

**Якісні та технологічні показники клейових композицій**

Назва адгезиву	Час формування адгезивної плівки	Життєздатність клею, місяці	Час схоплення, хв	Адгезія(гідрофільні целюлозомісткі матеріали),кГс
Продукти метаболізму ДЖК	15-20	4,5-5,0	20-25	2,70-2,80
Поліестери(ПЕТФ)	15-20	-	15-20	2,90-3,00
Казеїн	15-20	4,0-4,5	20-25	2,50-2,60

Деякі якісні та технологічні показники розроблених клейових систем при оптимальних їх складах, а також деяких відомих технічних рішеннях наведені у табл.4.

*I. Satava I., Heavacek F. Pivovarne Kvasnice // SNTL-Praha, 1974. – С.4 2. Милицькова Е.А., Потапов И.И. Переработка отходов пластмасс. – М., 1997. – 159 с.*

УДК 541.64:543.266

**І.М. Смоленський**

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,  
кафедра екології

**ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕРМОФУГАТИВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДОДАТКІВ  
ВІД ЇХ МОЛЕКУЛЯРНОЇ СТРУКТУРИ**

© Смоленський І.М., 2002

**Під час введення у молекулу арил(оксамідних і бензотриазольних) додатків функціональних груп, споріднених з полімерною матрицею, достатній їх термостабільності (до 573 К при R>70 %) та молекулярній масі (M≥300) практично досягається низька фугативна леткість і підвищена міграційна стійкість додатка, які особливо йому необхідні у процесах переробки та експлуатації полімерів.**

**When functional groups similar to the polymer matrix with their sufficient thermostability (up to 573 K at R>70 %) and molecular mass (M≥300) were introduced into the molecule of aril(oxamid and benzotriazol) additions, the addition's low fugativity and increased migration resistance were achieved. They are especially necessary for polymers recycling and application.**

У області розроблення сучасних екологічних технологій кінетично контрольованого синтезу ефективних для полімерів додатків поліфункціональної дії, способів очищення та методів аналізу їх якості, підвищення термостійкості та сумісності з компонентами

полімерної композиції, зниження фугативної леткості та вимивання введених додатків із полімерної матриці (покращання їх міграційної стійкості та світлозахисної ефективності) значне місце належить швидкісним фізико-хімічним методам аналізу, зокрема дериватографічним (динамічній та квазістатичній термогравіметрії у різних режимах зйомки TG, DTA, DTG, Q-DTG) і кінетичним (за швидкістю поглинання кисню, накопичення карбонільних і гідропероксидних груп), хроматографічним (газовій і газорідинній, високоефективній адсорбційній та іонообмінній рідинній хроматографії) методам, які комплексно поєднують фізико-хімічні та часові параметри контролю процесу за допомогою кількісних кореляційних закономірностей [1 – 4]. Термостійкість і фугативна леткість хімічних додатків ( $d_i$ ) відіграють суттєву роль у визначенні результатів експериментальних випробувань їх у вигляді стабілізаторів для полімерних матеріалів [5 – 8]. При підвищених температурах переробки та експлуатації (443 – 553 К), переважно волокноутворювальних матеріалів (поліамідів, ацетилцелюлози, поліпропілену), стабілізатор випаровується або вимивається, хімічно модифікується або розкладається, отже, його концентрація та ефективність у полімері знижується [9 – 12]. Для визначення термофугативних властивостей попередньо синтезованих УФ-стабілізаторів від їх структури нами використані методи динамічної термогравіметрії, одержані дані для яких порівнювали з термогравіметричними властивостями відомих арил(оксамідних і бензотриазольних) структур. Відповідно деякі характеристики досліджуваних  $d_i$  подані у табл. 1 – 3. Стабілізаційні властивості синтезованих додатків вивчали за допомогою дериватографії, газорідинної хроматографії та кінетичної мікроманометрії згідно із розробленими методиками [13 – 17]. Як видно з табл. 1,2, залежність термостійкості від структури для похідних 1,2,3-бензотриазолів типу АБТ є досить складною. Зміна структури оксиарилбензотриазолу спрямованим синтезом О,С-блокованих похідних АБТ при введенні об'ємного замісника у положення 2' чи 3' фенольного ядра або в положення 5 бензотриазольного циклу помітно знижувала фугативну леткість додатка порівняно з вихідного сполукою, а за умови його термостабільності – підвищувала загальну стійкість стабілізатора до термоокисної деструкції (ТОД). Як правило, при достатній молекулярній масі додатка типу АБТ ( $M \geq 300$ ) та відповідній термостійкості похідних ( $R^{573} > 70\%$ ) практично досягається низька міграційна здатність ( $d_i$ ) з матриці полімеру [7], а в деяких випадках, зокрема при спрямованому введенні С-(алкеніл-)алкілових замісників у арилбензотриазольну структуру, – підвищена сумісність з полімерним зразком [10,13], що є досить важливим у процесах термообробки та фіксації барвника у полімерній композиції. В той же час О-карбамоїлпохідні АБТ при 428-448 К розщеплюються на вихідні фрагменти [9], які під час модифікації полімеру при незначній термообробці ( $T \leq 453$  К) діють як синергічна стабілізаційна суміш [12]. Похідні N, N'-диариллоксаміду типу арилоксамідних структур (ОА) мають високу термостійкість та низьку леткість практично до 553 – 613 К як у гелієвому, так і повітряному середовищі (табл. 3). У області температур 413 – 463 К леткість сполук ОА знижується практично вдвічі, порівнюючи з Tinuvin P, та у 3 – 6 разів,

порівнюючи з моноефіром фенілоксамінової кислоти. За температур 473 – 573 К це співвідношення залежно від структури додатка зберігається або збільшується до 8 разів, втрати маси (W, %) становлять всього 10 – 30 %, на відміну АБТ (92 %) та (Е)ФОК (94 %), причому для більшості диарилоксамідних структур з молекулярною масою  $M \geq 300$  термофугативна стійкість є досить високою ( $R^{573} > 85\%$ ) і співрозмірною з промисловим аналогом ОА типу Sanduvor MSU. Слід відмітити, що при екрануванні оксамідної групи (введення об'ємного замісника у ортоположення бензольного ядра) фугативна леткість похідних ОА дещо збільшується; однак при наявності алкільних чи алкоксильних замісників у мета- та параположеннях бензольного ядра визначувана стійкість до ТОД відповідно знижується у повітряному середовищі при одночасному підвищенні термофугативної стійкості особливо в атмосфері інертного (He) газу (табл. 3). Цікавим підтвердженням попереднього висновку виявилися одержані симбатні кореляційні залежності певних фізико-хімічних властивостей похідних ОА з їх світлостабілізаційною ефективністю кінетично-дифузійній області фотоокиснення триацетилцелюлозної (ТАЦ) безбарвної чи відповідно забарвленої дисперсним барвником тканини під дією довгохвильового ультрафіолету в умовах максимально наближених до природного старіння від молекулярної маси досліджуваного додатка [11, 17]. При експрес-тестуванні додатків метод динамічної термогравіметрії (D-режим) має переваги порівняно з ізотермічним аналізом, тому що дає змогу проводити швидко оцінку температурних та термогравіметричних характеристик процесу руйнування стабілізованого чи нестабілізованого полімеру на всіх стадіях деградації. Однак кінетичні дані динамічного TGA в більшості випадків, залежно від методу зйомки та розрахунку параметрів мають зовсім різний фізичний зміст, є відносними, а в деяких випадках – суттєво недостатніми критеріями оцінки стійкості полімерної композиції та ефективності дії додатка. Тому найдоцільніше первинні тест-випробування (якісний скринінг) проводити у режимі динамічного (D-DTG) аналізу, а кінцеві рекомендації на основі кінетичних досліджень на рівні кількісного скринінгу – видавати після проведення квазістатичного (Q-DTG) чи повністю ізотермічного (I-TGA) аналізу у визначеному інтервалі температур [8, 17].

Отже, за допомогою дериватографічних методів аналізу в умовах ТОД встановлені певні кореляційні залежності термостійкості та фугативної леткості від молекулярної маси, природи та положення замісників у молекулі попередньо синтезованих арил(оксамідних і бензотриазольних) додатків; при введенні у структуру стабілізатора функціональних груп, споріднених з полімерною матрицею, достатній його термостабільності (до 573 К при  $R > 70\%$ ) та молекулярній масі ( $M \geq 300$ ) практично досягається низька фугативна леткість і підвищена міграційна стійкість додатка, які особливо йому необхідні у процесах переробки та експлуатації полімерів.

Хімічні назви, умовні позначення (шифр) та молекулярні маси (М) синтезованих арил (бензотриазольних і оксамідних) структур

О,С-блоковані арилбензотриазоли та вихідні модельні структури				Арилоксаміди				
Хімічна назва d <sub>i</sub>	Шифр	М	Хімічна назва d <sub>i</sub>	Шифр	М	Шифр		
1,2,3-Бензотриазол	БТ	147	2-(2'-Окси-3'-арил-5'-метилфеніл)-5-хлорбензотриазол	ХА(Ал)БТ	300	Етилфенілоксамінат(етилловий ефір фенілоксамінової кислоти)	Е(ФОК)	193
2-(2'-Окси-5'-метилфеніл)-бензотриазол типу Tinivin P	АБТ	225	2-(2'-Бензілокси-5'-метилфеніл)-бензотриазол	(Бн)АБТ	315	Дифенілоксамід	ОА	240
2-(2'-Алілокси-5'-метилфеніл)-бензотриазол	(Ал)АБТ	265	2-(2'-Окси-3'-трет-бутил-5'-метилфеніл)-5-хлорбензотриазол	ПБХ	316	2-Метилдифенілоксамід	(2М)ОА	254
2-(2'-Окси-3'-аліл-5'-метилфеніл)-бензотриазол	А(Ал)БТ	265	2-(2'-Бутилкарбамоїл-5'-метилфеніл)-бензотриазол	(Бк)АБТ	322	2-Метокси-дифенілоксамід	(2Мо)ОА	270
2-(2'-Окси-3'-ізопропіл-5'-метилфеніл)-бензотриазол	А(ІП)Бт	267	2-(2'-Бензоїл-5'-метилфеніл)-бензотриазол	(Бо)АБТ	329	2,4-Диметил-2'-метокси-дифенілоксамід типу Sanduvor MSU	дМ(Мо)ОА	298
2-(2'-Ацетоїл-5'-метилфеніл)-бензотриазол	(Ац)АБТ	267	2-(2'-Фенілкарбамоїл-5'-метилфеніл)-бензотриазол	(Фк)АБТ	344	2-Метил-2',3,4',5,5'-пентаізопропілдіфенілоксамід	2М(ІП)ОА	≈465
2-(2'-Металілокси-5'-метилфеніл)-бензотриазол	(Мл)АБТ	279	2-(2'-Бензолеульфоноїл-5'-метилфеніл)-бензотриазол	(Бс)АБТ	365	2,2',4,4',5,5'-Гексаізопропілдіфенілоксамід	(ГІП)ОА	493

Таблиця 2

**Залежність основних термофугативних властивостей від природи та положення замісників у молекулі бензо-1,2,3-триазолів в умовах динамічної (5 К/хв) термоокисної (повітря, Air) деструкції**

Бензо-1,2,3-триазоли	Температурні характеристики*, К							Термогравіметрична характеристика
	DTA			DTG		TG		
	$T'_M$	$T''_M$	$T'''_M$	$T'_{DTG}$	$T''_{DTG}$	$T_{10\%}$	$T_{50\%}$	
БТ	373	–	558	–	563	508	543	14,3
АБТ	403	–	573	–	563	503	548	7,2
(Ал)АБТ	–	518	608	–	588	513	583	62,4
А(Ал)БТ	368	–	598	–	583	518	573	55,3
А(іП)БТ	338	–	593	–	578	523	563	24,5
(Ац)АБТ	383	–	598	–	583	533	568	45,2
(Мл)АБТ	323	518	613	–	593	538	588	57,8
ХА(Ал)БТ	393	–	613	–	593	553	598	70,6
(Бн)АБТ	348	608	648	–	618	578	613	91,8
ПБХ	413	–	623	–	608	558	598	79,4
(Бк)АБТ	388	453	573	448	563	453	533	8,8
(Бо)АБТ	388	–	658	–	643	593	638	95,0
(Фк)АБТ	418	423	548	428	543	473	503	5,4
(Бс)АБТ	368	598	628	–	603	583	618	93,8

\*Примітка:  $T'_M, T''_M, T'''_M$  – температурні максимуми на DTA кривих, які відповідають за плавлення чи перегрупування, розщеплення чи зшивання, випаровування чи деструкцію додатка ( $d_i$ ) на певних стадіях процесу;  $T'_{DTG}, T''_{DTG}$  – температури максимальної швидкості термодеструкції;  $T_{10\%}$  та  $T_{50\%}$  – температури 10 % та 50 %-ї втрати маси;  $R^{573}$  – залишок маси додатка ( $d_i$ ) при 573 К.

Таблиця 3

**Залежність основних термофугативних властивостей від положення та кількості алкільно-алкоксильних замісників у молекулі арилоксамідів в умовах динамічної (5 К/хв.) термоокисної (повітря, Air) та термічної (гелій, He) деструкції**

Арилоксаміди		Температурні характеристики, К					Термогравіметрична характеристика, %		
Шифр	Середовище	DTA		DTG	TG		TG		
		$T'_M$	$T''_M$	$T'_{DTG}$	$T_{10\%}$	$T_{50\%}$	$R^{463}$	$R^{573}$	$W^{723} *$
(Е)ФОК	Air	343	553	538	478	523	94.1	6.2	96.5
ОА	Air	528	618	608	553	598	98.8	80.2	99.9
	He	528	663	658	613	648	97.6	73.2	100.0
(2М)ОА	Air	448	598	588	538	578	98.7	55.6	86.4
(2Мо)ОА	Air	453	608	603	543	588	97.6	73.2	91.6
дМ(Мо)ОА	Air	428	643	623	568	613	99.1	88.4	92.8
2М(ПіП)ОА	Air	488	628	618	563	613	98.3	86.5	89.1
(ГіП)ОА	Air	513	638	623	578	618	99.2	89.3	96.9
	He	513	–	–	613	653	99.9	97.8	75.2*

\*Примітка:  $W^{723}$  – сумарна втрата маси додатка ( $d_i$ ) при 723 К; для (ГіП)ОА зйомка кривих TGA проведена у гелієвому середовищі до 658 К; решта позначень див. примітку до табл. 2.

1. Кромптон Т. Анализ пластиков: Пер.с англ. / Под. ред. Г.Е. Заикова. – М.: Мир, 1988. – 679 с. 2. Павлова С.-С.А., Журавлева И.В., Толчинский Ю.И. Термический анализ органических высокомолекулярных соединений (Методы аналитической химии). – М.:

Химия, 1983. – 120 с. 3.Гладышев Г.П., Еришов Ю.А., Шустова О.А. Стабилизация термостойких полимеров. – М.: Химия, 1979. – 272 с. 4.Хроматография. Практическое приложение метода. В 2-х ч. Пер.с англ. / Под ред. Э. Хефтмана. – М.: Мир, 1986. Ч.1. – 336 с. – Ч.2. – 422 с. 5.Темчин Ю.И., Бурмистров Е.Ф. Зависимость летучести антиоксидантов и светостабилизаторов от химического строения // Пластические массы. – 1967. – №4. – С.41 – 43. 6. Grzebak D., Kosinska W., Silin-Baranowska L. Kontrola przebiegu starzenia wybranych polyolefin // Polym.-tworz.wielkoczasteczk. – 1979. – Vol. 24. – №9. – S.318 – 321. 7.Смоленский И.Н., Казилюнас А.Л., Гануцак Н.И. Характеристики термостойкости УФ-абсорберов в зависимости от структуры // Тез докл. IX Всесоюзн.совещ. по термическому анализу. Ужгород. – 1985. – С.207 – 208. 8. Смоленский И.Н., Обушак Н.Д., Гануцак Н.И. Применение динамической и изотермической термогравиметрии для количественного анализа органических стабилизаторов // Там же. – С.208 – 209. 9.Смоленский И.Н., Гонтарь С.С., Олейникова И.Н. Синтез и исследование термодеструкции 2-карбамоилоксиарилбензотриазолов // Вопр.хим. и хим.технологии. – 1983. – Вып.70. – С.16 – 22. 10.Марков В.И., Смоленский И.Н., Гонтарь С.С. Алкилирование и светостабилизирующая эффективность 2-оксиарилбензотриазолов // Вопр.хим. и хим.технологии. – 1983. – Вып.72. – С.70 – 79. 11. Казилюнас А.Л., Смоленский И.Н., Марков В.И. Влияние производных диарилоксамида на выцветание окраски и фотоокислительную деструкцию полиамидных и ацетилцеллюлозных волокон // Науч.тр.высш.учебн.зав. Лит.ССР. Химия и хим.технология, Вильнюс: Москлас. – 1984. – Т.25. – С.102 – 106. 12. Казилюнас А.Л., Смоленский И.Н., Гонтарь С.С. Исследование светостабилизирующих свойств производных 2-оксиарилбензотриазолов при фотоокислении триацетилцеллюлозных волокон // Там же. – 1985. – Т.26. – С.95 – 103. 13.Марков В.И., Смоленский И.Н., Гонтарь С.С. Термическая перегруппировка в полимерах аллиловых эфиров 2-(2'-окси-5'-метилфенил)бензотриазола // Пластические массы. – 1983. – №3. – С.27 – 29. 14. Смоленский И.Н., Слезко Г.Ф., Марков В.И., Гонтарь С.С. Газохроматографический анализ оксиарилбензотриазолов // Науч.техн.сб. Методы анализа и контроля качества продукции. – 1982. – №2. – С.1 – 3. 15. Смоленский И.Н., Марков В.И., Слезко Г.Ф. Газохроматографический анализ в процессе синтеза диарилоксамидов // Там же. – 1982. – №11. – С.3 – 6. 16. Смоленский И.Н., Постников Л.М. Новый класс О,С-блокированных бифункциональных светостабилизаторов химволокон // Деструкция и стабилизация полимеров. Тез докл. IX конф. – М.:ИБХФ РАН, 2001. – С.184 – 185. 17.Смоленський І.М. Кінетичний метод оцінки фотоокиснювальної деградації поліамідів і техноекологічний моніторинг цих процесів // Фізика і хімія твердого тіла, 2001. – Т.2 – №4. – С.747 – 753.