

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет  
Кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота  
Тимошика Антона Андрійовича

**Синтез нових метакрилових мономерів на основі хінолін-феніл-  
метакрилатів для термостабілізації полістиролу**

на здобуття освітнього ступеня «Бакалавр»  
спеціальність 102 «Хімія»  
спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»  
галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:  
к.х.н., доцент Юхименко Н. М.

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, д.х.н., професор

Савченко І. О.

“ \_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2021 р.

Київ – 2021

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	4
1.1 Реакції деструкції і зшивання.....	4
1.2 Деструкція полістиролу.....	7
1.3 Завдання стабілізації.....	8
1.4 Стабілізація полістиролу.....	13
1.5 Похідні хіноліну.....	16
2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	18
2.1 Методика синтезу 4-хінолін-6-феніл-(2Z)-2-метакрилату.....	18
2.2 Методика синтезу 3-хінолін-6-феніл-(2Z)-2-метакрилату.....	18
2.3 Методика синтезу 2-нітро-5-хінолін-6-феніл-(2Z)-2-метакрилату.....	19
2.4 Методика синтезу 2-нітро-4-хінолін-6-феніл-(2Z)-2-метакрилату.....	19
2.5 Методика синтезу 2-метокси-4-хінолін-6-феніл-(2Z)-2-метакрилату...	20
2.6 Методика синтезу 2-метокси-5-хінолін-6-феніл-(2Z)-2-метакрилату...	21
3. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЇ ЧАСТИНИ.....	22
3.1 Синтез хінолін-фенолів с замісниками в 2 та 3 положеннях.....	22
3.2 Синтез мономерів.....	23
ВИСНОВКИ.....	25
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	26

## ВСТУП

З кожним роком розширюються області застосування полімерів і матеріалів на їх основі і ускладнюються вимоги, що пред'являються к умовам їх переробки і експлуатації. Досить актуальною є завдання продовження строку служби полімерних матеріалів, оскільки при переробці і експлуатації вони піддаються різноманітним впливом, що призводить к погіршенню їх властивостей і в кінцевому результаті, к руйнуванню. Вивчення механізмів старіння під впливом різних факторів(тепло, кисень, світло, механічні навантаження, волога) є однією з найважливішого завдання науки про полімери, рішення якого дозволить обґрунтовано підійти к вибору стабілізаторів і знайти шляхи ефективного захисту полімерних матеріалів.

Одним з таких матеріалів є полістирол.

Широке застосування полістиролу базується на його дешевизні, простоті синтезу та сумісності з іншими мономерами. Полістирол використовують для виробництва пластиків, що представляють собою сополімери стиролу з бутадієнового і бутадієн-стирольного каучуку. В даний час створені і інші численні модифікації, які дозволяють покращити теплофізичні властивості композиційних матеріалів на основі полістиролу, що мають підвищену термостійкість, високі фізичні, механічні та діелектричні властивості, радіаційну стійкість, та вогнестійкість.

Отже для збільшення стійкості полістиролу є знаходження нових методів термостабілізації останнього, що в теперішній час є актуальною проблемою.

Метою моєї роботи є синтез мономерів на основі хінолін-феніл-метакрилатів для стабілізації полістиролу.

# 1.ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

## 1.1 Реакції деструкції і зшивання

При старінні змінюється багато властивостей полімерних матеріалів — механічні(руйнуючі напругу при розтягнення, відносно подовження при розриві, питома в'язкість, модуль пружності); діелектричні, забарвлення(полімер жовтіє чи змінює колір); стан поверхні(поява хрупкості, затвердіння чи розм'якшення). Крім того, часто змінюється прозорість, розчинність, запах, також хімічні властивості.

Всі ці зміни є спільними для різних типів полімерів, хоча деякі з них проявляються лише при старінні полімерів з певною структурою. Стабільність полімерного матеріалу в процесах старіння залежить не тільки від хімічної будови, а й від добавок, які вводять в полімер для модифікації властивостей(стабілізатори, пластифікатори, наповнювачі и т.д.). На стабільність готових виробів впливають також спосіб і режим обробки полімерного матеріалу.

Найбільший практичний інтерес представляє зміна механічних властивостей в результаті старіння. Ці зміни обумовлені реакціями деструкції і структурування(зшиванням) макромолекул. Розпад полімерного ланцюга під дією тепла, кисню і світла призводить до прогресуючого зменшення молекулярної маси і погіршення механічних властивостей. Накопичення продуктів деструкції в масі полімеру знижує температуру розм'якшення і збільшує повзучість матеріалу.

Зшивання полімерів полягає в утворенні поперечних хімічних зв'язків між макромолекулами і може бути викликане тими же видами взаємодії на полімер, що і деструкція макроланцюга. Утворення трьохвимірної сітки сприяє зменшенню розчинності матеріалу. Зі збільшенням густини сітки полімер остаточно втрачає розчинність і перетворюється в обмежено набухаючий неплавкий гумоподібний продукт. Утворення поперечних

зв'язків також приводить до розширення температурного інтервалу розм'якшення і росту хрупкості полімерного матеріалу.

Часто деструкція і структурування протікають одночасно і на якомусь етапі взаємно компенсуються, завдяки чому і виникає почуття стабільності полімерів. В залежності від того який з двох процесів переважає, матеріал або розм'якшується або стає хрупким.

При тепловому і світловому старінні(включаючи окиснення, активуюче теплом і світлом) виникає в першу чергу деструкція полімерів, тобто розпад молекулярних ланцюгів і отримання низькомолекулярних продуктів. В багатьох випадках спостерігається протилежний ефект: зшивання молекул. В літературі прийнято позначати весь комплекс змін, викликаючих в макромолекулах теплом і світлом, як «деструкція» в широкому сенсі слова. Найбільш повноцінно це питання висвітлено, наприклад в монографіях Грасі [2] и Елінека [3].

Реакції термоокисного старіння починаються при значно більш низьких температурах, ніж реакції термічного гомолітичного розпаду. Вже при кімнатній температурі ознаки деструкції виявляють у деяких матеріалів, особливо якщо вони не захищені від окиснення. Тому реакції окиснення – значно більш важливий фактор старіння полімерних матеріалів, ніж термічний розклад. За наявності кисню можна очікувати три типи реакцій полімерів:

1. Окиснення, як процес окремих молекулярних реакцій, що протікають одночасно;
2. Окиснення по цепному механізму;
3. Окиснення продуктів термічного розкладу полімеру, причому окиснені продукти – каталізатори дальнього розкладу полімеру.

Всі три реакції спостерігаються у різних полімерів, але найбільш часто зустрічається процес окиснення по ланцюжковому механізму, який більшість авторів розглядають просто як тип реакції полімеру з киснем і по аналогії з

подібними процесами у низькомолекулярних органічних речовин називають автоокисненням [12, 13].

Термодеструкція при відсутності кисню

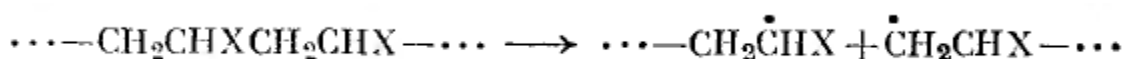
Це найбільш важкий для стабілізації вид деструкції, що зустрічається в процесі піролізу у вакуумі чи в інертному середовищі, що виявляють за втратою маси твердого полімеру і появою летючих продуктів. Як правило, температури піролізу значно вище температур, що зустрічаються в технології мономерних матеріалів. В наступні роки експериментальні дослідження піролізу органічних полімерів проводили Мадорський з співробітниками [14].

Розглядають два механізми знищення основного ланцюгу:

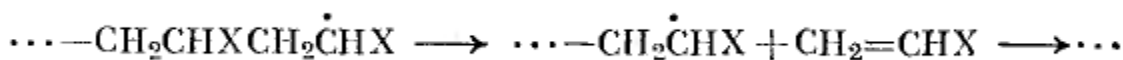
1. Розрив зв'язку або «статичного», або в «слабких» місцях макроцесії з утворенням низькомолекулярних «уламків», у тому числі і мономерів, найбільше значення має статичний розлад ланцюгу [15];
2. Важлива реакція регенерації мономеру (деполімеризація).

На підставі загальної схеми деполімеризаціївінільних полімерів [16, 17], що протікають по радикально-цепному механізму, можна описати реакції розпаду, в тому числі і статичний розпад ланцюгу. Реакція протікає в декілька стадій [18].

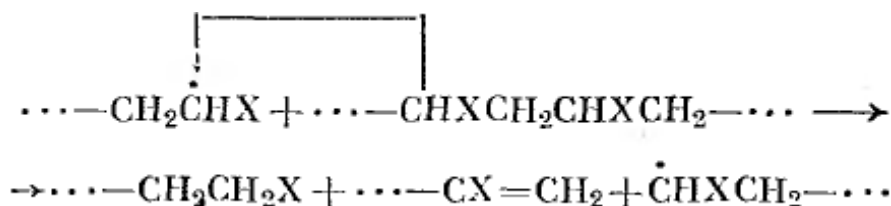
Ініціювання:



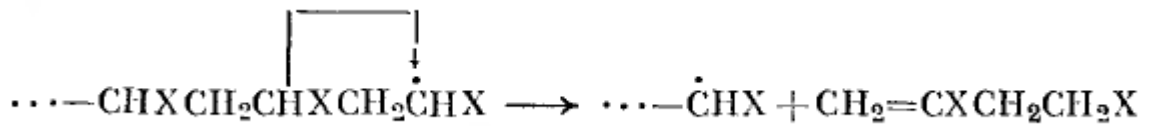
Розвиток кінетичного ланцюгу:



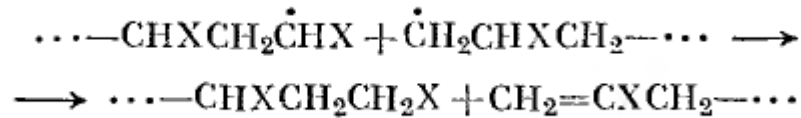
Передача кінетичного ланцюгу (міжмолекулярна):



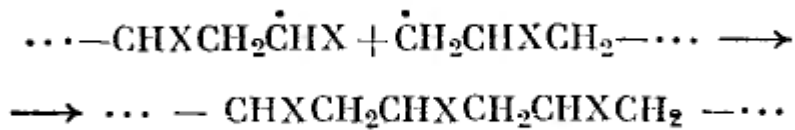
Передача кінетичного ланцюгу (внутрішньомолекулярна):



Обрив кінетичного ланцюгу (диспропорціонування):



Обрив кінетичного ланцюгу (рекомбінація):



Сумарна швидкість реакції визначається відношенням швидкостей ініціювання, розвитку, передача і обриву кінетичного ланцюгу. Якщо швидкість розвитку кінетичного ланцюгу велика по відношенню до швидкості реакції ініціювання ( велика довжина кінетичного ланцюгу). То протікає ланцюговадеполімеризація з високим виходом мономеру. При меншій швидкості реакції розвитку ланцюгу ( короткий кінетичний ланцюг) розклад супроводжується утворенням великої кількості продуктів з проміжною довжиною ланцюгу. Мала швидкість реакції розвитку ланцюгу приводить до граничного випадку –статичного розкладу ланцюгу з дуже низьким виходом мономеру ( при реакції ініціювання з кінця ланцюгу також утворюється мономер, але не завдяки цепній реакції, а в результаті ряду послідовних реакцій). Якщо переважно протікає реакція передачі ланцюга, то посилюється статичний характер процесу та схильність до утворення проміжних уламків.

## 1.2 Деструкція полістиролу

Вивчення термічної деполімеризації складає предмет багатьох досліджень, на основі яких була розроблена кінетична модель деполімеризації полімерів.

При нагріванні без доступу повітря полістирол розкладається з утворенням летких продуктів, серед яких переважає мономер — стирол. Цей процес супроводжується зменшенням в'язкості розчину полімеру і йде з помітною швидкістю лише при температурі вище 200 °С. В присутності кисню термодеструкція полістиролу дещо прискорюється. Полістирольні плівки, піддані тепловому старінню на повітрі протягом 200 ч при 100 °С, виявляють деяку хрупкість без зміни кольору і розчинності. Легке пожовтіння з'являється лише після 200 ч старіння при 125 °С.

Полістирол чуттєвий до фото окисленню. Після 200 ч опромінення лампою S-1 при 60 °С полімер стає хрупким, жовтіє і частково зшивається. Пожовтіння прискорюється, якщо в полімері присутній полістирол.

Під дією атмосферних умов на пластинках із різних марок полістиролу відбувається різке зменшення руйнуючої напруги при розтягненні, міцність на згин і питомій ударній в'язкості зразків. Але погіршення механічних властивостей матеріалу декілька сповільнюється в умовах помірного клімату на завершення двох років експозиції, а в вологому тропічному кліматі — через рік. Дослідження полістиролу в різних кліматичних умовах показало, що швидкість деструкції матеріалу залежить від інтенсивності сонячного світла. Пігментація полістиролу може суттєво покращити атмосферостійкість.

### **1.3 Завдання стабілізації**

Завдання стабілізації — зберегти початкові властивості полімерних матеріалів в процесі старіння. Можливі різні напрями стабілізуючої дії: сповільнення реакцій деструкції, нейтралізація агресивних продуктів розкладу, пряма дія на механізм деструкції з метою зменшення виходу небажаних продуктів.

Принципово стабілізацію полімерів можна здійснити двома способами: введенням спеціальних добавок — стабілізаторів, і модифікацією фізичними

або хімічними методами. Поряд з цим необхідно згадати так звану структурну стабілізацію, сенс якої полягає в введенні шляхом кополімеризації в полімерний ланцюг великої кількості стабільних структур. Найбільш поширена стабілізація шляхом введення спеціальних добавок — стабілізаторів, невелика в стехіометрична кількість гальмує деструкцію полімеру. Важливий аспект дії стабілізаторів — інгібування ланцюгових реакцій розкладу полімерів шляхом дезактивації первинних або проміжних активних центрів в елементарних реакціях процесу деструкції, наприклад блокування «слабких» зв'язків в макромолекулі, дезактивація вільних радикалів, руйнування утворених при окисненні гідроперекису, фільтрація фотоопромінення.

В деяких випадках низькомолекулярні продукти деструкції погіршують технологічні властивості полімерів або каталізують подальше старіння. Ряд стабілізаторів дезактивують ці продукти. В якості стабілізаторів використовують також комплексоутворюючі сполуки, які нейтралізують домішки сполук металів в полімерних матеріалах.

Таким чином, стабілізатори можуть брати участь в наступних реакціях:

- 1) взаємодія з низькомолекулярними продуктами деструкції;
- 2) блокування активних центрів(слабких зв'язків);
- 3) взаємодія з вільними радикалами, особливо в реакціях обриву радикальних ланцюгів;
- 4) руйнування перекису і інші реакції з проміжними продуктами окиснювальної деструкції;
- 5) утворення комплексних сполук з металами;
- 6) фільтрація УФ-випромінення.

При виборі стабілізаторів крім ефективності враховують і інші властивості: сумісність з полімером (недостатня сумісність призводить до розділення фаз — випотівання стабілізатора); леткість і здатність до екстрагування; здатність забарвлювати; запах; токсичність; економічність;

крім того, стабілізатори впливають на технологічні режими обробки і експлуатаційні властивості полімерних матеріалів.

Класифікація стабілізаторів, заснована на їх хімічній будові буде виглядати так:

- 1) неорганічні сполуки;
- 2) органічні гідроксисполуки, також їх похідні що містять метали, прості ефіри, гетероциклічні кисневмісні сполуки;
- 3) карбонові кислоти, їх ангідриди, складні ефіри і солі;
- 4) оксосполуки;
- 5) нітрогеновмісні органічні сполуки;
- 6) фосфоровмісні органічні сполуки;
- 7) сірковмісні органічні сполуки;
- 8) металоорганічні сполуки;
- 9) бор- і кремнійорганічні сполуки;
- 10) інші органічні сполуки.

Ці основні класи в свою чергу розділені на підкласи.

Кількість стабілізатора, необхідна для досягнення оптимальної дії, в більшості випадків становить 0,1-5%. Антиоксиданти, УФ-абсорбери, а також неметалічні стабілізатори для ПВХ зазвичай вводять в кількості менше 1%, металічні стабілізатори і їх синергісти — вище 1%. Введення інгібуючих добавок більше 5% зустрічаються рідко, наприклад в випадку пластифікаторів, які мають стабілізуючу дію. Стабілізатори можна вводити в полімерні матеріали різними способами в залежності від субстрату.

Введення в низькомолекулярний або незшитий фотопродукт.

Цей спосіб використовується в тих випадках коли неможливе рівномірне змішування добавки з полімерним матеріалом. Так для отримання стабілізованих поліуретанових пінопластів (на основі простих і складних ефірів) добавки вводять в рідку вспінену масу в випадку твердіючих смол, наприклад ненасичених поліефірів, стабілізатори додають до суміші лінійного поліефіру і кополімеризуючого з ним мономеру перед

затвердінням, і насамкінець, для стабілізації вулканізуючих каучуків добавки вводять при вальцуванні перед вулканізацією.

Додавання в полімеризаційну систему після закінчення полімеризації.

Цей спосіб забезпечує рівномірне розподілення, але може використовуватися тільки для рідких полімеризуючих систем (емульсійна або суспензійна полімеризація). Особливо широко використовується такий спосіб введення стабілізаторів (наприклад, соди) для емульсій ПВХ.

Додавання до порошкоподібного полімеру. Цей спосіб найбільш широко застосовується для введення стабілізаторів. Порошкоподібний або рідкий стабілізатор ретельно перемішується з порошкоподібним полімером в змішувач. Утворення смоли стабілізаторів переводиться нагріванням в текучий малов'язкий стан. В деяких випадках стабілізатор розчиняють а летючому розчиннику і додають отриманий розчин до полімеру. Розчинник далі випаровується під час змішування чи після його закінчення.

Введення стабілізатору в порошкоподібний полімер застосовується для поліолефінів, ПВХ та поліацеталів. Такий спосіб змішування не забезпечує гомогенного розподілення стабілізатору. Додаткова гомогенізація суміші здійснюється при наступному плавленні полімеру під час грануляції чи при вальцюванні. Покращення розподілу стабілізатору в полімері досягається також застосуванням маточної суміші. При цьому порошок полімеру, що містить велику кількість стабілізатору (10%), змішується з нестабілізованим порошком для досягнення необхідної концентрації.

Додавання до розплаву полімеру.

В деяких випадках стабілізатор можна безперервно вводити в розплав полімеру безпосередньо в екструдері. Можливо також змішування в екструдері маточної суміші, що містить велику кількість стабілізатору з чистим нестабілізованим полімером. Велике практичне значення, особливо для отримання зразків, що призначені для випробовування на стабільність, є введення стабілізатору на вальцях. Для цього використовують двошвалкові змішувачі, що використовуються в технології каучуків, полімер при цьому

плавиться на гарячій поверхні вальців. Для матеріалів, що легко окиснюються, наприклад ізотактичного поліпропілену, змішування на вальцях при вільному доступі повітря приводить до швидкого термоокиснення і витратам введеного стабілізатору. Цього вдається уникнути, застосовуючи змішувачі, в яких вальцюючий матеріал знаходиться в середовищі інертного газу (азот, аргон).

Додавання до розчиненого полімеру. Цей спосіб застосовується головним чином для полімерів, які утворені з розчину, наприклад поліакрилонітрилу і його сополімерів, які схильні терморозкладу вже в гарячому розчині.

Обробка твердого полімеру розчином стабілізатору.

В полімерні матеріали з достатньо високою поверхнею, наприклад порошки, волокна і плівки, добавки можуть дифундувати з розчину, в якому зважений у вигляді суспензії чи просто занурений в полімер. Після достатньо довгого перебування в розчині стабілізатору полімер знову відділяється від розчину( чи розчинник випаровується). Оброблений таким чином полімер містить стабілізатор.

Цей спосіб застосовують для введення УФ-абсорберів а плівки і волокна, а також і в великі формовані вироби. В цьому випадку нема необхідності в рівномірному розподіленні стабілізатору у всіх масі, значно важче захистити поверхню полімеру. Дифузія абсорберу в поверхневий шар полімеру полегшується, якщо застосовувати розчинник, в якому полімер набухає. У випадку виробів з ПВХ для цієї цілі можуть знадобитися тетрагідрофуран і циклогексан.

Розчин стабілізатор може також розбризкуватися по поверхні, Після випаровування розчинника плівка чи формований виріб нагріваються до температури плавлення стабілізатору для полегшення його дифузії в поверхневий шар.

Покриття поверхні виробу стабілізатором.

Цей спосіб також може застосовуватися для світлостабілізації полімерних матеріалів. УФ-абсорбер розчиняють чи диспергують, наприклад в лаку і в такому вигляді наносять на поверхню полімеру. Захисне покриття може містити замість прозорого УФ-абсорберу також і світлопроникний барвник чи металічний порошок [19].

Полімерний лак з УФ-абсорбером може слугувати не тільки для світлозахисту самого полімеру матеріалу, але також для різних інших цілей. Для захисту поверхні полімеру застосовують також описаний вище спосіб дифузії на розчин чи дисперсії. Абсорбер можна наносити на поверхню полімеру в порошкоподібному вигляді.

Фірмовий DuPontCo. розроблений спосіб, по якому добавка абсорберу дифундує в поверхневий шар виробу, нагрітого до температури плавлення стабілізатору, але нижче температури розм'якшення полімеру. Такий спосіб придатний головним чином для світлостабілізації плівок з поліетилентерефталату, ацетату целюлози, ПВХ, поліетилену та ін.

Абсорбуючи світло речовини в кількості  $\sim 0.4$  г/м<sup>2</sup> повинні проникати на глибину, що складає 20 % від товщини плівки. Абсорбер доцільно наносити з обох боків плівки. Відомий також спосіб захисту від озону вулканізаторів дієнового каучука шляхом покриття поверхні виробу шаром сульфохлорованого поліетилену.

#### **1.4 Стабілізація полістиролу**

Полістирол при переробці порівняно стабільний як до термічним так і термоокиснювальним впливом. Передумовою задовільної стабільності є проведення полімеризації по можливості в відсутності кисню. Полістирол є дуже нестабільний до фотоокиснення, в результаті якого полімер жовтіє і стає хрупким. Фотодеструкція може бути сповільнена за допомогою

спеціальних антиоксидантів або УФ-абсорберів, при цьому значно збільшує термін служби полімеру.

В якості стабілізуючих антиоксидантів можуть бути давно відомі аміни і аміноспирти с константою дисоціації вище  $10^{-9}$  (переважно  $10^{-8}$ ) і температурою кипіння вище  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  [4], які мають значення і в теперішній час [7]. Такими сполуками є наприклад N-циклогексилетаноламін, вторинний амін ізопропілового спирту, 3-диетиламіно-1,2-пропандіол або диоксиламін. Циклічні спирти, наприклад 4-циклогексилциклогексанол, також являються ефективними антиоксидантами для полістиролу.

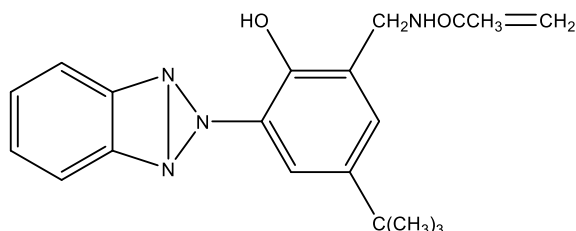
Добавки в кількості 1% змішують з полімером або вводять в стирол перед полімеризацією. Останній спосіб забезпечує якісне розподілення стабілізатора, але при надлишку стабілізатора інгібує полімеризацію, що в кінцевому рахунку знижує стабільність. Подібним чином діють аміни с константою дисоціації вище  $10^{-5}$  [4].

Для пригнічення фотоокислення вводять також 0,2-0,5% УФ-абсорберів, особливо ефективні 2,4-дигідроксибензилфенон, 2-гідрокси-4-метоксибензофенон, 2-(2-гідрокси-5-метилфеніл)бензотриазол. Зі стабілізаторами такого роду полістирол можна використовувати як прозорий матеріал для освітлювальної техніки [8].

Модифіковані полістироли потребують в захисті від термічної і термоокиснювальної деструкції. Ударостійкий полістирол (кополімер стиролу з бутадієном) може бути стабілізований фенольними антиоксидантами, наприклад іонолом [5, 6]. В якості термостабілізатора для кополімерів стиролу з акрилонітрилом вивчали різноманітні основи Шифа і алкілфеноли [9]. При введенні в кополімер в кількості 1% найбільш ефективним для пригнічення термоокиснювальної деструкції ( $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) виявились наступні сполуки: N-бензаль-2-гідроксианілін, N-(4-диметиламінобензаль)-4-гідроксианілін, антиоксидант 2246, 2-( $\alpha$ -фенілізопропіл)резорцин і бутилгаллат.

Прозорі кополімери стиролу з метилметакрилатом або з метилметакрилатом і акрилонітрилом можливо стабілізувати проти розкладання і пожовтіння при температурах переробки (200-220 °C) добавкою 0,5% три(нонілфеніл)фосфіту, який вводять в мономер перед полімеризацією [10,11].

В якості УФ-абсорберів, кополімеризуючих з вінілхлоридом, вінілацетатом, стиролом, акрилатом, дієновими сполуками, описані також похідні 2-(2-гідроксіфеніл)бензотриазолу, які містять групи здатні полімеризуватись, наприклад 2-(2-гідроксі-5-β-алілоксикарбонілетилфеніл)-, 2-(2-гідроксі-5-вінілоксикарбонілетилфеніл)- або 2-(2-гідроксі-3-акрилоамінометил-5-трет-бутилфеніл)бензотриазол



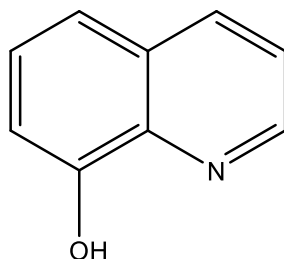
Стабілізований таким чином полістирол може використовуватись для отримання світлостійких ненасичених поліефірних смол, якими просочують мати із скловолокна. Для співполімеризації з акриловою кислотою і її ефірами, а також з акрилонітрилом рекомендують акрилати (або метилакрилати) ароматичних амінів або фенолів, поглинаючих світло, наприклад 4-бутирамідифенолу, 2,4-дигідроксифенону, 2-(4-амінофеніл)-5-метилбензоксазолу [1].

Активними світлостабілізатор для багатьох промислових полімерів є неорганічні пігменти (TiO<sub>2</sub>, ZnS), канална сажа, похідні резорцину і т. Д.

В даний час накопичений великий матеріал за механізмом старіння полімерів, розроблені ефективні заходи комплексного захисту їх від усіх видів руйнування. При оцінці ефективності стабілізаторів враховують не тільки їх активність в хімічних реакціях, але і здатність поєднуватися з полімерами, доступність, дешевизну і токсичні властивості.

## 1.5 Похідні хіноліну

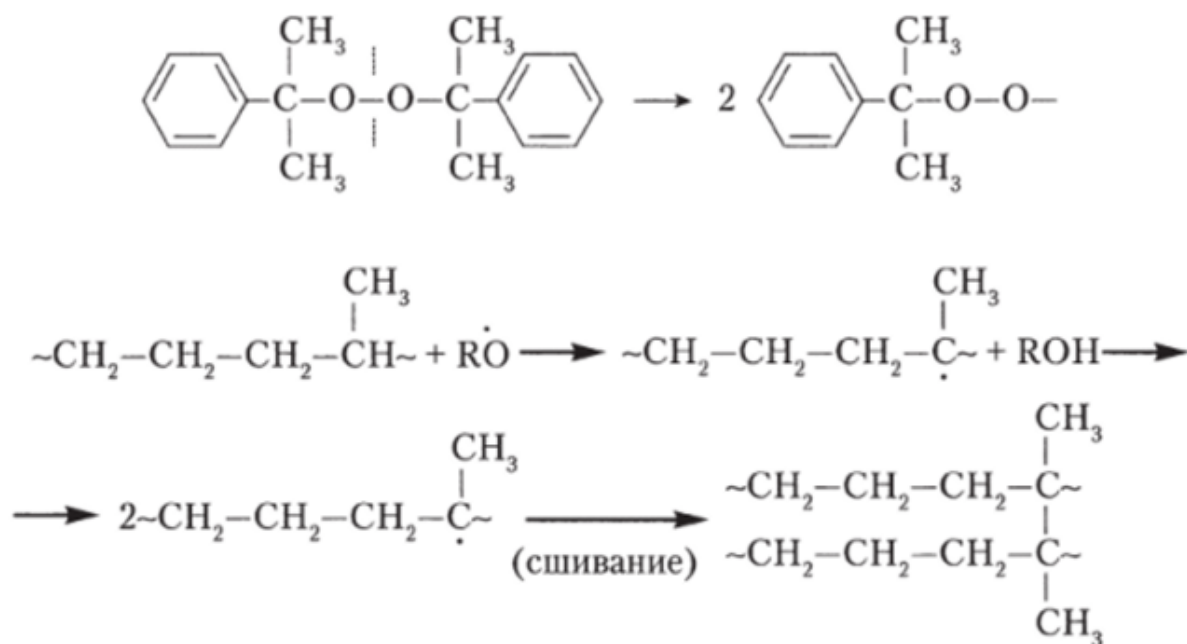
Гідроксихіноліни і їх похідні знаходять широке використання: солі лужних кислот, свинцю або цинку 2,4-дигідроксихіноліну — в якості термостабілізатора ПВХ; гідроксихіноліни, а також гідроксисполуки гомологів хіноліну — хінальдіну(2-метилхінолін) або лепідину(4-метилхінолін), наприклад 8-гідроксихінолін, 8-гідроксихінальдін або 2-гадроксилепідин, — являються термостабілізаторамиполівінілацеталей, особливо полівінілбутираля; хелатні сполуки нікелю 8-гідроксихіноліну, які містять в молекулі крім атому нікелю, зв'язаного координаційним зв'язком з хіноліновим кільцем, одну молекулу 4,4-ізопропіліденбіс(фенілгліцидного ефіру), три молекули піридину або дві молекули алкіламіну, використовуються як світлостабілізатори стереорегулярних поліолефінів; крім того гідроксихіноліни є термостабілізаторамиполіакіленоксидів, наприклад поліетиленоксида.



Стабілізація натурального і синтетичного каучуків — дуже важлива область використання похідних хіноліну. В каучукових композиціях часто використовують наступні антиоксиданти, які на жаль, забарвлюють полімер при дії світла в коричневий колір: полімери 2,2,4-триметил-1,2-дигідрохіноліну і 6-етокси-2,2,4-триметил-1,2-дигідрохіноліну. Останній ефективний як антиозонант, також при тривалому старінні полімерів. Гідрований полімер 2,2,4-триметил-1,2-дигідрохіноліну не забарвлений. При стабілізації каучуків використовуються і інші похідні хіноліну(більшою частиною 1,2-дигідрохіноліну).

Похідні хіноліну представляють інтерес і в якості стабілізаторів поліолефінів. Найбільш ефективним в цьому відношенні є 6-етокси-2,2,4-

триметил-1,2-дигідрокінолін, поряд з іншими 6-алкоксизаміщеними при світлостабілізації та атмосферному старінні поліолефінів, особливо поліетилену. Термічна стабільність поліетилену при атмосферному старінні збільшується при додаванні полімерів 2,2,4-триметил-1,2-дигідрокіноліну і послідовним зшиванням полімеру при термічній обробці з додаванням зшиваючого агента, наприклад перекис дикумілу, та в присутності сажі. Полімери 2,2,4-триметил-1,2-дигідрокіноліну перевершують по своїй ефективності аміні антиоксиданти при стабілізації поліетилену.

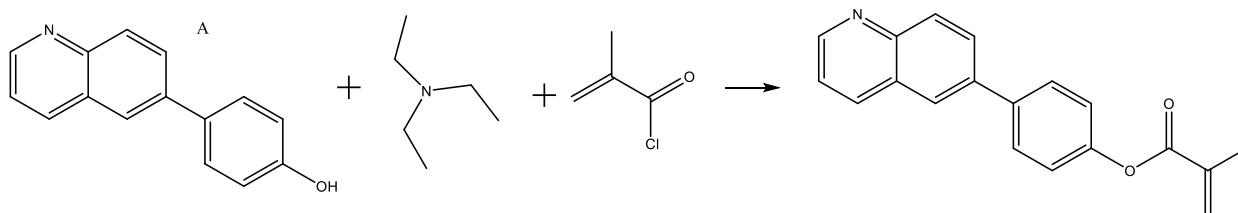


## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 2.1 Методика синтезу 4-хінолін-6-феніл-(2Z)-2-метакрилату

В круглодонній колбі, об'ємом 100 мл, до 60 мл дихлорметану добавляли 0,3 гр 4-хінолін-6-іл-фенолу та 2 еквіваленти триетиламіну. При перемішуванні та охолодженні (льодяна баня) порційно вносили 1,5 еквіваленту хлорангідриду метакрилової кислоти. Реакційну суміш вигріли до кімнатної температури, і залишили при перемішуванні на 10 годин. Після цього вміст колби упарили при пониженому тиску і промили водою 3 рази по 40 мл. Продукт, що утворився, перекристалізували із водно-спиртової суміші. Отримали речовину 4-хінолін-6-феніл-(2Z)-2-метакрилат. Вихід 70%. Спектр ПМР в додатку 1.

(Схема 1).



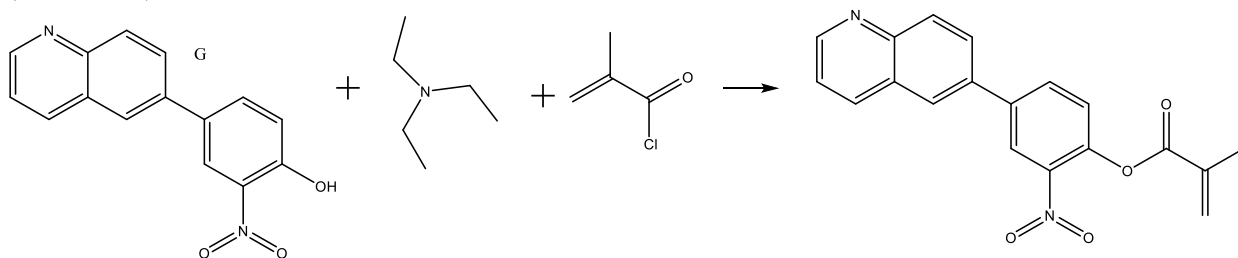
### 2.2 Методика синтезу 3-хінолін-6-феніл-(2Z)-2-метакрилату

В круглодонній колбі, об'ємом 100 мл, до 60 мл дихлорметану добавляли 0,3 гр 3-хінолін-6-іл-фенолу та 2 еквіваленти триетиламіну. При перемішуванні та охолодженні (льодяна баня) порційно вносили 1,5 еквіваленту хлорангідриду метакрилової кислоти. Реакційну суміш вигріли до кімнатної температури, і залишили при перемішуванні на 10 годин. Після цього вміст колби упарили при пониженому тиску і промили водою 3 рази по 40 мл. Продукт, що утворився, перекристалізували із водно-спиртової суміші. Отримали речовину 3-хінолін-6-феніл-(2Z)-2-метакрилат. Вихід 74%. Спектр ПМР в додатку 2.



вносили 1,5 еквіваленту хлорангідриду метакрилової кислоти. Реакційну суміш вигріли до кімнатної температури, і залишили при перемішуванні на 10 годин. Після цього вміст колби упарили при пониженому тиску і промили водою 3 рази по 40 мл. Продукт, що утворився, перекристалізували із водно-спиртової суміші. Отримали речовину 2-нітро-4-хінолін-6-феніл-(2Z)-2-метакрилат. Вихід 82%. Спектр ПМР в додатку 4.

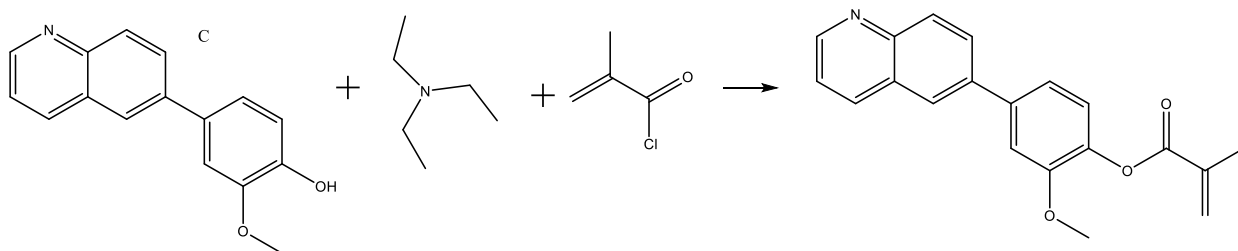
(Схема 4).



## 2.5 Методика синтезу 2-метокси-4-хінолін-6-феніл-(2Z)-2-метакрилату

В круглодонній колбі, об'ємом 100 мл, до 60 мл дихлорметану добавляли 0,3 гр 2-метокси-4-хінолін-6-іл-фенолу та 2 еквіваленти триетиламіну. При перемішуванні та охолодженні (льодяна баня) порційно вносили 1,5 еквіваленту хлорангідриду метакрилової кислоти. Реакційну суміш вигріли до кімнатної температури, і залишили при перемішуванні на 10 годин. Після цього вміст колби упарили при пониженому тиску і промили водою 3 рази по 40 мл. Продукт, що утворився, перекристалізували із водно-спиртової суміші. Отримали речовину 2-метокси-4-хінолін-6-феніл-(2Z)-2-метакрилат. Вихід 62%. Спектр ПМР в додатку 5.

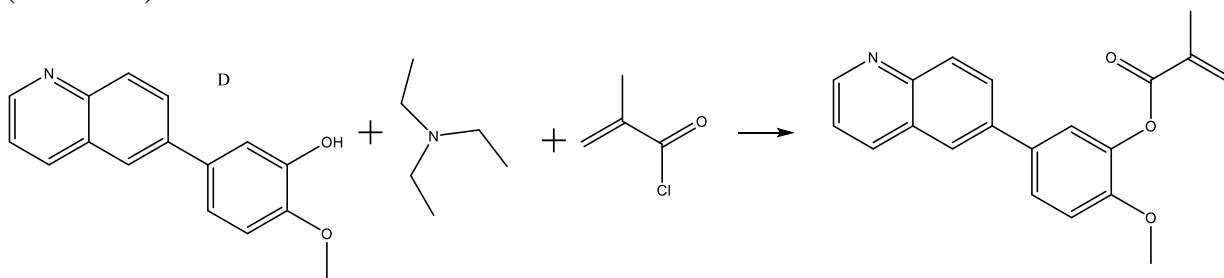
(Схема 5).



## 2.6 Методика синтезу 2-метокси-5-хінолін-6-феніл-(2Z)-2-метакрилату

В круглодонній колбі, об'ємом 100 мл, до 60 мл дихлорметану добавляли 0,3 гр 2-метокси-5-хінолін-6-іл-фенолу та 2 еквіваленти триетиламіну. При перемішуванні та охолодженні (льодяна баня) порційно вносили 1,5 еквіваленту хлорангідриду метакрилової кислоти. Реакційну суміш вигріли до кімнатної температури, і залишили при перемішуванні на 10 годин. Після цього вміст колби упарили при пониженому тиску і промили водою 3 рази по 40 мл. Продукт, що утворився, перекристалізували із водно-спиртової суміші. Отримали речовину 2-метокси-5-хінолін-6-феніл-(2Z)-2-метакрилат. Вихід 64%. Спектр ПМР в додатку 6.

(Схема 6).

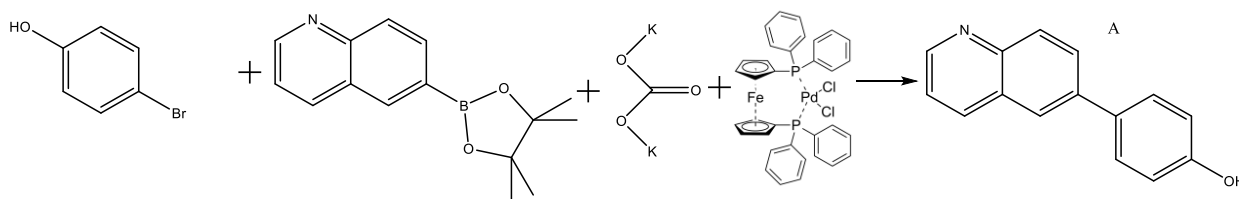


### 3. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЇ ЧАСТИНИ

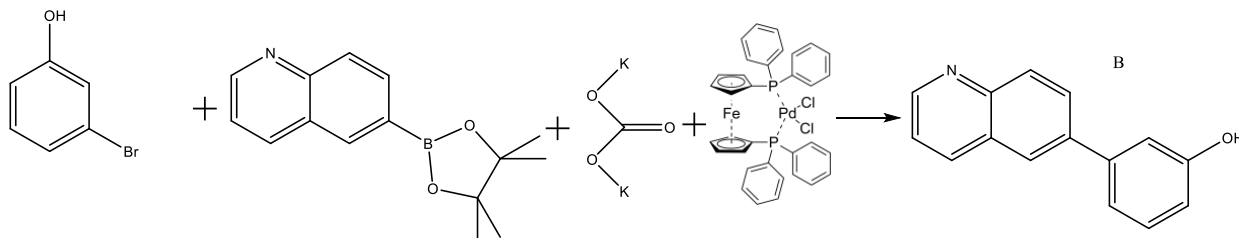
#### 3.1 Синтез хінолін-фенолів с замісниками в 2 та 3 положеннях

В круглодонній колбі Шленка з магнітним перемішуванням, під аргоном об'ємом 100 мл, до 50 мл діоксану та 5 мл води додавали 2гр вихідної сполуки, 1,1 еквівалент 6-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан-2-іл)хінолін, 2,1 еквіваленту поташу, 0,03 еквіваленту каталізатора [1,1'-Біс(дифенілфосфіно) фероцен] дихлорпаладій (II). Суміш гріли ніч на масляній бані 85 °С. Опісля реакційну суміш фільтрували, та упарювали при пониженому тиску і кристалізували в МТБЕ. Далі речовину перекристалізували з суміші гексан і МТБЕ. Виходи становили 30-35%.

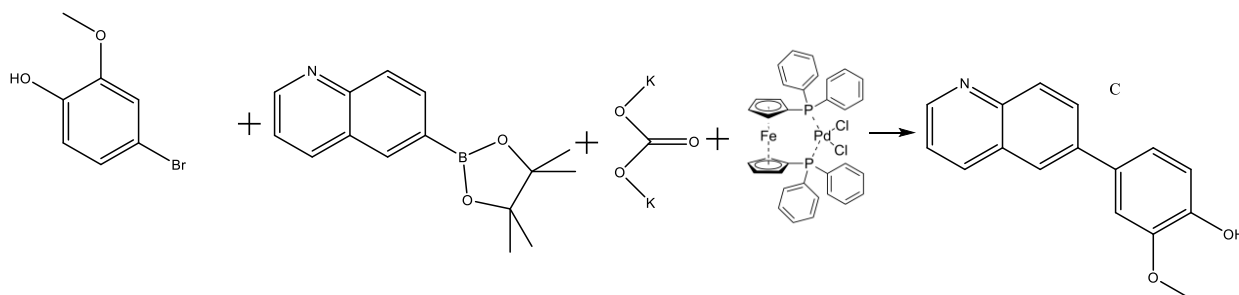
(Схема 7).



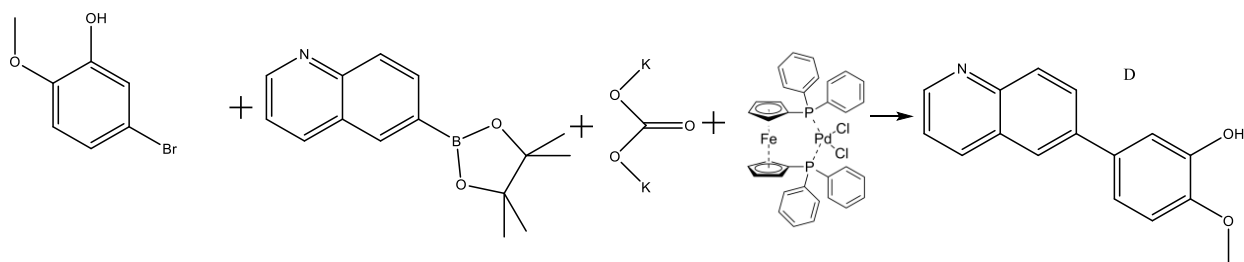
(Схема 8).



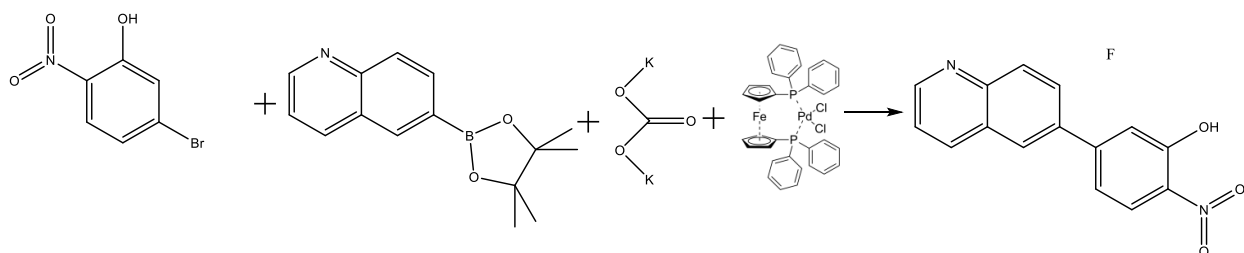
(Схема 9).



(Схема 10)

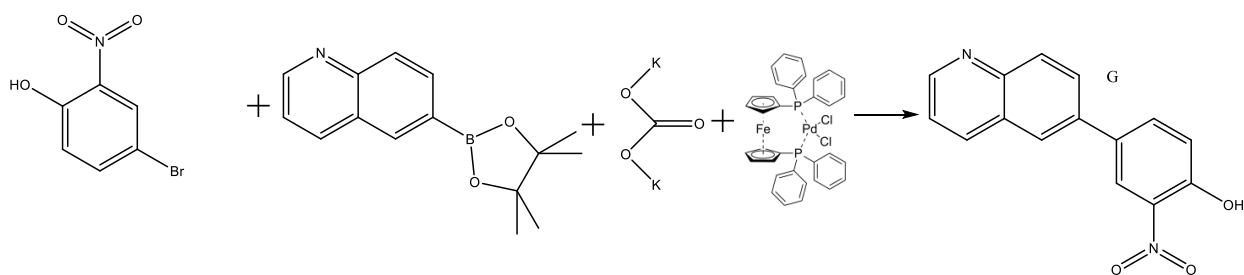


(Схема 11).



(Схема 12

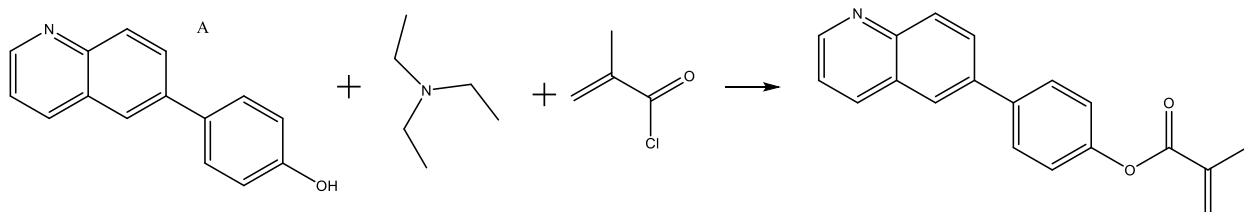
).



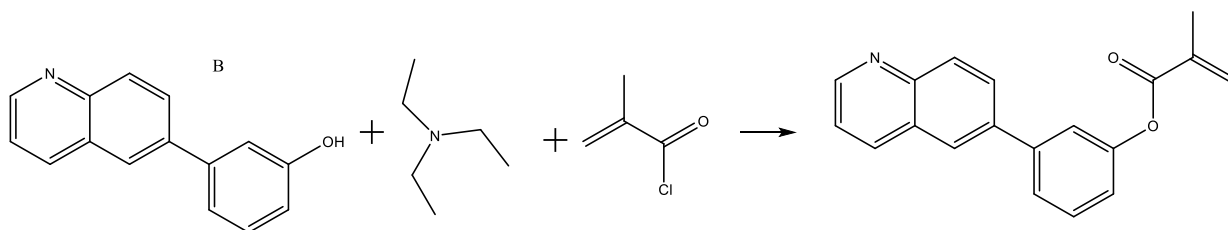
### 3.2 Синтез мономерів

До 1 грсполук- А, В, С, D, F, G, розчинених в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , додаємо 2 еквівалентутриетиламіну та прикапуємо 1,5 еквіваленту хлорангідриду Розчин перемішуємо при охолодженні. Після цього вміст колби упарюємо при пониженому тиску і промиваємо водою 3 рази по 40 мл. Сушимо. Перекристалізуємо зі спирту. Вихід 60-80%.

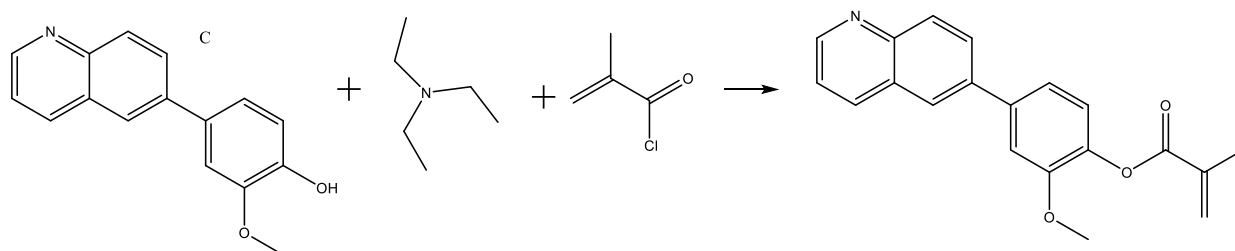
(Схема 1).



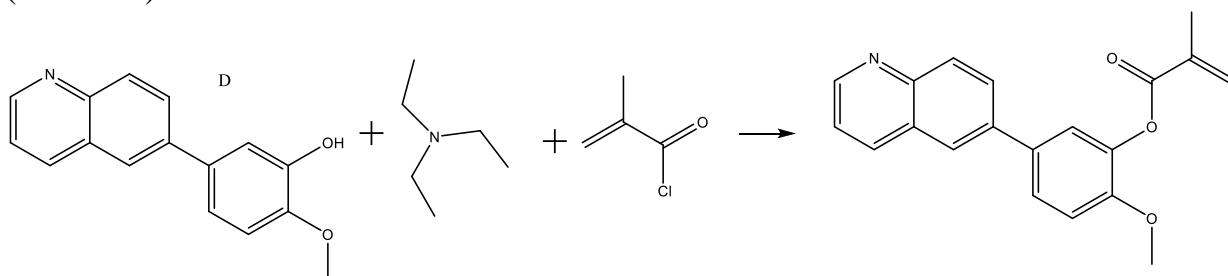
(Схема 2).



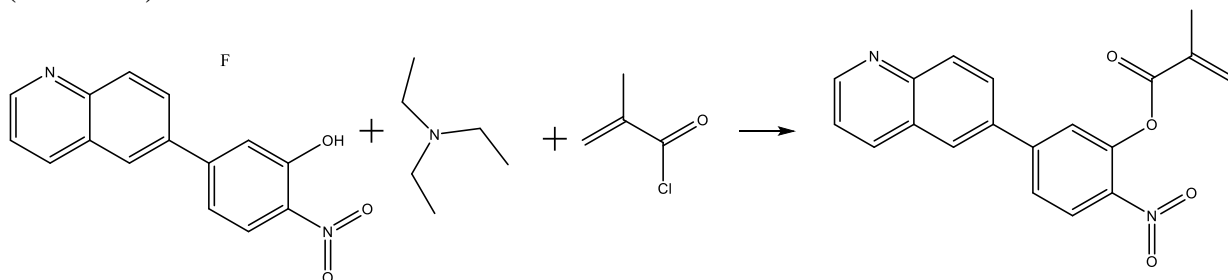
(Схема 5).



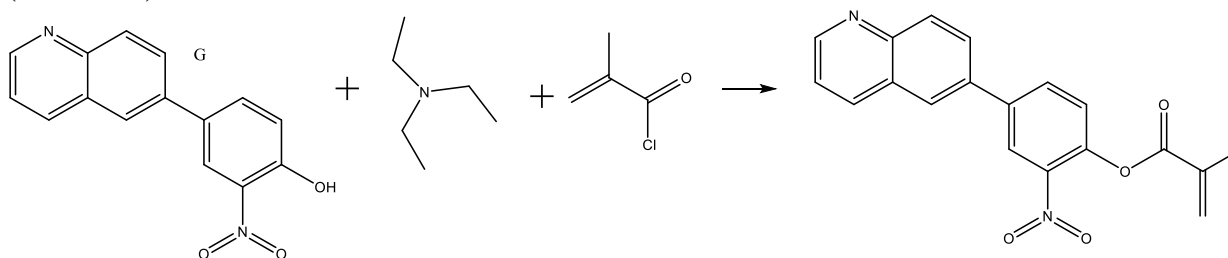
(Схема 6).



(Схема 3).



(Схема 4).



## ВИСНОВКИ

1. Вперше синтезовано 6 нових метакрилових мономерів на основі хінолін-феніл метакрилатів:

4-хінолін-6-феніл-(2Z)-2-метакрилат;

3-хінолін-6-феніл-(2Z)-2-метакрилат;

2-нітро-5-хінолін-6-феніл-(2Z)-2-метакрилат;

2-нітро-4-хінолін-6-феніл-(2Z)-2-метакрилат;

2-метокси-4-хінолін-6-феніл-(2Z)-2-метакрилат;

2-метокси-5-хінолін-6-феніл-(2Z)-2-метакрилат.

2. Синтезовано два кополімери:

стирол-2-нітро-5-хінолін-6-феніл-(2Z)-2-метакрилат;

стирол-2-нітро-4-хінолін-6-феніл-(2Z)-2-метакрилат,

для термостабілізації полістиролу.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Achamer. B. G., Reiney M. J., F. W. Reinhart, J. Res. Nat. Bur. Stand., 47, 116 (1951).
2. Грасси Н., Химия процессов деструкции полимеров, ИЛ, 1959.
3. Jellinek H. H. G., Degradation of Vinyl Polimers, New York, 1955.
4. Matheson L. A., Boyer R. F., Ind. Eng. Chem., 44, 867 (1952).
5. Schulken R. M., Newland G. C., Tamblyn J. W., Mod. Plast., 35, №12, 125 (1958).
6. Taylor J. R., Adams C. H., Mech. Eng., 76, 803 (1954).
7. Robin M., Mod. Plast. Encycl. Issue. 1965, 390.
8. Weickselj. A., Mod. Plast. Encycl. Issue, 1962, 458.
9. Кириллова Е. И. и др., Пластмассы, № 8, 3 (1962).
10. Mack G. P., *ibid.*, 1965, 382.
11. Милицкова Е. А., Пластмассы, 5, 63 (1963).
12. Bolland J. L., Gee G., Trans. Faraday Soc., 42, 236 (1946).
13. Tobolsky A. V., Discuss. Faraday Soc., 2, 384 (1947).
14. Madorsky S. L., Thermal Degradation of Organic Polymers, New York — London — Sydney, 1964.
15. Kuhu W., Ber., 63, 1503 (1930).
16. Simha R., Wall L. A., J. Polymer Sci., 6, 39 (1951).
17. Simha R., Wall L. A., Blatz P.J. *ibid.*, 5, 615 (1950).
18. Simha R., Nat. Bur. Stand., Circ. 525, 39 (1953).
19. Shnyder J. A. a. oth., Mod. Plast., 33, № 10, 252 (1956).
20. В.П. Савельянов. Общая химическая технология полимеров. М., ИКЦ «Академкнига», 2007. - 336 с.
21. Ю.П. Гетьманчук, М.М. Братичак. Хімія та технологія полімерів. Л., «Бескид Біт», 2006.-495 с.
22. Ян Я. Піліховський, Анджей А. Пушинський. Технологія пластичних мас. - Київ: ІСДО, 1995. - 312 с.

23. О.В.Суберляк, П.І.Баштанник. Технологія виробництва виробів із композитів і пластмас. К.- ІСДО, 1995. – 164 с.

24. О.В. Суберляк, П.І. Баштанник. Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів. Львів. Вид „Растр-7”, 2007.- 376 с.