ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 4, № 3 (2003) С. 526-531

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 4 № 3 (2003) P. 526-531

УДК 541(14-64):574.4

ISSN 1729-4428

І.М. Смоленський

Концепція композиційної атмосферостійкості та пріоритетні методи "фотоутилізації" полімерів

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

На основі аналізу теорій окисно-деструкційних фотопроцесів на прикладі поліамідів вперше розроблені багатомодульна концепція УФ-радіаційної атмосферостійкості та загальна модель фотоокиснювальної деградації (ФОД) полімерних матеріалів (ПМ) у комплексному поєднанні усіх етапів екологохімічних і фотофізичних процесів ФОД, а в контексті принципів сучасної "зеленої" фотохімії запропоновані пріоритетні методи спрямованої "фотоутилізації" твердих ПМ.

Ключові слова: концепція атмосферостійкості, поверхня поліаміду, "зелена" фотохімія.

Стаття поступила до редакції 07.08.2003; прийнята до друку 23.10.2003.

I. Вступ та актуальність проблеми

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 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].

II. Аналіз останніх досліджень і публікацій

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 [7,8]. 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 [9]. Багаточисельні дослідження фотоокиснення полімерів спрямовані, як правило, на вирішення важливих завдань прогнозування та практичного регулювання атмосферостійкості, зокрема світлокольоростійкості, а також на розгляд фундаментальної проблеми визначення механізму фотоокиснення полімерів і

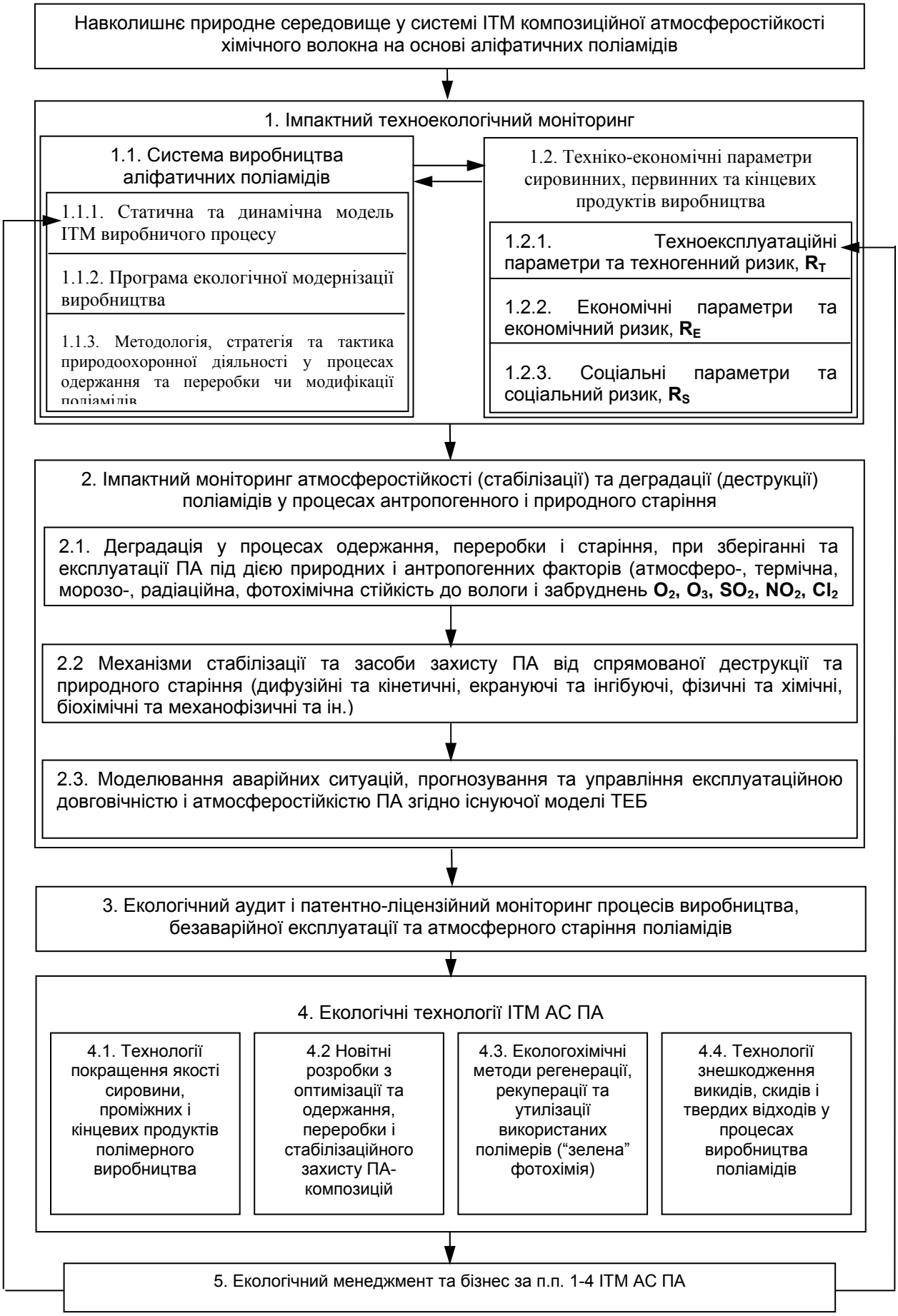

Рис. 1. Блок-схема п’ятимодульної концепції ІТМ композиційної АС полімерів на прикладі ПА-волокна у контексті ТЕБ виробничо-експлуатаціних процесів.

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

кількісних характеристик його основних стадій з допомогою методів кінетичного синергізму та фрактального аналізу ПМ-композиції [10-12]. Поліамідні полімерні композиції у вигляді відомих промислових термопластів знайшли широке застосування у різних галузях господарства завдяки своїй хімічній стійкості та значним фізико-механічним показникам як металозамінники при виробництві труб високого тиску [13,14]. Поліамідні труби витримують тиск порядку 40–180 кгс/см^2, тому вони успішно використовуються для виготовлення стійких до корозії бензинових та водно-емульсійних трубопроводів у автомобільній і хімічній промисловості, у виробництві деталей для машинобудування, при виготовленні плівкових та тканинних матеріалів для сільського господарства, харчової і текстильної промисловості [15-17]. Однак, промислові поліаміди (ПА-6, ПА-66, ПА-548 та ін.) відрізняються швидким природним старінням, особливо в умовах пріоритетного впливу атмосферної УФ-радіації [18]. Вироби з таких полімерів при відсутності композиційних стабілізаторів досить швидко втрачають свої корисні властивості і стають техногенно-небезпечними в умовах довгохвильової фотоокиснювальної деградації практично вже за 4–12 місяців старіння, в той же час як шкідлива дія процесів термоокиснення є домінуючою тільки в умовах переробки ПА або у екстремальному режимі їх експлуатації [19]. Тому ефективний захист ПА-композицій від природного старіння та підвищення експлуатаційної довговічності полімерного волокна у контексті організації імпактного техноекологічного моніторингу (ІТМ) їх атмосферостійкості із врахуванням проблем охорони довкілля є важливою та актуальною задачею в області заощадження енергоресурсів і техногенно-екологічної безпеки (ТЕБ) досліджуваних процесів.

Мета. Розробка багатомодульної концепції УФ-радіаційної атмосферостійкості полімерів та розгляд пріоритетних методів їх "фотоутилізації" шляхом екологічно спрямованого фотосенсибілізованого окиснення твердих композиційних матеріалів.

III. Сутність концепції АС ПМ та методи їх "фотоутилізації"в контексті "зеленої" фотохімії

У 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 [20,21], енергетичні діаграми Яблонського-Гілета [22,23] та кінетичні схеми Денисова – Постнікова [24,25] з врахуванням екологохімічних та фотофізичних процесів ФОД полімерів, на прикладі поліамідного хімволокна [26-29], в даній роботі розроблені п'ятимодульна концепція композиційної атмосферостійкості (рис. 1) та 4 -етапна модель ФСО ПМ (рис. 2); розглянуті попередньо запропоновані пріоритетні методи "фотоутилізації" твердих ПМ [30,31]. Найважливішими положеннями п'ятимодульної концепції композиційної УФ-радіаційної атмосферостійкості полімерів, зокрема ПА-волокна, є елементи імпактного 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 та природного старіння полімерів [27], які структурно та функціонально взаємозв'язані між собою (рис. 1). На основі аналізу відомих фундаментальних досліджень в області фотодеструкції, фотоокиснення та стабілізації полімерних матеріалів [18-23], на прикладі хімічного волокна [10,16,17], і, зокрема, аліфатичних поліамідів [26-29], 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 4-х етапну модельну структуру (рис. 2) за екологохімічними та фотофізичними зв'язками і функціонально розділені покомпонентно у порядку методології та пріоритетності дії певних шкідливих факторів на ФОД ПМ чи визначені кінетично в залежності від механізмів і швидкості старіння, принципів захисту полімерів від УФ-радіації чи методів "фотоутилізації" вже використаних матеріалів [30-32]. Загальна модель ультрафіолетової деградації полімерних матеріалів у контексті сучасної "зеленої" фотохімії [6], 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 (hν); 1.1.2 проникаюча радіація (γ, β, α, 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 (ν); 1.1.9 – шум (D); 1.1.10 – гравітація (Fγ); 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 (H2O); 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 – сульфітна кислота (H_2SO_3); 1.2.15 – сірководень (H_2S) та інші компоненти антропогенного забруднення;

1.3 – біологічні фактори (мікроорганізми-біодеструктори 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 – біодеструкція 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;

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 гасіїв 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 (SO_2, NO_2, H_2S) 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 опроміненням ПМ в атмосфері O_2 чи 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 [31,33] чи навпаки – принципів "фотоутилізації" вже відпрацьованих полімерних композицій [30,32], прогнозування АС (стабілізації) та організації ІТМ цих процесів у контексті екоаналітичної діагностики техногенно-небезпечних продуктів деструкції [34-36]. 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.

IV. Висновок

На основі аналізу існуючих теорій окисно-деструкційних фотопроцесів вперше розроблені багатомодульна концепція УФ-радіаційної атмосферостійкості поліамідів та загальна модель фотоокиснювальної деградації полімерних матеріалів у комплексному поєднанні усіх етапів екологохімічних і фотофізичних процесів, а в контексті принципів сучасної "зеленої" фотохімії запропоновані пріоритетні методи "фотоутилізації" полімерів шляхом екологічно спрямованого фотосенсибілізованого окиснення ПМ-композицій.

[1] P.T. Anastas, J.C. Wamer. *Green chemistry: theory and practice.* Oxford Sci. publ., Oxford, 152 p. (1998).

[2] Е.В. Шибирин, 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. Карпухин. Применение в экологии результатов исследования по оценке регулирования и прогнозирования устойчивости полимерных материалов // *Успехи химии,* Наука, М., **60**(2), 558 с. (1991).

[4] Ю.С. Липатов. Полимерная наука на рубеже двух столетий // *Вопр. химии и хим. технологии*, **1,** сс. 7-25 (2001).

[5] І. Смоленський. Фотосенсибілізоване окиснення поліаміду у контексті атмосферостійкості полімерів // *Фізика і технологія тонких плівок, Матер. IX Міжнар. конф. у 2т.* Місто НВ, Івано-Франківськ, **2**, 96 с. (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] Л. М. Постников. Кинетический анализ фотоокисления алифатических полиамидов в разных условиях облучения // *Высокомолек. соед.,* Сер. А, **37**(4), сс. 584-588 (1995).

[8] И.Н. Смоленский, Л.М. Постников. Основные техноэкологические критерии атмосферостойкости полиамидных композиций // *Сб. Актуальные проблемы состояния и развития нефтегазового комплекса. Промышленная и экологическая безопасность,* Интерконтакт наука, РГУНГ им. И.М. Губкина, М., 82 с. (2003).

[9] Г.Е. Заиков. Старение и стабилизация полимеров // *Успехи химии,* Наука, М., **60**(10), сс. 2220-2249 (1991).

[10] Г.Е. Кричевский. *Фотохимические превращения красителей и светостабилизация окрашенных материалов.* Химия, М., 248 с. (1986).

[11] В.У. Новиков, Г.У. Козлов. *Фрактальный анализ процессов разрушения полимеров и полимерных композитов.* Класика, М., 154 с. (1998).

[12] 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).

[13] У.Е. Нельсон. *Технология пластмасс на основе полиамидов.* Пер. с англ. / Под ред. А. Я. Малкина. Химия, М., 256 с. (1979).

[14] О.М. Збожна. *Основи технології.* Карт-бланш, Тернопіль, 486 с. (2002).

[15] В.Е. Гуль, М.С. Акутин. *Основы переработки полимеров*. Химия, М., 400 с. (1985).

[16] А.Л. Марголин, Л.М. Постников. Фотостарение алифатических полиамидов // *Успехи Хими,* Наука, М., **49(**6), сс. 1106-1135 (1980).

[17] И.Я. Колонтаров. *Устойчивость окрасок текстильных материалов к физико-химическим воздействиям.* Легпромбытиздат, М., 200 с. (1985).

[18] В.Я. Шляпинтох. *Фотохимические превращения и стабилизация полимеров.* Химия, М., 344 с. (1979).

[19] І.М. Смоленський. Фотохімічні механізми захисної дії арильних структур та атмосферостійкість поліамідів (огляд) // *Фіз. і хім. твердого тіла,* **3**(3), сс. 379-395 (2002).

[20] Н.М. Эмануэль, А.Л. Бучаченко. *Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров.* Наука, М., 367 с. (1988).

[21] Н. М. Эмануэль. А.Л. Бучаченко, В.А. Рогинский. Некоторые проблемы кинетики радикальных реакций в твердых полимерах // *Успехи химии*, Наука, М., **51(**3), сс. 361-393 (1982).

[22] Б. Рэнби, Я. Рабек. *Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров.* Мир, М., 676 с. (1978).

[23] Дж. Гиллет. *Фотофизика и фотохимия полимеров.* Мир, М., 435 с. (1988).

[24] Е.Т. Денисов. Циклические механизмы обрыва цепей в реакциях окисления органических соединений // *Успехи химии,* Наука, М., **65**(6), сс. 547-563 (1996).

[25] Л.М. Постников. Новый механизм фотоокисления алифатических полиамидов // *ДАН СССР,* **281**(5), сс. 1152-1156 (1985).
[26] І.М. Смоленський. Кінетичний метод оцінки фотоокиснювальної деградації поліамідів і техноекологічний моніторинг цих процесів // *Фіз. і хім. твердого тіла*, **2**(4), сс. 747-753 (2001).
[27] І.М. Смоленський. Атмосферостійкість поліамідів та техногенно-екологічна безпека виробничо-експлутаціїних процесів // *Техногенно-екологічна безпека регіонів як умова сталого розвитку України. Матер. 2-ї наук. практ. конф, ВЦТЗ України,* К., сс. 307-310 (2002).
[28] І.М. Смоленський. Фотофізичні та кінетичні особливості деградації хімволокон в умовах пріоритетного впливу УФ-радіації // *Зб. Екологія та інженерія. Стан, наслідки, шляхи створення екологічно чистих технологій,*: ДДТУ, Дніпродзержинськ, сс. 198-201 (1998).
[29] И.Н. Смоленский, Л.М. Постников. Разработка атмосферостойких полиамидных композиций в аспекте фотодеградации 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).
[30] І. Смоленський. Екологохімічні аспекти фотоутилізації твердих полімерних відходів // *Тези доп. наук.-техн. конф. проф.-викл. складу ун-ту,* Факел, Івано-Франківськ, сс. 174-175 (1999).
[31] 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 – прінт, К., **2**, сс. 381-383 (2002).
[32] І. Смоленський. Кінетичні методи дослідження фотосенсибілізованого окиснення полімерних матеріалів // *Тези доп. VII наук. конф. "Львівські хімічні читання"*, ЛНУ, Львів, 91 с. (1999).
[33] Г.Е. Заиков, А.Я. Полищук. Новые аспекты проблемы старения и стабилизации полимеров // *Успехи химии,* Наука, М., **63**(6), сс. 644-718 (1993).
[34] И.Н. Смоленский, Л.М. Постников. Новый класс О,С-блокированных бифункциональных светостабилизаторов химволокон // *Сб. Деструкция и стабилизация полимеров, Тез. докл. IX конф., ИХФ РАН*, М., сс. 184-185 (2001).
[35] 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).
[36] І.М. Смоленський, Н.Є. Котюшко, Е.Ю. Хейнсоо. Хроматографічний моніторинг викидів шкідливих речовин на стеріоспецифічних адуктах // *Праці 3-го Західноукраїнського симпозіуму з адсорбції та хроматографії,* Сполом, Львів, сс. 222-224 (2003).

Y.M. Smolenskiy

Concept of the Compositional Atmosphere Resistance and Priority Methods of Polymers Photoutilization

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

It is the first time when on the basis of the existing oxidation and destructive photoprocesses of the polyamides a multimodule concept of UV-radiation atmosphere resistance was developed, as well as general model of photooxidation degradation (POD) of the polymer materials (PM) with a complex union of all stages of ecologichemical and photophysical processes of POD; withing the context of principals of modern "green" photochemistry, were suggested priority methods of the directed "photoutilization" of rigid PM.