

УДК 678.746.22

## Термостабілізація полістиролу імідофенілметакрилатами

Ю.С. Несторак<sup>1</sup>, О.Ю. Колендо<sup>1</sup>, О.В. Демченко<sup>1</sup>, Н.М. Юхименко<sup>1</sup>, О.В. Шийчук<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка

64, вул. Володимирська, Київ, 01033, Україна

<sup>2</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

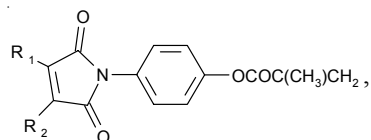
57, вул. Шевченка, Івано-Франківськ, 76025, Україна

*Методом динамічного термогравіметричного аналізу досліджено термостабілізуючу дію ряду імідофенілметакрилатів щодо полістиролу, введених у полімер шляхом кополімеризації. Показано, що деякі з досліджених добавок майже не впливають на термостабільність полімеру. Встановлено, що найбільш перспективними для подальшого вивчення є малеїмідофенілметакрилати та сукцинімідофенілметакрилати, що містять просторово не утруднені подвійні зв'язки, а також сукцинімідофенілметакрилати з громіздкими замісниками та фталімідофенілметакрилати, що мають нітрогрупу в імідному циклі.*

Постійне розширення галузей використання полімерних матеріалів, підвищення вимог до їхніх експлуатаційних характеристик, економічності та екологічної нешкідливості ставить завдання підвищення їх стійкості до дії зовнішніх факторів: високих температур, кисню, світла, механічних навантажень, радіації та ін. Одним з ефективних шляхів термостабілізації полімерів є внутрішньоланцюгове легування, що здійснюється введенням малої кількості (до 5 % моль.) добавок, які проявляють термостабілізуючі властивості, в основний мономер під час його полімеризації. Наявність у макромолекулярному ланцюзі молекулярних фрагментів, що містять імідний атом азоту, може впливати на термостійкість полімерів. При деструкції в атмосфері повітря вони виявляють стабілізуючі властивості [1]. Стабілізуюча дія таких фрагментів при термоокиснювальній деструкції, ймовірно, зумовлена їх реакціями з гідропероксидами. Відомо, що у випадку полістиролу (ПС) [2] за наявності кисню утворюються гідропероксидні групи, які ініціюють подальшу термоокиснювальну деструкцію полімеру. Їх термоліз призводить до розриву основного ланцюга з наступною деполімеризацією фрагментів макромолекул ПС. Стабілізуючий вплив мономерних ланок, які містять імідний атом азоту, може проявлятися в обриві кінетичних ланцюгів окиснення та запобіганні процесу деполімеризації.

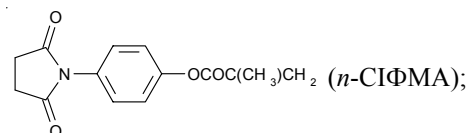
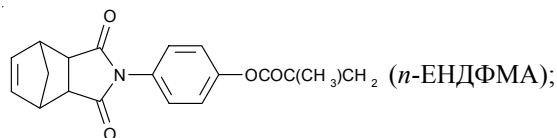
У цій роботі досліджено термостабілізуючу дію щодо ПС імідофенілметакрилатів: малеїмідофенілметакрилатів, що містять подвійний зв'язок різного просторового утруднення в імідному циклі, та їх похідних – продуктів конденсації малеїмідофенілметакрилатів за Дільсом-Альдером [3], які, по суті, є заміщеними сукцинімідофенілметакрилатами із замісниками різної молекулярної архітектури в імідному циклі, а

також фталімідофенілметакрилатів з імідним циклом різного заміщення. Зокрема, досліджено такі малеїмідофенілметакрилати: *n*-малеїмідофенілметакрилат (*n*-МАФМА), *n*-(3,4-дихлормалеїмідо)фенілметакрилат (*n*-ДХМАФМА) та *n*-(3-метилмалеїмідо)фенілметакрилат (*n*-ММАФМА), будова яких ілюструється загальною формулою:



де:  $R_1 = R_2 = H$  (*n*-МАФМА);  $R_1 = R_2 = Cl$  (*n*-ДХМАФМА);  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = H$  (*n*-ММАФМА).

Вказані малеїмідофенілметакрилати отримано ацилюванням відповідних *n*-гідроксифенілмалеїмідів хлорангідридом метакрилової кислоти за наявності триетиламіну за методикою [4]. Досліджено також деякі сукцинімідофенілметакрилати, отримані за реакцією Дільса-Альдера [3], а саме – *n*-метакрилоїлоксифенілімід-біцикло-[2,2,1]-гептен-2,3-дикарбонової кислоти (*n*-ендікімідофенілметакрилат) (*n*-ЕНДФМА), *n*-сукцинімідофенілметакрилат (*n*-СІФМА) та (9,10-дигідроантрацен-9,10-ендо- $\alpha,\beta$ -сукцинімідо)фенілметакрилат (*n*-АНТРІФМА) такої будови:



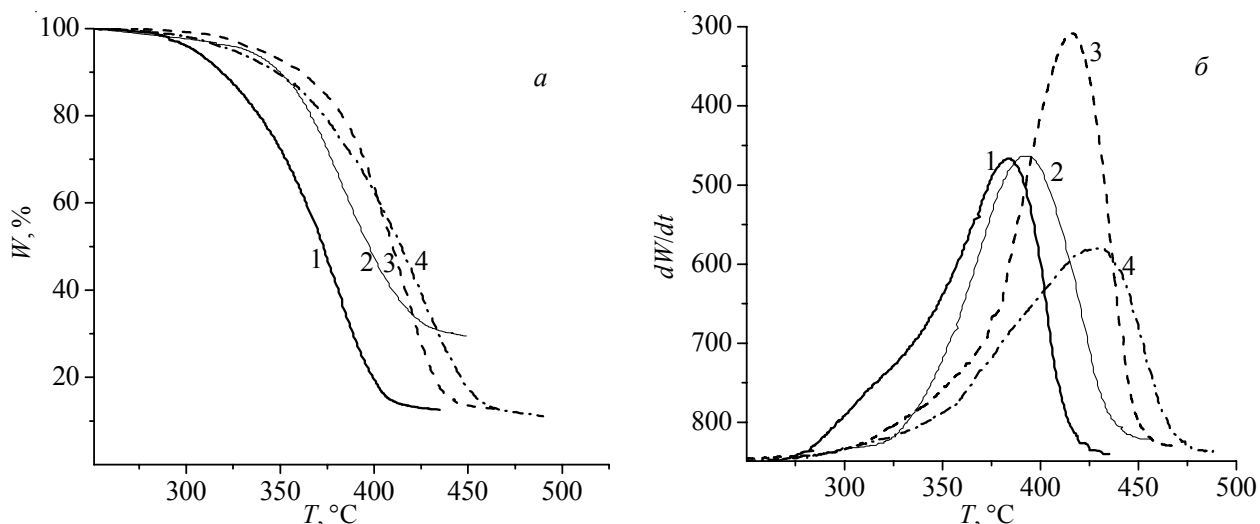
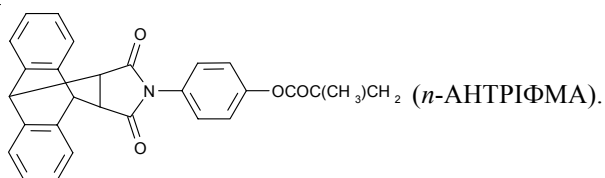
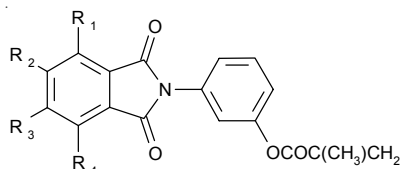


Рис. 1. Фрагменти ТГ (а) та ДТГ (б) кривих для: ПС (1), ПС-*n*-ДХМАФМА (2), ПС-*n*-ДХМАФМА (3) та ПС-*n*-МАФМА (4)



Досліджено також фталімідофенілметакрилати, які містять фталімідний цикл: *m*-фталімідофенілметакрилат (*m*-ФТІФМА), *m*-(3-нітрофталімідо)фенілметакрилат (*m*-НФТІФМА) та *m*-(перхлорфталімідо)фенілметакрилат (*m*-ПХФТІФМА). Ці речовини отримано ацилюванням відповідних *m*-гідроксифенілфталімідів хлорангідридом метакрилової кислоти за наявності триетиламіну [4]:



де:  $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$  (*m*-ФТІФМА);  $R_1 = \text{NO}_2$ ,  $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$  (*m*-НФТІФМА);  $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{Cl}$  (*m*-ПХФТІФМА).

Полістирол та його модифіковані зразки з вмістом добавки 1 % моль.: ПС-*n*-МАФМА, ПС-*n*-ДХМАФМА, ПС-*n*-ММАФМА, ПС-*n*-ЕНДФМА, ПС-*n*-СІФМА, ПС-*n*-АНТРИФМА, ПС-*m*-ФТІФМА, ПС-*m*-НФТІФМА та ПС-*m*-ПХФТІФМА були отримані радикальною термоініційованою кополімеризацією. Використовували свіжоперегнаний стирол фірми "Aldrich" та ініціатор АІБН. Очищення отриманих кополімерів здійснювали подвійним переосадженням з етилацетату в ізопропанол і наступним висушуванням до постійної маси у вакуумі.

Термоокиснювальну деструкцію отриманих полімерних зразків досліджено методом динамічного

термогравіметричного аналізу (ДТА) на дериватографі Q-1500 "квазі" системи F. Paulik, G. Paulik and L. Erdey в інтервалі температур 20–500 °С при швидкості нагрівання 5 град·хв<sup>-1</sup> в атмосфері повітря. Наважка полімеру становила 80–100 мг. Еталонною речовиною слугував оксид алюмінію (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Для кожного зразка одночасно реєстрували втрату маси і швидкість втрати маси з ростом температури, за якими потім будували ТГ та ДТГ криві. З експериментальних даних визначали температури початку ( $T_{\text{поч.}}$ ) і кінця ( $T_{\text{кін.}}$ ) деструкції [5], температуру максимальної швидкості деструкції ( $T_{\text{макс.}}$ ) та температури, які відповідають 10 і 50 % втрати маси зразками.

Фрагменти ТГ і ДТГ кривих для ПС, модифікованого малеїмідофенілметакрилатами, сукцинімідофенілметакрилатами і фталімідофенілметакрилатами, подано на рис. 1–3, а кількісні параметри процесу, наведено в таблиці. Форма ДТГ кривих (один максимум) на рисунках 1б, 2б і 3б показує, що термоокиснювальна деструкція ПС відбувається в одну стадію. Разом з тим, з форми деяких кривих ДТГ помітно, що протікають два процеси – спочатку повільний, а потім більш швидкий, які не розділяються. Подібний характер термоокиснювальної деструкції полістиролу відмічено також у роботі [6]. Дані таблиці показують, що досліджені добавки по-різному впливають на значення параметрів термоокиснювальної деструкції полістиролу.

Всі досліджені малеїмідофенілметакрилати впливають на процес деструкції ПС, але проявляють різну стабілізуючу дію. Скорочуючи загальний інтервал деструкції *n*-ДХМАФМА та *n*-ММАФМА, зсувають температуру її початку та  $T_{10\%}$  у бік вищих температур на 32 та 44° відповідно у порівнянні з немодифікованим полімером. Натомість значення  $T_{50\%}$  і  $T_{\text{макс}}$  для ПС-*n*-ДХМАФМА та ПС-*n*-ММАФМА відрізняється від таких для вихідного зразка полімеру вже на 29 і 41° та 9 і 32° відповідно. Серед малеїмідофенілметакрилатів

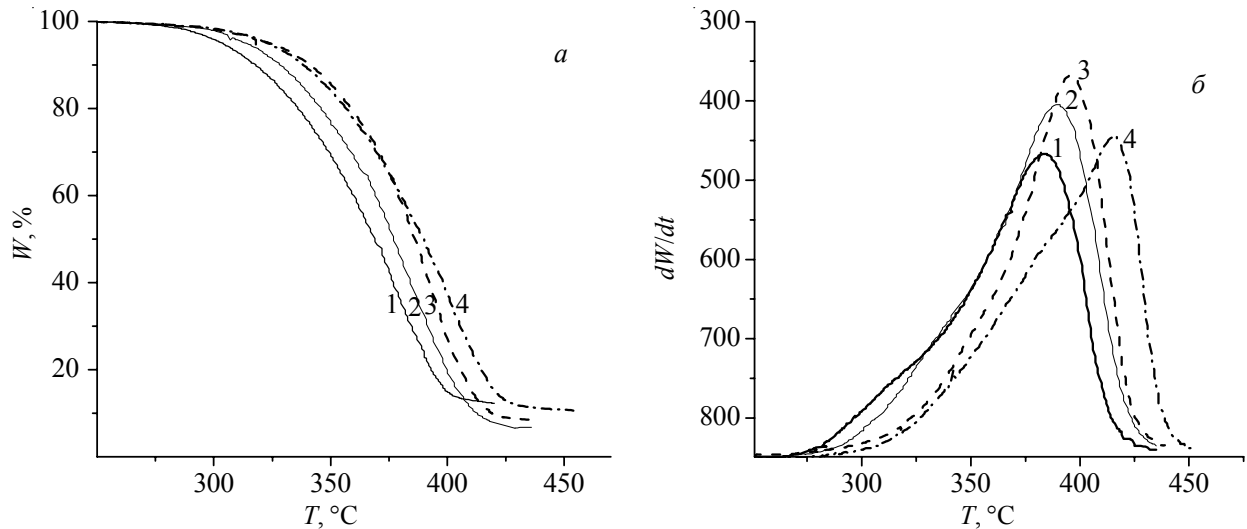


Рис. 2. Фрагменти ТГ (а) та ДТГ (б) кривих для ПС (1), ПС-*n*-СІФМА (2), ПС-*n*-АНТРИФМА (3) та ПС-*n*-ЕНДФМА (4)

виділяється метилмалеїмідофенілметакрилат. *n*-ММАФМА не впливає на температуру початку термоокиснювальної деструкції ПС, але значно розширює температурний інтервал процесу (на 83°) і найбільш істотно, у порівнянні з іншими добавками, зміщує  $T_{50\%}$  і  $T_{\text{макс}}$  полістиролу (на 39 і 50° відповідно) у бік вищих температур, тобто виступає як ефективний уповільнювач процесу термоокиснювальної деструкції полімеру.

Заміщені сукцинімідофенілметакрилати позитивно впливають на термостабільність ПС – всі використані добавки зсувають температуру початку деструкції в бік вищих температур – *n*-ЕНДФМА та *n*-АНТРИФМА на 22°, а *n*-СІФМА – на 13°. Разом з тим, інша картина спостерігається при розгляді значень  $T_{50\%}$  та  $T_{\text{макс}}$ : для *n*-СІФМА ця різниця зменшується до 1 та 6° відповідно, для *n*-АНТРИФМА ця різниця

зменшується до 10 та 11° відповідно, а для *n*-ЕНДФМА ця різниця навіть збільшується – до 26 і 32° відповідно. Отже, серед заміщених сукцинімідофенілметакрилатів, *n*-ЕНДФМА інгібує та уповільнює процес деструкції полістиролу. *n*-СІФМА та *n*-АНТРИФМА також виступають інгібіторами деструкції полістиролу, але на певному етапі процесу деструкції збільшують його швидкість.

При розгляді впливу фталімідофенілметакрилатів на характеристичні температури термоокиснювальної деструкції полістиролу слід зауважити, що *m*-ФТІФМА та *m*-ПХФТІФМА, не впливаючи на температуру початку деструкції полімеру, дещо зсувають величини  $T_{10\%}$  і  $T_{50\%}$  у бік нижчих температур (на 2–4°), тобто прискорюють процес деструкції полістиролу. На відміну від двох указаних добавок, *m*-НФТІФМА зсуває температуру початку деструкції полімеру в бік

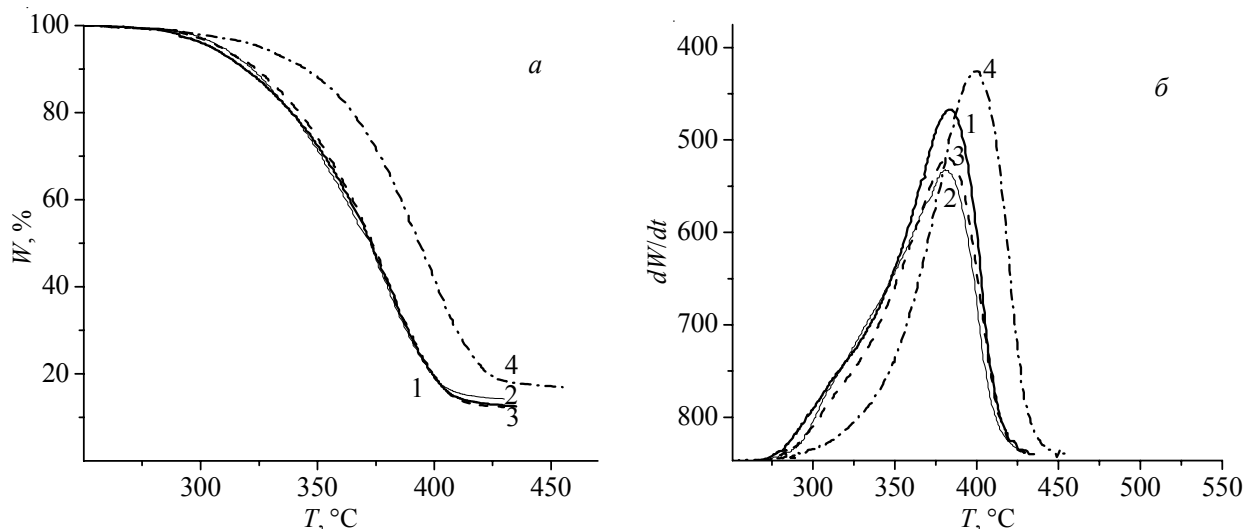


Рис. 3. Фрагменти ТГ (а) та ДТГ (б) кривих для ПС (1), ПС-*m*-ФТІФМА (2), ПС-*m*-ПХФТІФМА (3) та ПС-*m*-НФТІФМА (4)

Таблиця. Характеристичні температури термоокиснювальної деструкції

Зразок	$T_{\text{поч}} \div T_{\text{кін}}^1, \text{ } ^\circ\text{C}$	$\Delta T^2, \text{ } ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}^3, \text{ } ^\circ\text{C}$	$T_{50\%}^4, \text{ } ^\circ\text{C}$	$T_{\text{макс}}^5, \text{ } ^\circ\text{C}$
ПС	284–416	132	315	376	384
ПС- <i>n</i> -МАФМА	284–490	204	345	415	434
ПС- <i>n</i> -ДХМАФМА	316–434	118	350	398	393
ПС- <i>n</i> -ММАФМА	328–450	122	361	410	416
ПС- <i>n</i> -ЕНДФМА	306–446	140	345	402	416
ПС- <i>n</i> -СДФМА	297–421	124	328	377	390
ПС- <i>n</i> -АНТДФМА	306–425	119	341	386	395
ПС- <i>m</i> -ФДФМА	284–424	140	321	372	381
ПС- <i>m</i> -ПХДФМА	284–425	141	323	373	382
ПС- <i>m</i> -НДФМА	300–447	147	344	394	400

<sup>1</sup>Температури початку і кінця деструкції.

<sup>2</sup>Величина температурного інтервалу деструкції.

<sup>3</sup>Температура 10 % втрати маси.

<sup>4</sup>Температура 50 % втрати маси.

<sup>5</sup>Температура максимальної швидкості деструкції.

вищих температур на 16°, у той час, як  $T_{10\%}$ ,  $T_{50\%}$  і  $T_{\text{макс}}$  для ПС-*m*-НДФМА відрізняється від таких для полістиролу на 29, 18 і 16° відповідно. При цьому температурний інтервал процесу розширюється на 16°. Отже, серед фталімідофенілметакрилатів *m*-НДФМА виступає як інгібітор та уповільнювач термоокиснювальної деструкції полістиролу, а *m*-ФДФМА та *m*-ПХДФМА майже не впливають на цей процес.

Таким чином, отримані результати показали, що термостабілізуюча дія фрагментів імідофенілметакрилатів у макромолекулі полістиролу істотно залежить від їх молекулярної будови. Деякі з досліджених добавок майже не впливають на термостабільність полімеру, а інші виступають інгібіторами чи

уповільнювачами, або проявляють комбіновану дію в процесі термоокиснювальної деструкції полістиролу. Найбільш ефективно стабілізують полістирол малеїмідофенілметакрилати та сукцинімідофенілметакрилати, які містять просторово не утруднені подвійні зв'язки, а також сукцинімідофенілметакрилати з громіздкими замісниками та фталімідофенілметакрилати, що мають нітрогрупу в імідному циклі. Як інгібітор термоокиснювальної деструкції полістиролу перспективний для подальшого вивчення *n*-ММАФМА. Ефективним уповільнювачем процесу деструкції ПС може слугувати *n*-МАФМА. А от комбіновану термостабілізуючу дію (інгібітор+уповільнювач) щодо полістиролу проявляють *n*-ЕНДФМА, *n*-АНТДФМА та *m*-НДФМА.

## Література

1. Зеленцова Н.В., Семчиков Ю.Д., Копылова Н.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер.А. – 2003. – 45, № 1. – С. 17–22.
2. Iring M., Foldes F., Szesztay M. // J. Macromol. Sci., Chem. Ser.A. – 1990 – 27, № 13, 14. – P. 1657–1671.
3. Колендо А. Ю., Сыромятников В. Г., Паскаль Л. П. // Укр. хим. журн. – 1990. – 56, № 6. – С. 647–651.
4. Сыромятников В. Г., Колендо А. Ю., Паскаль Л. П. // Вестник КГУ. – 1990. – Вып. 31. – С. 44–47.
5. Прокопчук Н.Р. // Изв. Академии наук БССР. – 1983. – № 4. – С. 119–121.
6. Miranda R., Yang J., Roy C., Vasile C. // Polym. Degrad. Stab. – 2001. – № 72. – P. 469–491.

Надійшла до редакції 18 березня 2008 р.

## Термостабілізація полістирола імідофенілметакрилатами

Ю.С. Несторак<sup>1</sup>, А.Ю. Колендо<sup>1</sup>, О.В. Демченко<sup>1</sup>, Н.Н. Юхименко<sup>1</sup>, А.В. Шийчук<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

64, ул. Владимирская, Киев, 01033, Украина

<sup>2</sup>Прикарпатский национальный университет имени Василия Стефаника

57, ул. Шевченко, Ивано-Франковск, 76025, Украина

*Методом динамического термогравиметрического анализа исследовано термостабилизирующее воздействие ряда имидофенілметакрилатов по отношению к полистиролу, введенных в полимер путем сополимеризации. Показано, что некоторые из исследованных добавок почти не влияют на термостабильность полимера. Установлено, что наиболее перспективными для дальнейшего изучения являются малеимидофенілметакрилаты и сукцинимидофенілметакрилаты, которые содержат пространственно не затрудненные двойные связи, а также сукцинимидофенілметакрилаты с громоздкими заместителями и фталиимидофенілметакрилаты, которые имеют нитрогруппу в имидном цикле.*

## Thermal stabilization of polystyrene with imidophenylmethacrylates

Iu.S. Nestorak<sup>1</sup>, A.Yu. Kolendo<sup>1</sup>, O.V. Demchenko<sup>1</sup>, N.M. Iukhymenko<sup>1</sup>, O.V. Shyichuk<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kiev Taras Shevchenko National University

64, Str. Volodymyrska, Kyiv, 01033, Ukraine

<sup>2</sup>PreCarpathian Vasyl Stefanyk National University

57, Shevchenko, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

*Thermal stabilizing effect of imidophenylmethacrylates introduced into polystyrene via copolymerization has been examined by means of dynamic thermogravimetric analysis. It has been shown that some of the investigated additives almost not effect on the polystyrene thermal stability. Maleimidophenylmethacrylates and succinimidophenylmethacrylates containing spatially not difficult double bonds as well as succinimidophenylmethacrylates with bulky substitutes and phthalimidophenylmethacrylates having nitrogroup in amide cycle have been ascertained as the most effective comonomers for polystyrene thermostabilization.*