

Отримані дані свідчать про те, що відсутність просторових ускладнень при взаємодії структуруючих агентів з гідроксильними групами співполімеру є вирішальним фактором ефективності їх дії.

1. Патент України 145444 А. Спосіб одержання покриттів та плівок. Промислова власність. 1997. № 2. 2 с. 2. Glatz - Reichenbanh Joachim *Macromolecules*. 1994. 27, № 6. С.1338–1343. 3. Елисеєва В.И. *Полимерные дисперсии*. М., 1980. 4. Фрейдин А.С. *Полимерные водные клеи*. М., 1985. 5. Розенберг М.Э. *Полимеры на основе винилацетата*. Л., 1983.

УДК 541.144.8:533.72:667.2

І.М. Смоленський

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

## МЕХАНІЗМ ЗАХИСНОЇ ДІЇ АРИЛОКСАМІДНИХ СТРУКТУР ПРИ УФ-ДЕГРАДАЦІЇ ПОЛІАМІДІВ

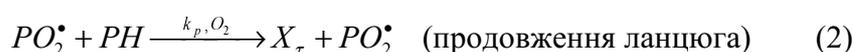
© Смоленський І.М., 2000

**На основі дослідження кінетичних закономірностей фотоокислювальної деградації аліфатичних поліамідів у присутності арилоксамідних структур при довгохвильовому опроміненні виявлено специфічний для них біполярно-йонний механізм дезактивації електронно-збуджених станів, що зумовлює переважно додатковий захисний ефект ( $\gamma_n = 1,4 - 2,3$ ) надекранування в кінетичній області фотодеструкції.**

**On research base of kinetic conformities to natural laws of photooxidation degradation of alifatic of polyamides in of presence arylioksiamid structures attached to twoliers irradiation, who is restal to bipolar-ionic decontamination mechanism specific for them of electronically-excited states, that foreordains an overwhelmingly additional protective effect ( $\gamma_n = 1,4 - 2,3$ ) superscreen in kinetic domain photodestruction.**

При вивченні УФ-деградації аліфатичних поліамідів (ПА-548, ПА-6) необхідно розрізняти спектр дії УФ-радіації: короткохвильового і довгохвильового опромінення відповідно, яке поглинається та не поглинається хромофорними (амідними) групами полімерів. При цьому дія довгохвильового світла з  $\lambda \geq 365$  нм має особливий інтерес, бо вона викликає переважно фотоокислювальну деградацію (ФОД) поліамідів в умовах максимально наближених до природного старіння. Описані раніше [1] кінетичні закономірності ФОД ПА-6 та ПА-548 під дією світла з довжиною хвилі 365–436 нм показали, що швидкості поглинання кисню і розривів макромолекул у цьому режимі та під дією природного сонячного випромінювання, виявилися співрозмірними. Це дало змогу зробити припущення, що домінуючий в обох випадках механізм фотоокислення є загальним, а одержані кінетичні закономірності створюють передумови для визначення суті механізму ФОД в ПА. Основна закономірність кінетики окислення ПА при довгохвильовому УФ-опроміненні

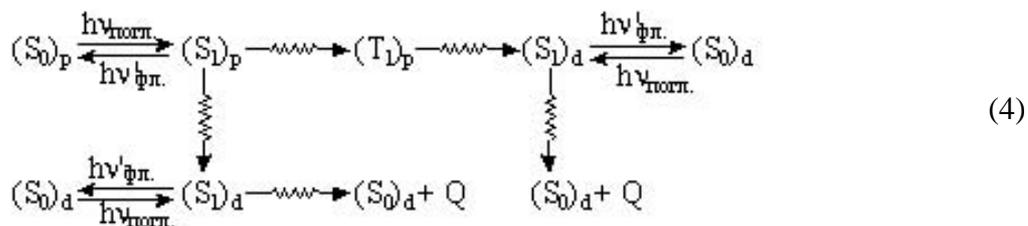
складається із встановлення стаціонарної швидкості  $(W_{O_2})_{ст}$  поглинання кисню, величина якої пропорційна квадратному кореню з інтенсивності світла  $(\sqrt{I_0})$ . За своїм хімічним змістом така кінетика може означати тільки встановлення стаціонарної концентрації проміжного продукту  $(X_\tau)$  типу 1,2-кетоїмиду шляхом рівномірного його накопичення та витрати в ланцюгових процесах, де  $X_\tau$  одночасно може виконувати роль постійно діючого фотоініціатора, а випадкові технологічні домішки, які раніше вважалися пріоритетними в реакціях фотоініціювання поліамідів, не відіграють суттєвого значення [2]. При фотоініціюванні проміжним продуктом залежність виду  $W_{O_2} \approx k_1 \sqrt{I_0}$  можлива тільки у випадку ланцюгової реакції з квадратичним обривом кінетичних ланцюгів. Такий механізм виявлено поки що тільки у ПА, тобто є унікальним. Він може бути описаний спрощеною формально-кінетичною схемою:



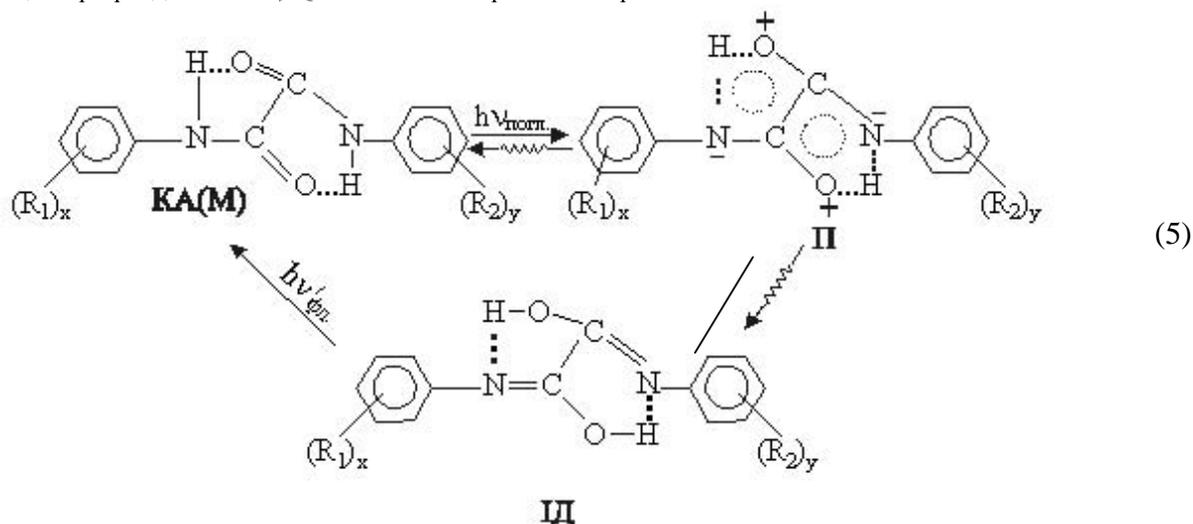
з якої випливає, що максимальні можливості захисту від УФ-деградації в умовах довгохвильового опромінення зводяться, по-перше, до подавляючої фотоініціюючої ролі продукту  $X_\tau$ , по-друге, до зв'язування утворених з нього вільних радикалів, а не до стандартних характерних УФ-абсорберам механізмів фотоекранування [3]. У попередніх роботах [1, 2] доведено, що в кінетично-дифузійній області ФОД незалежно від технологічного походження, аліфатичні поліаміди характеризуються стаціонарною швидкістю поглинання кисню  $(W_{O_2})_{ст}$ , а ефективна світлозахисна дія (ЕСД) стабілізаторів – співвідношенням стаціонарних швидкостей окислення зразків у відсутності та присутності введених добавок  $(\gamma_n)$ . Це дало змогу розробити швидкісний кінетичний метод оцінки ФОД та кількісний метод визначення ЕСД конкретних структур у полімерних композиціях під дією УФ-радіації, що не поглинається хромоформними групами полімерів, в умовах максимально наближених до природного старіння [4].

Значні ефекти світлозахисної дії  $(\gamma_n = 1,4 - 2,3)$  в поліамідах за першим напрямком (гасіння електронно-збуджених станів фотоініціатора) були досягнуті добавками хімічно інертних арилоксамідних структур (1) (табл.1, 2), які попередньо синтезовані шляхом реакцій каталітичного N-ацилювання відповідного ариламіна щавелевою кислотою, її ди- або моноалкіловими ефірами [5, 6], а також C-алкілювання оксанілідів (1) спиртами або простими ефірами [7]. Проте механізми захисної дії (1) практично невідомі [8].

Із аналізу стабілізуючих і спектрально-люмінесцентних властивостей алкіл- та алкоксіпохідних N, N' – диарилоксамідів нами запропоновано конкретні схеми механізму дезактивації електронно-збуджених станів арилоксамідними структурами у процесі ФОД та світлостабілізації аліфатичних поліамідів (4) і (5):



де  $(S_0)_p$  і  $(S_0)_d$  – незбуджені синглетні стани полімерного фотоініціатора р і добавки d;  $(S_1)_p$ ,  $(T_1)_p$  і  $(S_1)_d$  – синглетні ( $S_1$ ) і триплетні ( $T_1$ ) нижні електронно-збуджені стани полімерного фотоініціатора р і добавки d; Q – тепла енергія конверсій.



Механізм стабілізаційного ефекту надекранування, зумовленого пріоритетною дезактивацією електронно-збуджених станів у молекулах арилоксамідів при ФОД ПА, де КА – вихідна М карбамідна форма; П – електронно-збуджена поляризаційно-резонансна структура, утворена внаслідок фотоперенесення протону (знаки + і – не передають істинного розподілу зарядів і є тільки формальним перерозподілом електронної густини у валентній структурі П-форми); ID – метастабільна імідольна форма, яка відповідає за аномальне стоксове зсування.

Спектри поглинання і люмінесценції диарилоксамідів, етилового ефіру фенілоксамінової кислоти мають подібну структуру з максимумами поглинання і випромінювання відповідно в області  $(33,3 \div 36,7) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  і  $(19,5 \div 20,2) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ . Загальний характер спектра не змінюється в етанольних та гексанових розчинах. Із введенням об'ємних електронно-донорних замісників в ароматичну систему диарилоксамідів в етанольних розчинах спостерігається гіпсохромне зсування смуг поглинання. В диарилоксамідів та їх похідних виявлене довгохвильове флуоресцентне свічення з енергією  $E(S_1) = (22,0 \div 23,3) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  з аномально великим  $(12,5 \div 16,9) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  стоксовим зсуванням. Наявність довгохвильової флуоресценції в арилоксамідних структурах як в етанольних, так і в гексанових заморожених розчинах, свідчить, що виникнення специфічного випромінювання не можна пояснити виключно впливом розчинника, а зміщення електронних рівнів у нижньому синглетно-збудженому стані з аномально великим стоксовим зсуванням вказує на те, що флуоресцентна форма вивчених сполук являє собою, очевидно, електронно-збуджену поляризовано-резонансну (П) структуру за типом біполярного йону для 2-оксиарилбензотриазолів (V) [8].

Вклад у захисну дію добавки ефекту екранування ( $\gamma$ , E) розраховували з рівнянь (6), (7) для найпростішої бінарної системи і монохроматичного світла при 300 нм і 365 нм:

$$\gamma = (D_p + D_s)(1 - 10^{-D_p}) / D_p [1 - 10^{-(D_p + D_s)}], \quad (6)$$

$$E = 100(1 - \gamma^{-1}), \quad (7)$$

де  $\gamma$  – відношення кількості світла, поглиненого полімером без світлостабілізатора і в його присутності;  $D_p$  і  $D_s$  – оптичні густини полімерів і світлостабілізатора, відповідно;  $E$  – коефіцієнт екранування, виражений у відсотках.

Згідно з рівняннями (6), (7) для незаміщеного дифенілоксаміду ефект екранування в ПА-548 і ПА-6 при 300 нм не перевищує 15 %, при 365 нм – 2 %; введення об'ємних замісників в ароматичне кільце стабілізатора частково порушує спряжену компланарну структуру молекули добавки, при цьому ефект екранування помітно знижується, відповідно стає меншим – 3,5 % і 1 %. Екрануюча здатність 2-оксиарилбензотриазолів (V) у довгохвильовій області спектра (300–365 нм) знаходиться у межах 25–57 % при концентрації введення 0,030–0,044 моль·кг<sup>-1</sup> і, аналогічно ЕСД визначається природою та положенням замісника в молекулі УФ-абсорбера, наявністю чи відсутністю внутрішньо-молекулярного N...N зв'язку.

Завдяки наявності карбамідної групи арилоксаміди (I) мають сприятливі геометричні та енергетичні передумови для захисту від УФ-деградації ПА.

Наглядним підтвердженням запропонованого механізму захисної дії добавки (I) є результати кінетичних досліджень ФОД плівок ПА-548 та волокон ПА-6 у присутності аналогів промислових УФ-абсорберів та спеціально синтезованих модельних сполук (табл.1, 2). Як видно з табл.1, заміна арилоксамідної групи у добавці (I) на бензілоксамідну (II), а також повна або часткова фіксація NH протону в досліджуваних структурах (III, IV) сприяють явно вираженому сенсibiliзованому фотоокисленню ПА ( $\gamma_n = 0,6 - 0,8$ ). Також відомо, що при N-метилуванні карбамідної групи світлозахисні властивості добавки погіршуються [2]. Отже, наявність у кінетичній області додаткового захисного ефекту надекранування УФ-радіації і аномально великого стоксового зсування флуоресценції в арилоксамідів, висока їх фотохімічна стійкість, а також здатність утворювати внутрішньо-молекулярні зв'язки в карбамідній (КА) та імідольній (ІД) формах за типом водневих зв'язків в фенілоксамінових кислотах свідчить про можливість реалізації переважно фізичного механізму стабілізації шляхом гасіння або безвипромінювальних внутрішніх та інтекомбінаційних конверсій (схеми 4, 5), де реакції радикального інгібування малоімовірні. На користь такого припущення були одержані порівняльні дані з кінетики накопичення вільних радикалів при 77 К в процесі опромінення довгохвильовим світлом плівок ПА-548 в присутності арилоксамідної моделі – 2-метилдифенілоксаміду, які практично не відрізнялися від кінетики накопичення вільних радикалів в нестабілізованих ПА-зразках. При опроміненні кристалів N,N'-дифенілоксаміду (I) світлом з  $\lambda > 280 - 290$  нм (фільтр ВС-7) при 77 К на ЕПР-спектрі фіксувався тільки безструктурний синглет, в той самий час для  $\text{Ar-NH}^\bullet$  радикалів повинен спостерігатися сигнал з характерною триплетною структурою. Одержані результати прямо або опосередковано підтверджують припущення про наявність світлозахисних властивостей у сполук (I) за рахунок рухливого NH протону внаслідок можливості утворення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків та його фотоперенесення при УФ-опроміненні. Однак, порівнюючи ЕСД та можливість реалізації механізму гасіння S-T, S-S, T-T станів в арилоксамідів, особливо в умовах багатофакторного природного старіння, не можна повністю заперечувати і часткового вкладу в загальну стабілізуючу дію реакцій радикального інгібування аналогічно диариламінам типу Неозон Д і Н-1 [8].

Таблиця 1

**Вплив алкільних похідних диарилоксамідів (I) та деяких модельних оксамідних структур (II – IV) на швидкість поглинання кисню при ФОД плівок ПА-548 у кінетичній області ( $365 \leq \lambda \leq 436$  нм, 30 °С, 0,2–1,0 % мас. добавки)**

№ п/п	Добавка (d)				[O <sub>2</sub> ]·10 <sup>3</sup> моль·кг <sup>-1</sup>		W <sub>O<sub>2</sub></sub> ·10 <sup>7</sup> моль·кг <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	
	Хімічна назва	Шифр добавки	C <sub>d</sub> <sup>0</sup> , % мас.	Товщина плівки, мкм	A	Б	В	Г
1	N, N' -дифенілоксамід	Ia	0,5	22,1	5,7	7,3	1,5	1,3
2	2-метилдифенілоксамід	Iб	0,2	14,3	4,8	6,6	-	1,6
			1,0	12,7	7,1	8,7	1,5	1,4
3	2, 2', 4, 4', 5, 5' -гексаізопропілдіфенілоксамід	Iв	0,5	23,5	5,6	-	1,4	-
4	Суміш С-ізопропіл похідних 2-етилдифенілоксаміду	Iг	1,0	17,4	6,3	7,6	1,6	1,3
5	N, N' -дибензілоксамід	II	1,0	13,3	-	13,5	-	3,1
6	2, 3 – диоксотетрагідрохінокалінін	III	1,0	23,9	-	16,7	-	4,2
7	4-(2'-окси-4',5'-диметилфеніл) фталазон-1	IV	1,0	24,1	-	17,1	-	4,1
8	Контрольний зразок (без добавки)	VIa	-	12,1	8,9	11,6	2,8	2,5

Примітка: Відповідно А і Б – кількість поглиненого кисню за 7 і 10 год опромінення, В і Г – швидкість поглинання кисню, розрахована при стаціонарному режимі фотоокислювальної деструкції плівки ПА-548 за 8 і 13 год опромінення; C<sub>d</sub><sup>0</sup> – вихідна концентрація добавки.

Кінетичні дослідження ФОД ПА і ЕСД похідних диарилоксамідів типу Sanduvor VSU та 2-оксіарилбензотриазонів типу Tinuvin P підтвержені комплексними фізико-механічними випробуваннями тканинних зразків за змінами залишкової міцності, подовження при розриві, характеристичної в'язкості та залишкової молекулярної маси в процесі фотознебарвлення барвників і фотоокислювальної деструкції ПА-6 в апараті штучної погоди "Федометр-25F" у присутності вказаних добавок [9]. Кореляційні залежності між основними фізико-механічними показниками та кінетикою фотоокислення ПА вказують на безперспективність застосування промислових добавок типу Tinuvin P. Вони виявилися неефективними світлостабілізаторами як забарвлених, так і безбарвних ПА тканин, для яких при  $\lambda > 300$  нм захисний ефект зумовлений виключно екрануванням полімерів добавкою чи барвником, а також – активними сенсibiliзаторами при  $\lambda > 365$  нм ( $\gamma_n = 0,6 - 0,8$ ) довгохвильового окислення поліамідів (табл. 2).

**Залежність швидкості поглинання кисню від спектрального складу довгохвильового УФ-опромінення (ДРШ-1000, 30 °С) в динамічному кінетично-дифузійному режимі ФОД забарвлених і безбарвних зразків ПА-6 в присутності аналогів промислових УФ-абсорберів**

№ п/п	Добавка (d)				$\lambda > 300\text{нм}$		$365 \leq \lambda \leq 436\text{нм}$	
	Хімічна назва	Шифр добавки	$C_d^0$	$C_6^0$	$[O_2] \cdot 10^3$	$\overline{W}_{O_2} \cdot 10^7$	$[O_2] \cdot 10^3$	$\overline{W}_{O_2} \cdot 10^7$
1	2,4 – диметил – 2' – метоксидифенілоксамід (Sanduvor VSU)	Id	0,3 0,3	- 1,2	11,7 -	4.9 -	- 6,2	- 1.9
2	2 – (2' – окси – 5' – метилфеніл)бензотриазол (Tinuvin P)	Va	0,3	-	21,6	9.3	15,2	6.8
3	2 – (2' – окси – 3' – аліл – 5' – метилфеніл)бензотриазол	Vб	0,3	-	-	-	10,7	5.1
4	Контрольний зразок (без добавки)	VIб	-	1,2	-	-	9,4	2.7
		VIa	-	-	27,6	11.6	9,6	4.2

Примітка:  $[O_2]$  – кількість поглиненого кисню в моль·кг<sup>-1</sup> за 5 год. опромінення,  $\overline{W}_{O_2}$  – швидкість поглинання кисню в моль·кг<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>;  $C_d^0$ ,  $C_6^0$  – відповідно вихідні концентрації добавки та барвника дисперсного пурпурового Ж, виражені в % мас.

Найефективнішими світлостабілізаторами із класу Sanduvor (1) виявилися алкільні та алкоксильні несиметрично заміщені, причому з позитивною кореляцією за основними фізико-механічними характеристиками та підвищеною світлостійкістю кольору забарвленої тканини [7, 9].

Таким чином, вперше досліджені кінетичні особливості ФОД ПА за змінами швидкості поглинання кисню в присутності спеціально синтезованих арилоксамідних структур в умовах довгохвильового опромінення, максимально наближеного до природного старіння та виявлений специфічний для них біполярно-йонний механізм дезактивації електронно-збуджених станів у кінетичній області, зумовлений переважно додатковим ефектом надкерування дають можливість створювати поліфункціональні ефективні добавки для ПА та полімерні композиції на їх основі з прогнозованими фізико-механічними властивостями.

1. Постников Л.М., Вичутинская Е.В., Смоленский И.Н. Фотоокисление и светостабилизация полиамидов в условиях длинноволнового УФ-облучения // *Sbornik Odbornych sdeleni "Polyamidy-84". Chlum u Trebone: CSVTS, 1984. P.208–212.* 2. Смоленский И.Н., Постников Л.М., Вичутинская Е.В. Световая стабилизация алифатических полиамидов // *Пластические массы. М., 1986. № 7. С.59–60.* 3. Смоленський І.М. Фотофізичні та кінетичні особливості деградації хімволокон в умовах пріоритетного впливу УФ-радіації // *В*

кн.: *Екологія та інженерія. Стан, наслідки, шляхи створення екологічно чистих технологій*. Дніпродзержинськ, 1998. С.198–201. 4. Смоленський І.М. Кінетичний метод оцінки фотодеградації хімволокон та технологічний моніторинг цих процесів // *Сб. тр. по техн. хімії ІХБП АН України*. Київ, 1997. С.455. 5. Гонтарь С.С., Смоленський І.Н., Марков В.И., Мокрый Е.Н. Исследование синтеза симметрично и несимметрично замещенных N,N' диариллоксамидов в присутствии кислот Льюиса. Сообщение 1. Синтез и свойства симметрично замещенных диариллоксамидов // *Вопр. химии и хим. технологии*. Харьков, 1986. Вып.80. С.63–67. 6. Смоленський І.Н., Гонтарь С.С., Марков В.И., Мокрый Е.Н. Исследование синтеза симметрично и несимметрично замещенных N, N' диариллоксамидов в присутствии кислот Льюиса. Сообщение 2. Синтез и свойства несимметрично замещенных диариллоксамидов // *Вопр. химии и хим. технологии*. Харьков, 1986. Вып.81. С.102–107. 7. АС № 1031136 СССР от 22.03.83 г. Синтез алкилированных N,N' диариллоксамидов / В.И. Марков, С.С. Гонтарь., И.Н. Смоленский. 8. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., 1988. 9. Казилюнас А.Л., Смоленський І.Н., Марков В.И., Постников Л.М. Стабилизирующая эффективность производных диариллоксамидов при выцветании красителей и фотодеструкции волокон // *Текстильная промышленность*. М., 1982. № 9. С.58–59.