

## СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ СТИРОЛА И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ

*Худойназарова Гулбахор Акиевна*

*канд. хим. наук, доцент Бухарского государственного университета,  
Узбекистан, г. Бухара  
E-mail: [ximiya@mail.ru](mailto:ximiya@mail.ru)*

## SYNTHESIS OF COPOLYMERS BASED ON STYRENE AND STUDY OF THEIR THERMAL AND THERMO-OXIDATIVE STABILITY

*Gulbaxor Khudoynazarova*

*Candidate of chemical sciences, associate Professor of Bukhara state University,  
Uzbekistan, Bukhara*

### АННОТАЦИЯ

В данной статье приводятся результаты исследования по разработке синтезированных сополимеров гетероциклических эфиров метакриловых кислот со стиролом при малых конверсиях. Определены константы сополимеризации, а также изучена термическая и термоокислительная стабильность сополимеров.

### ABSTRACT

This article presents the results of a study the copolymers of heterocyclic esters of methacrylic acids with styrene were synthesized at low conversions. The copolymerization constants were determined, and their thermal and thermo-oxidative stability was studied.

**Ключевые слова:** мономер, стирол, сополимер, константы относительной активности, азеотроп, параметры удельной активности и полярности.

**Keywords:** monomer, styrene, copolymer, relative activity constants, azeotrope, specific activity and polarity parameters.

Сополимеризацией гетероциклических производных метакриловых мономеров со стиролом можно синтезировать новые сополимеры с диапазоном ценных физико-химических свойств. Это позволяет осуществить направленную химическую модификацию за счёт азот-, кислород-, галоген- и серосодержащих гетероциклических фрагментов в макроцепи при синтезе термо- и светостабильных полимеров [1-3]. Для этих целей в качестве исходных соединений были выбраны следующие мономеры: бензоксазолонилметилмет-акрилат (БОММА), бензоксазолтионилметилметакрилат (БОТММА) и стирол.

С целью определения влияния состава исходной смеси мономеров на состав сополимера, реакцию проводили при различных мольных соотношениях при суммарной концентрации сомономеров 0,8 моль/л и инициатора [ДАК] =  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Состав сополимеров и константы относительной активности мономеров были определены при малых степенях превращений, по определению количества азота элементным анализом. Как видно, в случае стирола образование азеотропной точки не наблюдается. Это обусловлено значительно большей активностью радикалов, образованных из молекул гетероциклических эфиров (мет)акриловых кислот по сравнению со стирольными радикалами. Сополимеры состава бен-

зоксазолонилметилмет-акрилата, бензоксазолтионилметилметакрилата и стирола, не образуют азеотроп, свидетельствуя о том, что во всем интервале исходных соотношений мономеров состав сополимера обогащается звеньями гетероциклических эфиров метакриловых кислот. Это объясняется, по видимому, значительно большей активностью молекул гетероциклических эфиров метакриловых кислот по сравнению со стиролом, то есть растущая молекулярная цепь с концевым мономерным звеном  $m_1$  присоединяет в актах роста как "свой" так и "чужой" радикал, предпочитая присоединять только "чужой". Расчёт констант сополимеризации проводили по дифференциальному уравнению Майо-Льюиса [3] и аналитическому методу Езриелева и Роскина [4]. Согласно проведённым расчётам константы сополимеризации меньше единицы, что свидетельствует об образовании азеотропа.

Найденные значения констант сополимеризации для гетероциклических эфиров метакриловых кислот со стиролом показывают, что в реакциях сополимеризации более активным компонентом являются гетероциклические эфиры (мет)акриловых кислот (табл.1.) Значения констант сополимеризации показывают, что оба типа образующихся радикалов быстрее реагируют с чужим мономером, чем со своим, и в сополимерах наблюдается эффект чередования мономерных звеньев. Одной из причин такого явления,

как известно, является различие в полярности мономеров и радикалов.

Таблица 1.

### Параметры сополимеризации гетероциклических эфиров метакриловых кислот со стиролом

Мономеры	$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$	$Q_1$	$e_1$
БОММА-стирол	1,50	0,41	0,6150	0,670	2,430	1,1700	-0,1000
БОТММА-стирол	1,36	0,52	0,7000	0,735	1,923	0,3296	0,2928

Известно, что рост цепи в реакции сополимеризации возможен только в том случае, если образующийся концевой радикал способен реагировать не только с мономером, из которого он образовался, но и с "чужим" мономером. Поэтому к факторам, определяющим состав сополимера, в первую очередь, относят реакционную способность мономеров и их радикалов. Для оценки резонансного и полярного эффекта наиболее общей распространённой является полуколичественная схема Q-e, предложенная Алфреем и Прайсом [5]. Для оценки состава и строения сополимеров определены константы относительных активностей мономеров, численные значения  $r_1$  и  $r_2$ , а также параметры удельной активности и полярности, которые приведены в таблице 2. Вычисленные значения констант сополимеризации свидетельствуют о том, что макрорадикалы, оканчивающиеся звеньями гетероциклических эфиров метакриловых кислот, склонны более активно реагировать со своим мономером, чем со стиролом  $r_1 > 1$ ;  $r_2 < 1$  ( $r_1 \cdot r_2 < 1$ ), что свидетельствует о склонности мономерных звеньев к чередованию в сополимерной цепи.

На основании полученных значений констант сополимеризации по этой схеме были рассчитаны факторы удельной активности ( $Q_1$ ) и полярности продукта присоединения радикала ( $e_1$ ). Значение  $Q_2$  и  $e_2$  для стирола соответственно равны 0,74 и 0,40. Как видно из таблицы 2, введение в структуру сополимера звеньев гетероциклических эфиров метакриловых кислот увеличивает величины Q и e. Увеличение полярности, по-видимому, определяется электродонорным характером гетероциклической группы и увеличением поляризуемости двойной связи мономера.

Сополимеризацию гетероциклических эфиров метакриловых кислот со стиролом проводили при температуре 353 К с целью выяснения влияния времени реакции на выход сополимера разного состава. С увеличением продолжительности реакции возрастает выход сополимеров. На основании экспериментальных данных установлено, что скорость сополимеризации возрастает с увеличением концентрации взаимодействия гетероциклических эфиров метакриловых кислот в исходной смеси мономеров.

Эффективность использования полимерных материалов в народном хозяйстве во многом зависит от сохранения свойств полимеров в условиях переработки и эксплуатации. Увеличение времени надежной эксплуатации полимеров равноценно выпуску многих сотен тысяч тонн добавочной продукции. В связи с этим, актуальными являются исследования процессов деструкции, установление механизма распада полимеров под взаимодействием различных

факторов и разработка способов повышения их стабильности.

Из литературы известно, что повышение термостабильности полистирола может быть достигнуто путем введения в их макромолекулу стабилизирующих звеньев, выполняющих в зависимости от их структуры различную роль. Так, эффективность некоторых мономеров стабилизаторов обусловлена реализацией эффекта "чужого звена", который приводит к затормаживанию процесса деструкции.

Определенный интерес представляет возможность повышения термостабильности полимеров за счет введения в их цепи мономерных звеньев со структурой, близкой к структуре стабилизирующего объекта. Это относится, в частности, к мономерам, содержащим активные атомы серы и азота в гетероцикле, в связи с их участием в разрушении гидропероксидных и пероксидных групп, образующихся в процессе деструкции и являющихся причиной начала процесса цепной деполимеризации. Введение небольшого количества мономерного стабилизатора в макромолекулу основного полимера приводит к повышению термостабильности и одновременно предотвращает миграцию, улетучивание, вымывание стабилизатора. Результаты динамической термогравиметрии полистирола, их сополимеров с незначительными (0,5-3,0 масс.%) количествами гетероциклических эфиров метакриловых кислот, показывают, чем модифицированные образцы обладают более высокой термостойкостью, что полистирол [8-9]. Начало термического разложения смещается в область более высоких температур. В таблице 2 приведены экспериментальные результаты ТГА образцов гомополимеров и сополимеров и их композиций. Как видно из таблицы, введение азото-, кислородо-, серо-, и галогено- содержащих гетероциклических фрагментов в полимерную цепь способствует не только повышению температуры начала потери массы образцов (10%), но и температуры максимального разложения. Максимальная скорость разложения также смещается в области более высоких температур, по сравнению с нестабилизированным образцами. Это, по-видимому, объясняется блокирующим эффектом кинетической цепи распада звеньями бензоксазолтионилметилметакрилата. Наиболее сильное стабилизирующее действие оказывают мономерные звенья бензоксазолтионилметилметакрилата чем известные аналоги, как и в случае сополимера со стиролом. По-видимому, при термоокислительной деструкции стабилизирующий эффект гетероциклических звеньев, которые имеют тионные группы, связан с образованием малоактивных соединений

при обрыве цепных процессов, с деструкцией макромолекул. Кажущиеся энергии активации термоокислительной деструкции, по данным динамической

термогравиметрии вычисляли методом Райха двойного логарифмирования.

Таблица 2.

**Параметры термоокислительной деструкции гомо-и сополимеров стирола при неизотермическим окислении на воздухе со скоростью нагрева 5° / минут**

Содержание стабилизатора, масс. %	Температура разложения при 100 % потери массы, К	Температура максимальной скорости разложения, К	потеря массы при максимальной скорости разложения, %	Энергия термоокислительной деструкции кДж/моль
Композиция полистирола с бензоксазоном				
1,0	601	684	71	215 ±1,2
2,0	596	675	84	222 ±1,6
3,0	593	656	89	183 ±1,7
Сополимер бензоксазолонилметиленовый эфир акриловая кислота – стирол				
0,5	666	693		237,9
1,0	685	721		241,5
2,0	643	684		229,8
3,0	628	680		223,4
Сополимер бензоксазолтионилметиленовый эфир акриловая кислота – стирол				
0,5	671	698		240,5
1,0	688	725		245,6
2,0	646	687		232,0
3,0	631	683		226,6

Анализ летучих продуктов термической и термоокислительной деструкции стабилизированных образцов полистирола методом масс спектроскопии и электронно-парамагнитного резонанса показал, что действительно, в процессе термического разложения образуется основной мономер, а также бензоксазолтионный радикал и CO<sub>2</sub> и CO. Образование бензоксазолтионных радикалов в процессе термодеструкции

подтверждены ЭПР –спектроскопическим исследованием.

Таким образом, введение малого количества звеньев гетероциклических эфиров метилметакрилата в составе полистирола способствует существенному повышению стойкости их к термоокислительной деструкции.

**Список литературы:**

1. Кучанов С.И. Количественная теория радикальной сополимеризации с участием инициаторов // Высокомолек. соед. –1993.-т.35.-№2.-с.199-205.
2. Худойназарова Г.А., Фозилов С., Мавлонов Б.А., Саноев А.А. Исследование радикальной сополимеризации гетероциклических производных акриловых кислот со стиролом. Молодой учёный. 2015.– №11(91). –С.449 – 502.(1)
3. Майо Г. Образования статистических сополимеров / Химия и технология полимеров. -М.: -Мир.-1967.-№5.- с.3-25.
4. Езриелев А.И., Брохина Э.Л., Роскин Е.С. Аналитический метод вычисления констант сополимеризации //Высокомолек. соед.–1969.-А.11.-№8.-с.1670 - 1680.
5. Альфрей А., Борер Дж., Марк Г. Сополимеризация / Пер с англ. Под ред. В.В. Коршака.-М.: ИЛ.-1953.-265с.
6. Худойназарова Г.А., Мавлонов Б.А., Яриев О.М., Хожиева М. Изучение кинетики сополимеризации 6-бром-бензоксазолонилметил акрилата со стиролом. Успехи в химии и химической технологии. Москва. Том. XVII. 2003. №3 (28) С.125-129
7. Заиков Г.Е., Полищук А.Я. Новые аспекты проблемы старения и стабилизации полимеров /Успехи химии, 1992, Т. 61, №5,-С. 1002-1019.
8. Исследование при высокотемпературном окислении полимерных композиции на основе полиметилметакрилата./ Мавлонов Б.А., Чориев И.К Худойназарова Г.А., Яриев О.М.//Композиционные материалы.-2001.-№2.- с.8
9. Изучение термо- и фотоокислительной стабильности сополимеров на основе стирола / Худойназарова Г.А., Мавлонов Б.А., Ёриев О.М., Хайдаров А.А.; Бух.гос.ун-т.-Бухара, 2000. -4с.-Библиогр.:6 назв.- Рус. Деп. в ГКРНТ ВНИИТИ. 29.09.00. №2511-800.