

НОВІ МОЖЛИВОСТІ ВНУТРІШНЬОЛАНЦЮГОВОЇ СТАБІЛІЗАЦІЇ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

Розглянуто нові підходи у створенні полімерних матеріалів, стійких до дії природних чинників — світла, високих температур, біодеструкції. Синтезовано та досліджено нові ряди внутрішньоланцюгових мономерів-стабілізаторів на основі арил- та гетарил(мет)акрилатів. Так, дослідження матеріалів, що містять їх в шарах для електронних пристроїв у вакуумі та на повітрі, методами термогравіметричного аналізу і спектроскопії виявило їх термостабілізуючу та антиоксидантну дію. Встановлено, що імідоарилметакрилати виявляють фотостабілізуючу дію, а сульфаніламідофенілметакрилати перспективні як біостабілізатори.

При експлуатації полімерних матеріалів виникає багато проблем, пов'язаних з їх старінням у результаті впливу природних чинників — УФ-опромінення, високих температур, радіації, біодеструкції тощо. Запобігти цим факторам можна завдяки введенню стабілізаторів різними методами [1] у вигляді механічних сумішей [2]. Такі системи нерівноважні, через деякий час розширюються, стабілізатори можуть з них випаровуватись або вививатись.

Створення високоефективних внутрішньомолекулярних мономерів-стабілізаторів, які введено в полімерні ланцюги у невеликих кількостях під час синтезу основного полімеру — новий підхід в отриманні полімерних матеріалів, стійких до дії світла та інших факторів.

Постійне розширення областей використання полімерних матеріалів, підвищення вимог до їх експлуатаційних характеристик, економічності та екологічної чистоти ставить завдання ефективною стабілізації полімерних матеріалів. Окремий розділ науки про старіння (втрату вихідних властивостей) та стабілізацію полімерних матеріалів становлять дослідження в галузі високотемпературної термостабілізації полімерів. У цій області не можуть бути використані загальні прийоми, які поширені при стабілізації нетермостійких полімерів.

Важливими аспектами дії стабілізаторів є інгібування ланцюгових реакцій розкладу полімерів шляхом дезактивації активних центрів в елементарних реакціях процесу деструкції, дезактивація вільних радикалів, руйнування гідропероксидів (що утворюються при окисленні) та дезактивація домішок шляхом їх зв'язування у стабільні комплекси.

Вибір стабілізаторів, що ефективні до 200—260 °С, достатньо різноманітний. Однак при більш високих температурах "низькотемпературні" стабілізатори типу фенолів, амінів і т. п.

часто випаровуються або самі перетворюються на ініціюючі агенти, що призводить до обмеження вибору стабілізаторів для таких умов. Очевидно, речовини, які мають як фенольні, так і амідні групи, повинні діяти досить ефективно як внутрішні термостабілізатори. Однак, на відміну від стабілізації звичайних полімерів, механізм якої добре вивчений, для стабілізації термостійких матеріалів поки що не сформульовані загальні теоретичні підходи, які дозволять помітно продовжити "життя" таких полімерів, що "працюють" при підвищених температурах.

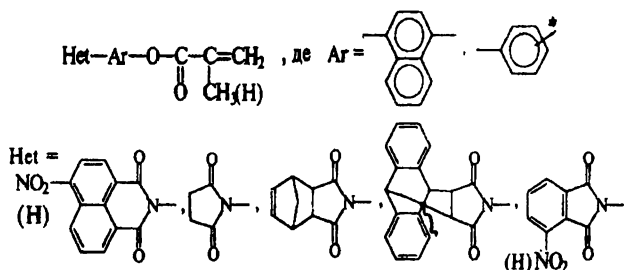
Слід зазначити, що на ефективність звичайних стабілізаторів суттєво впливає їх легкість, здатність до екстрагування та сумісність з полімером. Тому перспективним вважається використання високомолекулярних антиоксидантів, а також стабілізаторів та антиоксидантів, хімічно пов'язаних з полімером, стабільність якого необхідно підвищити. Метод хімічного зв'язування антиоксидантів з макромолекулами полімеру забезпечує одержання стабілізованого матеріалу без додаткового введення інгібіторів окислення. Однак реалізація такого методу стабілізації — складна технологічна задача. Зміна природи полімераносія, антиоксиданта і типу зв'язку полімер—антиоксидант (азометинова, складно-ефірна, амідна, гідразидна) дає можливість регулювати швидкість відщеплення антиоксиданта від полімера.

Речовини, що містять амідні та імідні групи, діють досить ефективно як внутрішні термостабілізатори. Розроблено кополімери стиролу з нонілметакрилатом (СТ-НМА), леговані, наприклад, ациламіно-фенілметакрилатами, що використовуються як електроночутливі шари в мікроелектронних приладах. У роботах [3, 4] було показано, що імі-дофенілметакрилати мають підвищену термостабілізуючу дію у порівнянні з ациламінофенілметакрилатами. Ці мономерні знайшли використання як внутрішньоланцюгові тер-

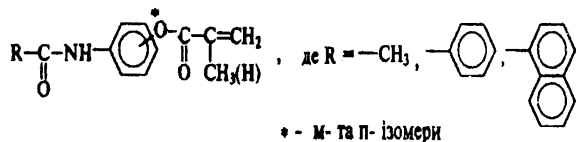
мостабілізатори кополімерів, що застосовуються в приладах для мікроелектроніки.

Практичний інтерес мають дослідження закономірностей термічного та термоокислювального піролізу "легованих" кополімерів в залежності від хімічної будови введених модифікуючих ланок, оскільки це дає можливість виявити температурні діапазони практичного використання матеріалу.

Нами було синтезовано наступні гетарил-(мет)акрилати:



та амідофеніл(мет)акрилати:



і вивчено їх стабілізуючу дію в полімерних матеріалах. Одержані мономери вводили в невеликій кількості (2—5 %) у ланцюг полімерів-основ — полістиролу або кополімерів стиролу радикальною (ко)полімеризацією відповідних базових мономерів.

Було досліджено деструкцію таких "легованих" кополімерів у різних умовах. Однакові умови їх синтезу забезпечили кополімерам близькі значення ступеня полімеризації.

Процес руйнування у карболанцюгових полімерах спостерігається при дії високої температури (у присутності води і кисню), а також під дією УФ-світла. Саме тому ми досліджували процес термодеструкції модифікованих полімерів за різних умов (у вакуумі і в присутності кисню), термогравіметрично (ТГА) і диференціально термогравіметрично (ДТГА) та фоторуйнуванням такого "легованого" полімеру.

Для виключення впливу кисню і продуктів термоокислення на температуру початку процесу, піроліз досліджуваних зразків (ТГА) проводили у вакуумі 10^{-3} мм Нг. (За таких умов кополімери мають практичне використання).

На кривій втрати маси (рис. 1) можлива ситуація, коли відхилення від лінійності на початкових ділянках (при малих температурах) можуть

бути обумовлені втратою слідів вихідних мономерів, технологічних розчинників, домішок або наявністю аномально слабких зв'язків та деякими іншими побічними причинами. Тому для порівняльної оцінки термостабільності зразків ми користувались параметром $T_{10\%}$ (температура, при досягненні якої зразок втрачає 10 % (мас.) своєї ваги), який характеризує початкову фазу процесу піролізу полімеру.

Результатами експериментів доведено, що завдяки наявності в амідо-, імідино- та імідоарил-(мет)акрилатах sp^2 -гібридизованого атома азоту, який при високих температурах стає пасткою радикалів, вони виявляють термостабілізуючі властивості при введенні в полімерні матеріали.

Так, дослідження їх впливу як додатків на процес деструкції електроночутливих шарів для запису інформації в вакуумі та на повітрі методами термогравіметричного аналізу у динамічному режимі та диференційного термогравіметричного аналізу виявило їх високотемпературну термостабілізуючу та антиоксидантну дію.

Раніше [3] було показано, що існує оптимум ефекту стабілізації в залежності від кількості введеного додатку при збереженні кополімером комплексу заданих фізико-механічних властивостей. Так, порівняння кривих деструкції кополімерів стиролу з 2 і 5 % *n*-ацетиламінофенілметакрилату (*n*-ААФМА) з кривою кополімеру без додатку показує, що введення *n*-ААФМА приводить до підвищення термостійкості полімеру відповідно на 10 і 20 °С, але подальше підвищення вмісту призводить до небажаної зміни теплостійкості полімеру. Тому в усіх подальших експериментах мономер-додаток вводили в кількості 2 % (мас.).

Введення 2 % (мас.) амідофенілметакрилатів в кополімер СТ:НМА (4:1) підвищує температуру втрати 10 % ваги зразка менше ніж на 20 °С

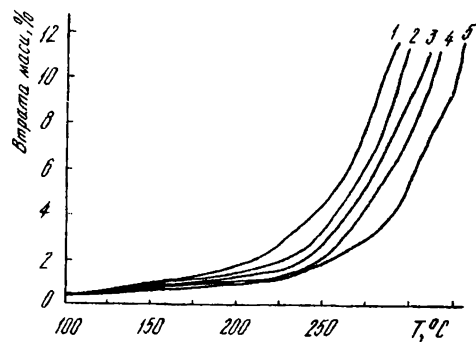


Рис. 1. Залежність втрати маси зразка від температури (у вакуумі) для кополімерів стирол—нонілметакрилат (4:1) (1) з додатком 2 % імідоарилметакрилату: 2 % *n*-ААФМА (2); 2 % *n*-БЗАФМА (3); 2 % 4-НАФМА (4); 2 % 4-БЗАФМА (5).

(*n*-ААФМА на 10 °С, *n*-бензоіламінофенілметакрилату (БЗАМФА) на 16 °С), імідофенілметакрилатів — на 25—40 °С (1-нафтилметакрилату (1-НАФМА) на 26 °С, *n*-нітрофтальмідофенілметакрилату (*n*-НФТІФМА) на 34 °С, *m*-фтальмідофенілметакрилату (*m*-ФТІ-ФМА) на 39 °С), бензоіламінонафтилметакрилату (4-БЗАНМА) — на 42 °С, а *m*-фтальмідинофенілметакрилату (*m*-ФТІДІНМА) — на 61 °С у порівнянні з "нелегованим" кополімером ($T_{10\%} = 286$ °С).

Для характеристики дії синтезованих імідоарилметакрилатів як антиоксидантів досліджували термоокислювальну деструкцію на повітрі немодифікованого кополімеру стирол-нонїлметакрилат — СТ:НМА (4:1) та кополімеру, "легованого" 2 % (мас.), нових мономерів методом дериватографії.

При вивченні термоокислювальної деструкції на повітрі на всіх ДТГ-кривих СТ:НМА (4:1), а також "допованих" кополімерів спостерігається тільки один чіткий максимум. Це свідчить про те, що окислювальний піроліз кополімеру такого складу (4:1) проходить в одну стадію. ТГ-крива кополімеру не виглядає як суперпозиція кривих розкладу його компонентів (гомополімерів СТ та НМА), як це звичайно спостерігається для більшості кополімерів. Таке явище можна пояснити тим, що компоненти досліджуваного кополімеру розкладаються одноразово в близьких температурних інтервалах. У загальному випадку термічна стабільність кополімерів знаходиться між значеннями термічної стабільності відповідних гомополімерів та змінюється у відповідності із зміною складу кополімеру. Визначений нами параметр T_d для досліджуваного кополімеру СТ:НМА=4:1 (300 °С) та T_d чистого полістиролу (305 °С) мають близькі значення, що є підтвердженням вищевказаного припущення.

При введенні 2 % (мас.) модифікуючих гетерилметакрилатів кількість максимумів на ДТГ-кривій кополімеру СТ:НМА не змінюється, отже, ці ланки не впливають на характер термоокислювальної деструкції кополімеру.

Температура втрати 10 % маси зразка та інші параметри розкладу значною мірою залежать від хімічної природи модифікатора. Так, з табл. 1, де наведені основні температурні параметри термоокислювальної деструкції, видно, що температура початку піролізу на повітрі (T_d) майже не змінюється при переході від "нелегованого" кополімеру до кополімеру з 2 % сукцинімідонафтилметакрилату (СІНМА) або антранілімідонафтилметакрилату (АНТРІНМА). Введення 2 % ендікімідонафтилметакрилату (ЕНІНМА) підви-

Т а б л и ц я 1

Температурні параметри ДТГА-досліджень термоокислювальної деструкції кополімерів стирол:нонїлметакрилат (СТ:НМА = 4:1), "легованих" 2 % (мас.) імідоарилметакрилатів

Зразок	T_d , °С (за ТГ)	$T_{10\%}$, °С (за ТГ)	T_{max} , °С (за ДТГ)
СТ:НМА	273	300	362
+2 % (мас.) СІНМА	272	301	362
+2 % (мас.) АНТРІНМА	275	303	365
+2 % (мас.) ЕНІНМА	277	305	367
+2 % (мас.) ФТІНМА	285	312	374
+2 % (мас.) 4-НАФМА	273	301	361
+2 % (мас.) ННАФТІФМА	290	332	374
+2 % (мас.) ЕНІФМА	290	318	354
+2 % (мас.) <i>n</i> -БЗАФМА	289	314	352

щує основні температурні параметри термоокислювальної деструкції кополімеру на 5 °С.

Аналогічні закономірності виявлено при порівнянні інших температурних характеристик ($T_{10\%}$, T_{max} та T_f) досліджуваних зразків.

Присутність у молекулі модифікатора гетероароматичних фрагментів викликає її антиоксидантну дію. Так, для кополімеру, що містить 2 % (мас.) фталімідонафтилметакрилат (ФТІНМА), всі температурні характеристики (T_d , $T_{10\%}$, T_{max} та T_f) мають більші значення, ніж для попередніх кополімерів, та весь інтервал термоокислювальної деструкції ΔT ($\Delta T = T_f - T_d$) зсунутий у напрямку більших температур. Температура втрати 10 % маси зразка при введенні в кополімер 2 % ФТІНМА або БЗАФМА підвищується на 12–15, ЕНІФМА — на 18, нафталімідофенілметакрилату (НАФТІФМА) — на 20 °С. Найкращу антиоксидантну дію має *m*-4-нітроНАФТІФМА, який підвищує $T_{10\%}$ ~ на 30 °С, та помітно впливає на тепловий ефект термоокислювальної деструкції, особливо на початкову його стадію. Таким чином, останні три сполуки можна вважати ефективними антиоксидантами в стиролвмісних кополімерах.

Слід відмітити, що 1-НАФА та 1-НАФМА, які проявляють термостабілізуючий ефект при піролізі у вакуумі, антиоксидантної дії не виявили. Не виявляє також антиоксидантної дії фенілвмісний аналог ФТІНМА — *n*-ФТІФМА.

Питання щодо механізму дії додатків при термоокисленні розглянутих кополімерів потребує детального дослідження та проведення додаткової експериментальної роботи, але можна припустити, що ациламіно-, імідино- та імідоарилметакрилати під час термодеструкції перетворю-

ються на сполуки, які діють аналогічно антиоксидантам амінного типу, тобто, слугують "пастками" вільних радикалів, тільки при більш високих температурах.

Таким чином, нові гетерилвмісні метакрилати, для яких одержано кополімери із стиролом та нонілметакрилатом в ідентичних умовах (з близьким ступенем полімеризації), виявили помітну стабілізуючу дію щодо термічної та термоокислювальної деструкції "легованих" ними базових кополімерів, та деякі з них, а саме 4-НАФМА, *n*-НФТІФМА, *m*-ФТІДІНФМА і 4-БЗАНМА, можна запропонувати як нові внутрішньоланцюгові термостабілізатори; нафталімідофенілметакрилати та фталімідонафтилметакрилат — як досить ефективні антиоксиданти.

Можна б було очікувати ефективну антиоксидантну дію від наявності в макромолекулах ланок мономерів на основі загальноприйнятих в промисловості антиоксидантів. Але зазвичай вони є активними інгібіторами радикальної полімеризації, що ставить під сумнів їх участь у процесах формування макроланцюга. В таких випадках можна використовувати іншу можливість — взяти для ініціювання процесу азидоподібні ароматичних хінонів (бензохінон, нафтохінон і т. д., інгібітори [5], що мають антиоксидантну дію). З цією метою було одержано азиди хінонів і доведено, що у випадках, коли кетонна група знаходиться далі від α -положення (3-азидоантрахінон, азидонафтохінон), такі азиди під час розкладу азидогрупи викликають радикальну полімеризацію. Таким чином одержуються макромолекули, у яких кінцевими групами, а також (за рахунок перенесення ланцюга) боковими групами виступають хінонні структури.

Крім виявлених властивостей, синтезованим мономерам властива фотостабілізуюча дія. Встановлено, що деякі з синтезованих імідонафтил

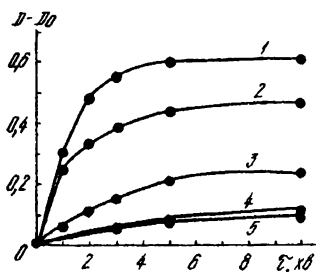


Рис. 2. Залежність диференційного поглинання спиртових розчинів імідонафтил- та імідофенілметакрилатів ($c = 10^{-4}$ моль/л) при 20°C від часу опромінення УФ-світлом: 1 — АНТРИНМА (270 нм); 2 — ФТИНМА (270 нм), 3 — 1-НАФМА (335 нм); 4 — *n*-ФТИФМА (280 нм), 5 — *n*-СІФМА (335 нм).

Т а б л и ц я 2

Значення ефективних загальних швидкостей фотоперегрупування (V_{ef}) деяких 4-імідонафтилметакрилатів, а також 1-НАФМА та *n*-СІФМА

Мономер	$V_{\text{ef}} \cdot 10^3, \text{c}^{-1}$	Мономер	$V_{\text{ef}} \cdot 10^3, \text{c}^{-1}$
АНТРИНМА	6.67	1-НАФМА	1.00
ФТИНМА	4.33	<i>n</i> -СІФМА	0.45
СІНМА	2.75		

метакрилатів є прикладами систем, в яких енергія електронного збудження переноситься до π -електронної нафталінової системи — відбувається "накачування" енергією реагуючого центру, в якому мають проходити фотохімічні реакції, наприклад, фотоперегрупування Фріса [4, 6].

Нами було досліджено зміну спектрів поглинання спиртових розчинів гетарилметакрилатів під дією УФ-світла. Утворення оксикетонних структур у результаті фотоперегрупування Фріса в цих молекулах виявлено за появою нових довгохвилових максимумів поглинання, що з'являються вже після 1 хв опромінення (середня потужність опромінення $\approx 610 \text{ Вт/м}^2$). Вимірювали зміну оптичної густини ($D-D_0$) на довжині хвилі нових максимумів у часі (рис. 2). Дані про швидкість утворення перегрупованого продукту ($V_{\text{ef}} = (D-D_0)/t$) наведено в табл. 2.

Встановлено, що імідонафтилметакрилати за швидкістю утворення перегрупованого продукту значно активніші, ніж відповідні імідофенілметакрилати [7]. Оскільки електроноакцепторність імідвмісних замісників в арилметакрилатах практично однакова, пояснити суттєву різницю швидкостей фотоперегрупування імідонафтилметакрилатів в порівнянні з фенілметакрилатами можна наявністю в них ефекту внутрішньомолекулярного перенесення енергії.

Ефектом внутрішньомолекулярного перенесення енергії збудження в полімерних матеріалах можна скористатись для їх захисту від процесів фотодеструкції. Так, наприклад, якщо в базовий полімер з неспряженими π -електронними системами ввести певну кількість ланок, що містять π -електронні системи з низькими значеннями перших збуджених синглетних та триплетних рівнів, то енергія збудження буде перенесена з ланок базового полімеру на ланки додатку. Далі можливе проходження як процесів дезактивації з випромінюванням енергії або без нього, так і фотохімічних реакцій в ланках додатку. В обох випадках головний ланцюг лишається цілим і

Таблиця 3

Значення ефективних швидкостей фотоокислення V_I та V_{II} (1/год) досліджених зразків "легованого" та нестабілізованого полістиролу під дією опромінення лампи ДРШ-1000

Зразок	V_I	V_{II}
ПС	1.2	1.5
ПС + 5 % СІНМА	0.7	1.49
ПС + 5 % ФТІНМА	0.4	1.43

полімер зберігає свої основні фізико-механічні властивості [8].

Для практичного створення таких світло-стабілізованих полімерів необхідно підібрати ефективний мономерний додаток з більш низьким розташуванням збуджених енергетичних рівнів та ввести його в базовий полімер шляхом кополімеризації в мінімально можливій кількості, яка забезпечує ефективне перенесення на нього енергії збудження.

Так, наприклад, нами було досліджено залежність зміни оптичної густини ΔD ланок полістиролу у спектрах поглинання плівок нелегованого полістиролу (ПС), кополімерів полістиролу з 5 % (мас.) СІНМА та з 5 % (мас.) ФТІНМА від часу УФ-опромінення лампою ДРШ-1000 на повітрі [7].

Встановлено, що кінетичні криві фотоокислення полістиролу у досліджених зразках мають дві ділянки: I відповідає світлостабілізуючій дії додатку, який введено (V_I); II — має майже однаковий кут нахилу для всіх досліджених зразків та відповідає швидкості фотоокислення полістиролу або полістиролу із вже зруйнованим стабілізатором (V_{II}) (табл. 3).

Швидкість руйнування полістиролу у модифікованих зразках на протязі першої години опромінення в 1.5—3 рази менша, ніж для нестабілізованого полістиролу. Доведено, що у "легованому" зразку відбувається фотоперетворення введеного додатку, а після повного його руйнування зникає і ефект стабілізації.

Сульфаніламідні, які містять $-\text{SO}_2-\text{NH}-$ групу, давно відомі та застосовуються як активні хімотерапевтичні засоби. При кополімеризації біологічно активних мономерів з вінільними мономерами утворюються полімерні біоциди.

У зв'язку з цим на основі сульфаніламідів були синтезовані метакрилоїламіди, а також кополімери останніх з метилметакрилатом. Показана можливість одержання біологічно активних полімерів у результаті проходження фотоперетворення Фріса при їх опроміненні УФ-світлом, що призводить до утворення *o*-амінокетонних структур.

Таким чином, синтезовані мономерні можна пропонувати як внутрішньоланцюгові термо-, фото- та біостабілізатори полімерних матеріалів, конкретний вибір яких залежить від умов експлуатації полімеру, що модифікується.

РЕЗЮМЕ. Предложены новые возможности в создании полимерных материалов, устойчивых к действию природных факторов — свету, высоким температурам, биодеструкции. Синтезированы и исследованы новые внутрицепные мономеры-стабилизаторы на основе арил- и гетарил(мет)акрилатов. Исследования содержащих их материалов в слоях для электронных устройств в вакууме и на воздухе методом термогравиметрии и спектроскопии выявили их термостабилизирующее и антиоксидантное действие. Установлено, что имидоарилметакрилаты проявляют фотостабилизирующее действие, а сульфамидоарилметакрилаты перспективны как биостабилизаторы. Для введения соответствующих звеньев в полимерную цепь можно использовать также ароматические азиды.

SUMMARY. New approaches are proposed in the development of polymeric materials which are stable for natural agents action — light, high temperatures, biodestruction. New intrachain monomers - stabilizers based on aryl- and heteraryl(meth)acrylates have been synthesized and studied. Investigations of them in layers for electronic devices in vacuum and on air by thermogravimetric and spectroscopic methods have revealed their action as thermostabilizers and antioxidants. Imidoarylmethacrylates were discovered to be photostabilizers and sulfamidoarylmethacrylates to be biostabilizers for polymeric materials with their units also. For an introduction of corresponding units in polymeric chain can be used also aromatic azides.

1. Pielichowski J., Puzynski A. *Technologia tworzyw sztucznych.* -Warszawa: WNT, 1994.
2. *Химические добавки к полимерам (справочник).* -М.: Химия, 1981.
3. Syromyatnikov V. G., Kolendo A. Yu., Savchenko I. A. et al. // *React. Funct. Polym.* -1998. -38. -P. 31—34.
4. Syromyatnikov V. G., Ogul'chansky T. Yu., Vretik L. A. et al. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* -1998. -324. -P. 223—230.
5. Багдасарян Х. С. *Теория радикальной полимеризации.* -М.: Наука, 1966.
6. Syromyatnikov V. G., Paskul L. P., Savchenko I. O. // *Rus. Chem. Rev.* -1999. -68, № 9. -P. 781—799.
7. Syromyatnikov V. G., Ogul'chansky T. Yu., Yashchuk V. M. et al. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* -1998. -324. -P. 231—236.
8. Rabek J. F. *Photodegradation of Polymers.* -Berlin: Springer, 1995.