O_2} \cdot 10^7$, моль/(кг·с)	ELA_k (γ_i)	SE_k (X,Y,Z)
2-Метил-2'-метоксибензілоксамід типу SANDUVOR VSU (X)	0,2	14,5	6,7	1,6	1,8	2,0-2,3 (X,Y)
	0,5	12,7	7,3	1,4	2,0	1,6 (X,Z)
	1,0	15,1	8,5	1,4	2,0	2,0 (X,Y,Z)
2,2,6,6-Тетраметил-4-оксипіперидин (Y)	0,2	26,5	17,6	3,5	0,8	5,3-6,2 (X,Y)
	0,5	13,2	19,8	3,7	0,8	5,3 (X,Y,Z)
2-Метил-2'-метоксибензілоксамід /2,2,6,6-тетраметил-4-оксипіперидин (X/Y = 1:1)	1,0	17,6	3,6	0,7	4,0	6,3 (X,Y)
	1,0	17,6	1,9 (sg)	0,6 (sg)	4,7	7,5 (X,Y)
Тetra-(3,5-дитрет-бутил-4-оксипропіоноіл)пентаеритрит типу IRGANOX-1010, ФЕНОЗАН-23, STABILIZATOR KK-13 (Z)	1,0	20,9	19,2	7,4	0,4	8,2 (X,Z) 10,6 (X,Y,Z)
2-Метил-2'-метоксибензілоксамід/ тетра(3,5-дитрет-бутил-4-оксипропіоноіл)пентаеритрит (X/Z=7:3)	1,0	14,3	4,5	0,9	3,1	8,8 (X,Z)
2-Метил-2'-метоксибензілоксамід /2,2,6,6-Тетраметил-4-оксипіперидин/тетра(3,5-дитрет-бутил-4-оксипропіоноіл)-пентаеритрит (X/Y/Z=5:4:1)	1,0	17,4	3,3	0,7	4,0	16,9 (X,Y,Z)

Примітки: $[O_2]$ – кількість поглинання O_2 за 10 год опромінення; $W_{O_2} \cdot$ – швидкість поглинання O_2 розрахована при стаціонарному режимі ФОД РА-548 за 8 год опромінення; (sg) – силікагелевий адсорбційний поглинач (яскраво-синій), попередньо активований нагріванням та використаний у наступному досліді після 15 год опромінення цього ж зразку; коефіцієнти екранування (k_e) для d_i та їх сумішей становили $\leq 1,01$, тому в досліджуваних умовах $ELA_k \approx (\gamma_i)$; синергічний ефект в кінетичній області ФОД (SE_k) розрахований відносно введених d_i конкретного X,Y,Z – компонента та відповідних їх сумішей при відсутності дифузійних обмежень ($2R < 30$ мкм).

Цікаво відмітити, що SE_k -характеристика є надзвичайно вигідною, бо дозволяє до виникнення аварійної ситуації напряму контролювати фотоокиснювальну деградацію поліамідного волокна, в умовах максимально наближених до природних, причому в 10–200 разів швидше ніж в апаратах штучної погоди, на найбільш ранніх стадіях деструкції полімеру, коли зміни більшості його корисних (моніторингових) експлуатаційних властивостей ще є непоміченими та техногенно-безпечними. Це створює велику перспективу хімікам-синтетикам та технологам для цілеспрямованого синтезу і попереднього скринінгу

додатків поліфункціональної дії, максимально ефективного світлозахисту чи екологічної “фотоутилізації” використаних РА матеріалів [25, 26].

1. Scott G., *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*. – Amsterdam-London-N.Y., 1965. – 528 p.
2. Pospisil J. *Antioxidanty*. – Praha, 1968. – 274 s.
3. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. – Л., 1972. – 544 с.
4. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. – М., 1978. – 676 с.
5. Эмануэль Н.М. Некоторые проблемы химической физики старения и стабилизации полимеров // *Успехи химии*. – М., 1979. – Т. 48. – Вып. 12. – С. 2113–2163.
6. Гладышев Г.П., Еришов Ю.А., Шустова О.А. Стабилизация термостойких полимеров. – М., 1979. – 272 с.
7. Шляпинтох В.Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. – М., 1979. – 344 с.
8. Эмануэль Н.М. Химическая и биологическая кинетика // *Успехи химии*. – М., 1981. – Т. 50. – Вып. 10. – С. 1721–1809.
9. Мазалецкая Л.И. Синергизм антиокислительного действия смесей ингибиторов, реагирующих с пероксидными радикалами, и акцепторов алкильных радикалов: Дис. ...канд. хим. наук. – М., 1983. – 137 с. – Машинопись.
10. Андрющенко Е.А. Светостойкость лакокрасочных покрытий. – М., 1986. – 192 с.
11. Грасси Н., Скотт Д. Деструкция и стабилизация полимеров. – М., 1988. – 246 с.
12. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. – М., 1988. – 367 с.
13. Денисов Е.Т. Циклические механизмы обрыва цепей в реакциях окисления органических соединений // *Успехи химии*. – М., 1996. – Т. 65. – № 6. – С. 547–563.
14. Иванов В.Б. Нелинейные эффекты при фотоокислении, фотодеструкции и светостабилизации полимеров // *Деструкция и стабилизация полимеров: Тез. докл. IX конф.* – М., 2001. – С. 68–69.
15. Нейман М.Б. Старение и стабилизация полимеров. – М., 1964. – 332 с.
16. Постников Л.М. Новый механизм фотоокисления алифатических полиамидов // *Докл. АН СССР*. – 1985. – Т. 281. – № 5. – С. 1152–1156.
17. Постников Л.М., Дубовицкий А.В., Шебенда Я. Прямая проверка “кетонидного” механизма фотоокисления алифатических полиамидов. *Высокомолек. соед. Сер. Б.* – 1997. – Т. 39. – № 5. – С. 896–898.
18. Смоленський І.М. Фотофізичні та кінетичні особливості деградації хімволокон в умовах пріоритетного впливу УФ-радіації // *Екологія та інженерія. Стан, наслідки, шляхи створення екологічно чистих технологій*. – Дніпродзержинськ, 1998. – С. 198–201.
19. Смоленський І., Котюшко Н. Проблеми УФ-радіаційної атмосферостійкості полімерів в контексті техногенно-екологічної безпеки // *Тези доп. наук.-техн. конф. проф.-викл. складу ІФДТУНГ*. – Івано-Франківськ, 2001. – С. 159–160.
20. Смоленский И.Н., Постников Л.М., Мокрый Е.Н. Фотоокислительная деструкция и механизмы светостабилизации алифатических полиамидов в условиях длинноволнового облучения // *Тез. докл. Пятая республ. конф. по высокомолек. соед.* – К., 1984. – С. 162–163.
21. Postnikov L.M., Vichutinskaja E.V., Smolensky I.M., Lukomskaia I.S. *Photooxidation and Stabilization of Polyamides of Long-Wavelegth Exposure* // *Sbornic Odbornych Sdelen “Polyamidy-84”*. – Chlum u Třeboňe, 1984. – P. 208–212.
22. Смоленский И.Н., Постников Л.М., Вичутинская Е.В. Световая стабилизация алифатических полиамидов // *Пластические массы*. – М., 1985. – № 7. – С. 59–60.
23. Смоленський І.М. Механізм захисної дії арилоксамідних структур від УФ-деградації поліамідів // *Вісн. НУ “Львівська політехніка”*. – 2000. – № 414. – С. 92–98.
24. Смоленський І.М. Кінетичний метод оцінки фотодеградації хімволокон та технологічний моніторинг цих процесів: *Сб. Тр. по технической химии*. – К., 1997. – 455 с.
25. Смоленский И.Н., Постников Л.М. Новый класс О,С блокированных бифункциональных светостабилизаторов хімволокон // *Деструкция и стабилизация полимеров: Тез. докл. IX конф.* – М., 2001. – С. 184–185.
26. Смоленський І.М. Синтез і дослідження поліфункціональних бензотриазол-бензофенонових структур для направленої фотодеградації хімволокон // *Тез. доп. XIX Укр. конф. з орг. хімії*. – Львів, 2001. – 56 с.