

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**



**Хімічний факультет**

**Кафедра хімії високомолекулярних сполук**

**Кваліфікаційна робота**

**Мартинес-Гарсія Антона Антоніовича**

**СИНТЕЗ НОВИХ МЕТАКРИЛОВИХ МОНОМЕРІВ НА  
ОСНОВІ АУРОНІВ ДЛЯ ТЕРМОСТАБІЛІЗАЦІЇ  
ПОЛІСТИРОЛУ**

на здобуття освітнього ступеня «магістр»

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»

галузь знань 10 «Природничі науки»

Наукові керівники:  
професор, д.х.н. Колендо О.Ю.  
к.х.н., доц. Юхименко Н.М.

Допустити до захисту:  
завідувач кафедри, д.х.н., професор  
“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2020 р.

І.О Савченко

**Київ – 2020**

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b>	<b>3</b>
1.1 Стабілізація полістиролу	5
1.2 Стабілізація полімерів імідовмісними сполуками	7
1.3 Кардові полі-1,3,4,-оксадіазоли	12
<b>2. ДЕСТРУКЦІЯ ПОЛІМЕРІВ</b>	<b>13</b>
2.1 Термодеструкція	13
2.2 Термоокислювальна деструкція	14
<b>3. ДЕСТРУКЦІЯ ПОЛІСТИРОЛУ</b>	<b>17</b>
<b>4. СТАБІЛІЗАЦІЯ ПОЛІМЕРІВ</b>	<b>20</b>
<b>5. ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА</b>	<b>23</b>
5.1 Реагенти та речовини, що використовуються в роботі та методи їх очистки	23
5.2 Синтез ауронів	25
5.3 Синтез мономерів	25
5.4 Методика синтезу ПС і його модифікованих зразків	25
<b>6. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНОЇ ЧАСТИНИ</b>	<b>26</b>
6.1 Кополімеризація ауронів із стиролом	30
6.2 Методи термічного аналізу	32
<b>ВИСНОВКИ</b>	<b>35</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ</b>	<b>37</b>
<b>ДОДАТОК</b>	<b>40</b>

## ВСТУП

Постійне розширення областей використання полімерних матеріалів, підвищення вимог до їх експлуатаційних характеристик, економічності та екологічної нешкідливості ставить завдання підвищення їх стійкості до дії зовнішніх факторів: високих температур, кисню, світла, озону, радіації та ін. Питання про термостабільність полімерів та пошуки шляхів її підвищення існують завжди, тому що виникають на кожній стадії існування полімерних матеріалів - при їх виробництві та зберіганні, при переробці у вироби та подальшому використанні.

Термостабілізація полістиролу, який завдяки комплексу унікальних властивостей відноситься до багатотонажних полімерів і широко застосовується в багатьох галузях промисловості, в будівництві, в сільському господарстві, в медицині, в космічних дослідженнях та інших, як матеріал для лиття, конструкцій, дизайну, електроніки, медичного обладнання та пакування, є в теперішній час актуальною проблемою.

На кафедрі хімії високомолекулярних сполук було досліджено стабілізуючий вплив деяких додатків на основі амінопохідних, при їх ковалентному введенні, на деструкцію вінілових полімерів та кополімерів на їх основі.

Детально було вивчено стабілізуючу дію імідофеніл(мет)акрилатів щодо полістиролу і показано, що ефективність їх термостабілізуючої дії визначається природою імідного циклу і практично не залежить ні від його положення в бензеновому кільці, ні від природи ацильного залишку (акрилат, метакрилат). Виявили, що найефективнішими стабілізаторами полістиролу є ацильовані оксифенілмалеїмід та оксифенілсукцинімідні похідні, що є продуктами конденсації за Дільсом-Альдером багатотоннажних промислових ангідридів.

Також, похідні цих сполук мають перспективи у області лікування ракових клітин. Зокрема ряд сполук проходив випробування у якості засобу для лікування злоякісних клітин печінки. Представлена робота присвячена

продовженню цього наукового напрямку досліджень для розробки ефективних стабілізаторів полістиролу.

Метою даної роботи є синтез модельних сполук нових ауронів для стабілізації полістиролу.

# 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

## 1.1 Стабілізація полістиролу

Полістирол загального призначення вважається відносно стійким полімером, але температура та інші зовнішні чинники в атмосфері повітря призводять до його старіння і руйнування.

Для термостабілізації ПС в промисловості найчастіше застосовують наступні антиоксиданти: N-ізопропіл-N'-феніл-п-фенілендіамін; N,N'-дифеніл-п-фенілендіамін; високомолекулярний заміщений фенол; 2,4,6-три-трет-бутил-фенол; 2,6-ди-трет-бутил-4-октадецил-пропіонілфенол; 2,2'-метилен-біс-(4-метил-6- $\alpha$ -метилциклогексилфенол); диметил-біс-(п-феніламіно-фенокси)-силан; три-(феніламід)фосфористої кислоти; три-(п-нонілфеніл)фосфіт [11-13]. Хороші результати були одержані при механічному змішуванні ПС з невеликими кількостями 2,4-динітрофенілгідразину (14,15), N,N'-ди- $\beta$ -нафтил-п-фенілендіаміну [16,17], дибензоату та дисаліцилату резорцину [18,19]. Ефективним виявився стабілізатор ПС на основі 7a,14c-дигідронафто[2,1-b]нафто[2',1':4,5]фуоро[3,2-d]фурану механічно змішаний з полімером, що працює при підвищених температурах [20]. Покращеною термостабільністю, зниженою проникністю і вогнебезпечністю та покращеними механічними властивостями характеризується нанокомпозит полістирол-монтморилоніт модифікований N,N-диметил-н-гексадецил-(4-вінілбензил)амоній хлоридом [21].

Дослідження деструкції ПС в присутності сульфату амонію [22] показало, що останній прискорює деструкцію полімеру в атмосфері азоту але уповільнює термоокиснювальну деструкцію ПС на повітрі.

Для покращення термостабільності ПС також застосовують методи хімічної модифікації. Підвищення стійкості ПС до дії теплового навантаження можна збільшити завдяки зшивкам з дивінілбензолом [23]. Взагалі, необхідна термостабільність досягається зміною щільності зшивок. Також, для підвищення термостабільності ПС, як метод хімічної модифікації, застосовують реакцію Фріделя-Крафтса [24]. Для цього готують кополімери

стиролу з 10 % спиртовмісних мономерів таких, як 4-вінілбензиловий спирт, 4-(2-гідрокси-етил)стирол та 4-(3-гідроксипропіл)стирол. В таких кополімерах у присутності каталізаторів - фосфорної кислоти та її естерів – відбуваються процеси зшивки при температурі 250°C, в результаті яких, власне, і підвищується термостабільність зразків. Цікавим є отримання термостабільного ПС шляхом сумісної полімеризації з біциклічними олефінами [25].

Для підвищення стабільності ПС від впливу зовнішніх факторів в промисловості використовують стабілізатори комбінованої дії: алкілований бісфенол; 2,2'-метилен-біс-(4-метил-6-трет-бутилфенол); 4,4'-бутиліден-біс-(3-метил-6-трет-бутилфенол); октадециловий естер 4-окси-3,5-ди-трет-бутил-фенілпропіонової кислоти; естер 4-окси-3,5-ди-трет-бутил-фенілпропіонової кислоти та пентаеритриту; дилаурат дибутилолова (стабілізатор кольору); дималеат дибутилолова (стабілізатор кольору); 2-н-октилтіо-4,6-біс-(4'-окси-3',5'-ди-трет-бутилфенокси)-1,3,5-триазин; діізодецил-фенілфосфіт, ди-(п-нонілфеніл)фенілфосфіт, триізодецилфосфіт, тріс-(н-додецил)-фосфіт; нікелева сіль моноетилового естеру 4-окси-3,5-ди-трет-бутил-бензилфосфонової кислоти; ізоборнілметилфенол [17-19].

Як фотостабілізатори ПС відомі: 2,4-диоксибензофенон; 2-окси-4-метокси-бензофенон; 2-окси-4-октоксибензофенон; 2-окси-4-алкокси(C<sub>7</sub>H<sub>15</sub> - C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>) бензофенон; 2-окси-4-метокси-2'-карбоксібенофенон; 2,2'-диокси-4-октилокси-бензофенон; 2-окси-4-(2-етилгексил)-оксибензофенон; 2-окси-4-додецилокси-бензофенон; 2-окси-4-(2'-окси-3'-арилоксипропокси)-бензофенон; 2-окси-4-[2'-окси-3'-(метиларилокси)-пропокси]-бензофенон; 2-окси-4-(2-окси-2-акрил-окси)пропоксибензофенон (для прозорого полістиролу); 1,3-біс-(3'-окси-4'-бензоїлфенокси)-пропанол-2 (незабарвлюючий); феніловий естер саліцилової кислоти; 4-трет-бутилфеніловий естер саліцилової кислоти (пластифікатор); метиловий естер а-ціано-(3-метил-п-метоксикоричної кислоти; 2-(2'-окси-5'-метилфеніл)

бензотріазол [17-19].

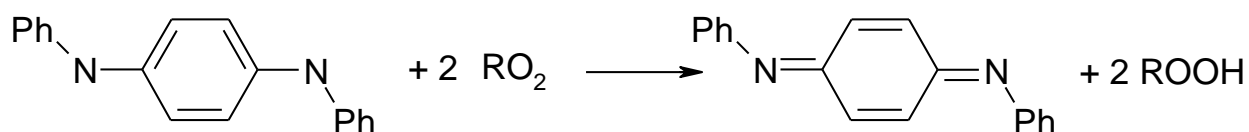
З метою стабілізації ударостійкого ПС застосовують суміші 2,4-біс(н-октилтіо)-6-(4-гідрокси-3,5-ди-трет-бутил-аніліно)-1,3,5-триазину з триетилен- гліколь біс-(3-метил-5-трет-бутил-4-гідроксифеніл)пропіонатом та з октадецил-3,5-ди-трет-бутил-4-гідрокси-гідроцинаматом [22] у відповідних пропорціях.

Як озонатор полістиролу використовують дибутилдитіокарбамат [17-19].

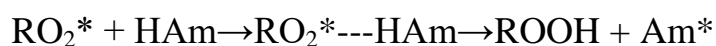
## 1.2 Стабілізація полімерів імідовмісними сполуками

**Похідні амінів.** Інгібування амінами[28-34] що мають рухливий атом гідрогену в аміно-групі, проходить через стадію його відриву гідропероксидним радикалом з утворенням радикалу з молекули інгібітору та гідропероксиду [35-37].

Розглянемо на прикладі N,N'-дифеніл-п-фенілендіаміну:



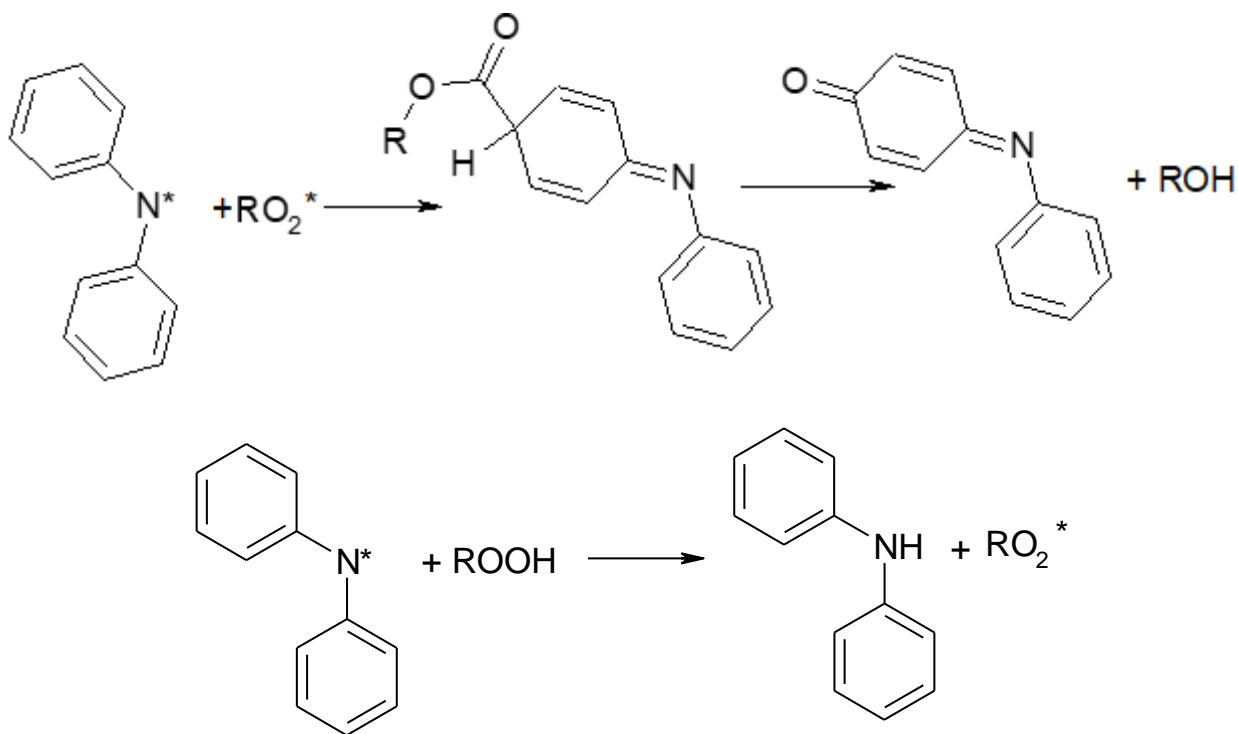
Реакція пероксидного радикалу з N-H зв'язком проходить через стадію утворення водневого зв'язку:



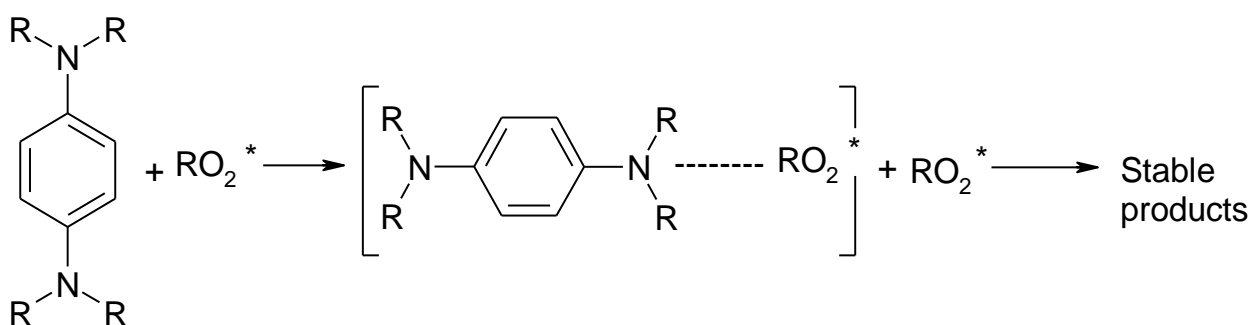
Ароматичні аміни також окиснюються гідропероксидами (1) та киснем (2):



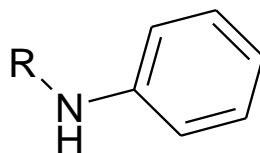
Амінільні радикали відносно активні та вступають в різні реакції: реакції рекомбінації з утворенням N-N зв'язку; перетворюються в сполуки хінонімінної будови [39]; реагують з пероксильними радикалами (3) та з гідропероксидами (4):



Між тим аміни, в яких рухливий атом гідрогену відсутній, тобто заміщений алкільним або арильним радикалами, також володіють інгібуючими властивостями, наприклад, N,N,N',N'-тетраметил-п-фенілендіамін - сильний інгібітор. Припускається, що механізм дії таких сполук зводиться до утворення комплексу між молекулою аміну та радикалом  $RO_2^*$  при взаємодії якого з іншим радикалом  $RO_2^*$  утворюються стабільні продукти:

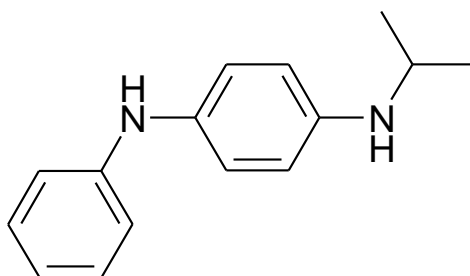


За аналогічним механізмом інгібують і арилгідазини без рухливих атомів гідрогену. Проте сполуки, що стабілізують за таким механізмом, менш ефективні при високих температурах, внаслідок малої стійкості комплексів. Для стабілізації полімерів переважно використовуються похідні анілінів:



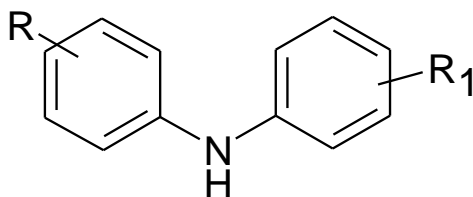
де R - алкіли ( $C_3 - C_{10}$ ), циклоалкіли, арили, арилалкіли, серед яких виділяють дві основні групи: похідні пара-фенілендіаміну та похідні дифеніламіну.

**Похідні пара-фенілендіаміну.** Із похідних п-фенілендіаміну [40] найбільш ефективними вважаються N,N'-диалкілпохідні, в яких алкіл- має розгалужену будову [41], наприклад:



Відомими є також N-циклогексил-N'-феніл-п-фенілендіамін; N,N'-дифеніл-п-фенілендіамін; N,N'-ди-(3-нафтіл-п-фенілендіамін та N,N'-диалкіл-п- фенілендіаміни, які використовуються як стабілізатори синтетичних каучуків [42].

**Похідні дифеніламіну:**



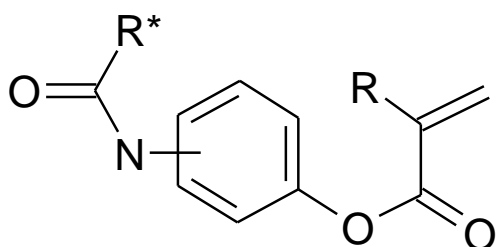
де R – алкіл-, арилалкіл-, арил-; R<sub>1</sub> – H або R.

Наприклад: N-феніл-β-нафтіламін, N-феніл-α-нафтіламін та 4-гідроксифеніл-(3-нафтіламін використовують як стабілізатори синтетичних каучуків бутадієнових, бутадієн-стирольних, бутадієн-нітрільних, хлоропренових, ізопренових; як термостабілізатори ПЕ, ПІ та поліформальдегіду.

Особливе місце займають нітрозопохідні анілінів – нітрузоалкілфенілендіаміни [43,44], та нітрузодифеніламіни [45], наприклад:

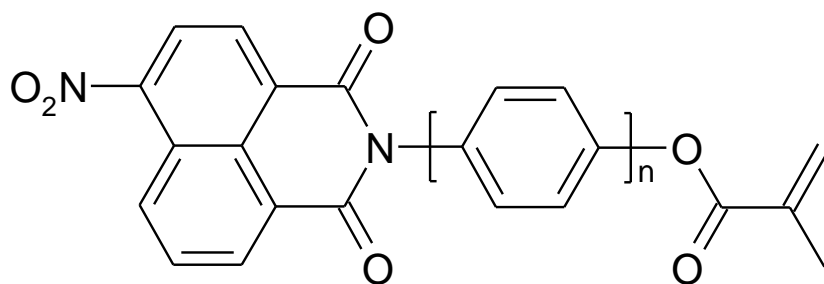
N- нітрозодифеніламін та п-нітрозодифеніламін, які використовуються як уповільнювачі вулканізації та структурування гумових сумішей на основі каучуків загального призначення та покращують їх технологію переробки (в присутності сульфенамідних каталізаторів), а також виступають інгібіторами радикальної полімеризації латексів і стабілізаторами дієнових кополімерів.

На кафедрі хімії високомолекулярних сполук було досліджено стабілізуючий вплив деяких додатків на основі амінопохідних, при їх ковалентному введенні, на деструкцію вінілових полімерів та їх кополімерів. Термостабілізуючу дію щодо вище вказаних полімерів було досліджено для амінофенілпохідних, моноацильованих амінофенілпохідних, які можна представити загальною формулою:

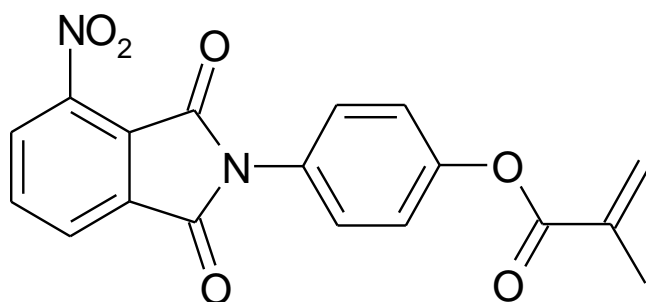


де R – H, CH<sub>3</sub>; R\* – CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> або арил- (46)

деяких диацильованих аміноарилпохідних [47-50], серед них імідо(ди)фенілметакрилати:

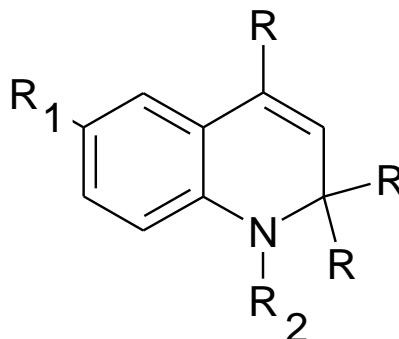


n = 1, 2



**Гетероциклічні нітрогеновмісні сполуки:** До них відносять похідні дигідрохіноліну, бензотріазолу та бензімідазолу. Також в літературі описані ще і похідні індолів, які використовують як антиоксиданти [58].

**Похідні дигідрохіноліну:**



де R – алкіл; R<sub>1</sub> – H, алкіл-, алкокси-, диалкіламін; R<sub>2</sub> – H-, арил-, алкіл-

Алкілпохідні дигідрохіноліну одні з перших відомих[46] стабілізаторів полімерів. Наприклад: 2,2,4-триметил-1,2-дигідрохінолін, 2,2,4-триметил-6-етокси-1,2-дигідрохінолін, які є ефективними стабілізаторами різних синтетичних каучуків і широко застосовуються для захисту гум на основі натурального та синтетичних каучуків від озонowego старіння та розтріскування при багатократних деформаціях.

**Інші ациклічні нітрогеновмісні сполуки.** Для стабілізації ПЕ, ПП, ПС та ПВХ використовують аміді різних карбонових кислот, проте деякі аміді застосовуються для стабілізації інших полімерів, так амід адипінової кислоти є стабілізатором силіконових каучуків<sup>54</sup>; аміді алкілгліколевих кислот виступають фото- та термостабілізаторами акрилонітрилу<sup>55</sup>; для стабілізації поліацеталей методом блокування кінцевих груп використовують сукцинімід<sup>56</sup> та ін. аміді; високомолекулярні аміді кислот використовують для термостабілізації поліацеталей, поліоксиметиленів та кополімерів формальдегіду, кополімерів триоксану. Для стабілізації ПВХ використовують також N-арилфталіміди та N-арилмалеїміди.

### 1.3 Кардові полі-1,3,4,-оксадіазоли

Синтез кардових полі-1,3,4,-оксадіазолів проводять поліконденсацією дигідрозидів дикарбонових кислот і 4,4'-дифенілфтальдідикарбонової кислоти. Ці полімери розчиняються в деяких органічних розчинниках [8]. Гомополімер на основі 4,4'-дифенілфтальдідикарбонової кислоти розчинний в N,N'-диметилацетамід, N-метилралідоні, тетрахлоретані, метиленхлориді. Проте, кополімери на основі 4,4'-дифенілфтальдідикарбонової кислоти розчинний в інших ароматичних дикарбонових кислотах (наприклад, ізофталевої, терефталевої) розчинність набагато гірша. Гарними розчинниками для них тільки трикрезол і суміш тетрахлоретана з фенолом, що ускладнює переробку цих полімерів з розчинів.

Синтез кардових полі-1,3,4,-оксадіазолів на основі 4,4'-дифенілфтальдідикарбонової кислоти в поліфосфорній кислоті має свої недоліки, наприклад, в результаті побічної реакції по лактонному циклу утворюються нерозчинні полімери тривимірної структури.

Існує інший спосіб отримання полі-1,3,4,-оксадіазолів шляхом поліконденсації солей гідрозину або дигідрозидів карбонових кислот і 3,3'-біс-(4-карбоксіфеніл)-N-феніл-2-фталімідину в поліфосфорній кислоті. Наявність N-феніл-2-фталімідинового групування у вихідних мономерів забезпечує хорошу розчинність в органічних розчинниках не тільки гомополімеру, але і різних змішаних полімерів 3,3'-біс(4-карбоксіфеніл)-N-фталімідину з ізофталевою, терефталевою та іншими дикарбоновими кислотами і виключає протікання небажаних побічних реакцій в процесі синтезу цих полімерів.

При синтезі полімерів із гідрозинсульфату утворюються полімерні адукти з сірчаною кислотою, які мають високу термо- та теплостійкістю, мають гарну розчинність в тетрагідрофурані, метилетилкетоні, діоксані, циклогексанолі, бензиловому спирті, що полегшує переробку.

## **2. ДЕСТРУКЦІЯ ПОЛІМЕРІВ**

Деструкція полімерів, руйнування макромолекул при дії тепла, кисню, вологості, світла, проникаючої радіації, механічних напруг, біологічних факторів (наприклад, при дії мікроорганізмів) та ін. Відповідно до фактору впливу розрізняють наступні види деструкції: термічна, термоокислювальна, фотохімічна, гідролітична, радіаційна та ін. Зазвичай одночасно протікає кілька видів деструкційних процесів.

В результаті руйнування зменшується молярна маса, змінюється будова, фізичні та хімічні властивості.

### **2.1 Термодеструкція**

Термодеструкція в інертній атмосфері або у вакуумі визначає граничну стабільність полімеру за відсутності інших факторів, що стимулюють деструкцію. Вона відповідає умовам, при яких хімічні зв'язки в полімері набувають достатньо енергії для того, щоб мимовільно розриватися зі значною швидкістю.

Термодеструкція рідко зустрічається в додатках, що вимагають тривалого терміну служби полімеру; в цих випадках домінують окислювальні реакції через контакт з повітрям. Однак вона грає важливу роль при визначенні можливості переробки і виробництві виробів. Термодеструкція може призводити до появи в полімері функціональних груп, які впливають на забарвлення і довготривалу стійкість до окислення. Крім того, вона є основою деяких технологій вторинної переробки полімерних відходів, які включають піроліз в інертній атмосфері для відновлення хімічних сполук або отримання енергії.

Чиста термодеструкція включає в себе реакції при високій температурі в твердому тілі або дуже в'язкої рідини, і вона завжди контролюється дифузією за винятком дуже тонких плівок. Оскільки первинні продукти реакції захоплюються полімером при високій температурі, зазвичай мають місце вторинні реакції, і продукти піролізу (та їх розподіл) можуть дуже сильно відрізнитися в залежності від умов протікання реакції.

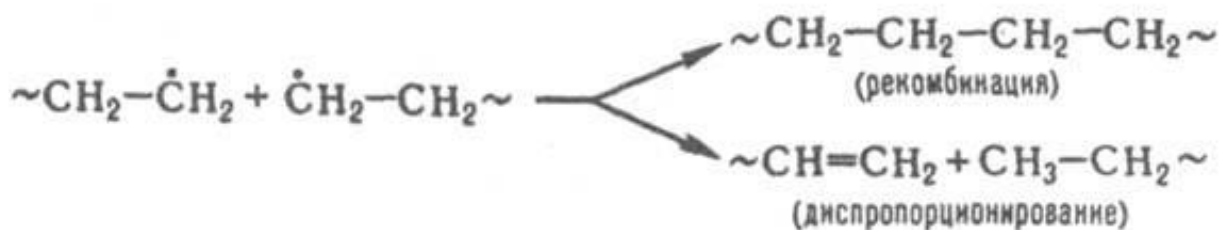
Процес в більшості випадків протікає по радикально-ланцюговому механізму. Основні стадії можна розглядати на прикладі поліетилену. ініціювання здійснюється в результаті термічного розкладання макромолекул з утворенням макрорадикалів:



Розвиток ланцюгу включає ізомеризацію радикалів (1), відщеплення молекул мономера (2) або вищих олефінів (3), передача ланцюга на сусідні макромолекули і розрив макромолекул (4):



Обрив ланцюгу відбувається при взаємодії 2-х радикалів:



## 2.2 Термоокислювальна деструкція

Хоча чиста термодеструкція є істотним обмежувачем для переробки полімерів і їх використання при високих температурах, вона мало впливає на практику застосування полімерних виробів при кімнатній температурі, особливо коли полімер контактує з повітрям. Майже для всіх полімерів довготривала стабільність визначається окисленням.

Окислення - це реакція полімеру з киснем при температурах, коли термодеструкція надзвичайно мала. Дослідження простих вуглеводнів показали, що полімери при звичайних температурах їх використання помітно

не окислюються, і це призвело до скоростиглого і поширеного переконання, що при нормальних умовах полімери НЕ деструктують. Насправді окислення є великою технологічною проблемою, і лише незначна кількість полімерів можуть перероблятися і використовуватися без стабілізації. Причина полягає в домішках і структурних дефектах в полімерах, особливо тих, що піддавались переробці.

Окислення - це реакція між твердим, можливо, частково кристалічним полімером і газом. Головна відмінність від термодеструкції полягає в тому, що ці реакції протікають повільно, протягом тижнів або років; при цьому вихід летючих продуктів може бути майже непомітним. Для окислення необхідна дифузія кисню в полімер.

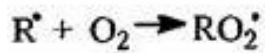
Умови, при яких окислення має місце, можуть бути абсолютно різними, але існують два найважливіших випадки. Перший з них - це виготовлення виробів, при якому полімер знаходиться в вигляді розплаву, концентрація кисню дуже мала, реакції можуть протікати швидко, існує сильна зсувові напруга. Другий випадок - це повсякденна експлуатація виробів, коли полімер знаходиться в твердому стані, реакції йдуть дуже повільно, має місце насичення киснем і можливий вплив УФ-світла, атмосфери і т. П.

Окислення може призводити до втрати механічних властивостей, і полімерний матеріал часто стає крихким при досить низьких рівнях окислення. Це також відбивається на зовнішньому вигляді виробу з нього; загальним явищем стають знебарвлення, утворення тріщин, втрата блиску і пожовтіння.

Наше розуміння основ хімії окислення побудовано на класичних роботах Болланда і Гі по окисленню натурального каучуку і модельних олефінових вуглеводнів. Ці дослідження показали, що окислення включає цикл ланцюгових реакцій:



Инициирование



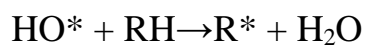
Продолжение цепей



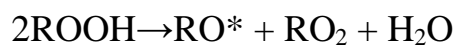
Обрыв цепи

Гідропероксида термічно нестабільні з наявності слабкої зв'язку O-O. Найпростіше розкладання полягає в мономолекулярному розриві зв'язку O-O з утворенням двох радикалів:  $ROOH \rightarrow RO^{\cdot} + OH^{\cdot}$

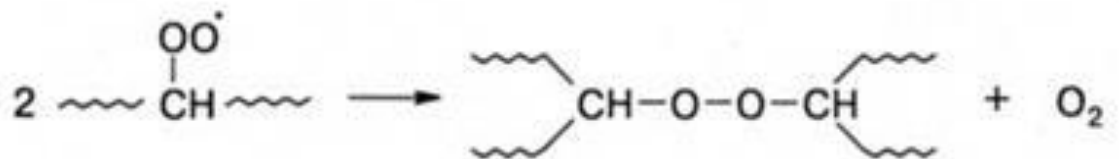
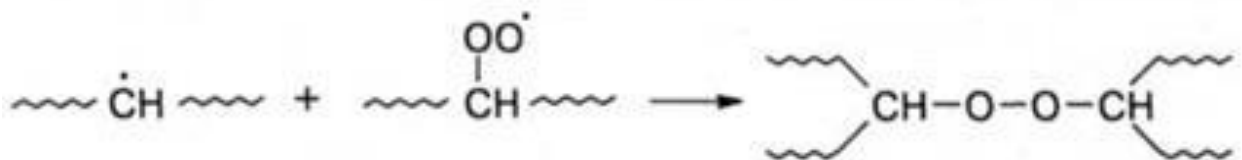
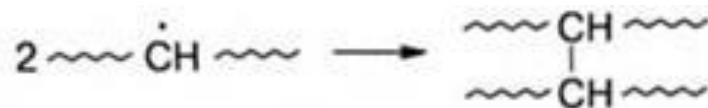
$OH^{\cdot}$  - швидко відокремлюють H від полімеру з утворенням води:



$RO^{\cdot}$  - може прореагувати таким же чином і дати KOH. В полімерах це теж призводить до розриву ланцюга, як ми побачимо нижче.



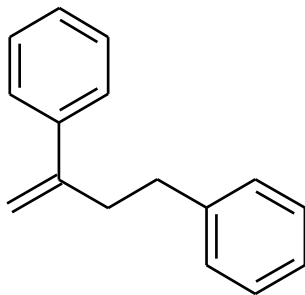
Обрыв:



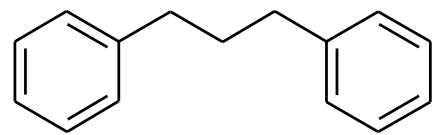
### 3.ДЕСТРУКЦІЯ ПОЛІСТИРОЛУ

Області застосування полістиролу широко відомі [23]: це матеріал для лиття, конструкцій, дизайну, електроніки, медичного обладнання та пакування. Проте застосування полістиролу і його кополімерів в промисловості потребує підвищення їх стійкості до дії теплового поля. Тому на сьогодні перед наукою постала проблема створення стабілізованих полімерних систем на основі полістиролу [24-26] (в основному для використання в електроніці [27]).

Найперші систематичні дослідження термічної деструкції полістиролу і природи продуктів його деструкції були проведені Штаудінгером і співробітниками [28,29] в кінці двадцятих та на початку тридцятих років. Встановили, що полістирол при нагріванні розкладається до мономеру (~62%), димеру (~19%) і тримеру (~12%), довели ланцюгову будову і припустили, що мономерні ланки в макромолекулі зв'язані одна з одною по типу "голова до хвоста", на що вказує утворення невеликої кількості 2,4-дифеніл-1-бутену (1) і 1,3-дифенілпропану (2), в яких залишки мономеру приєднані за цим же типом.



1

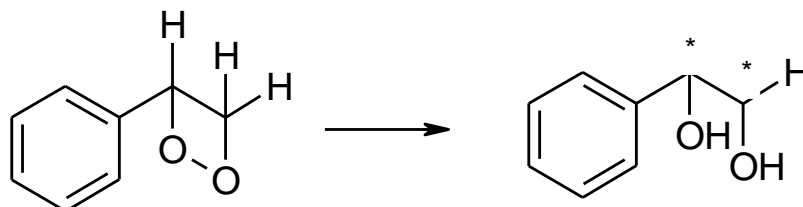


2

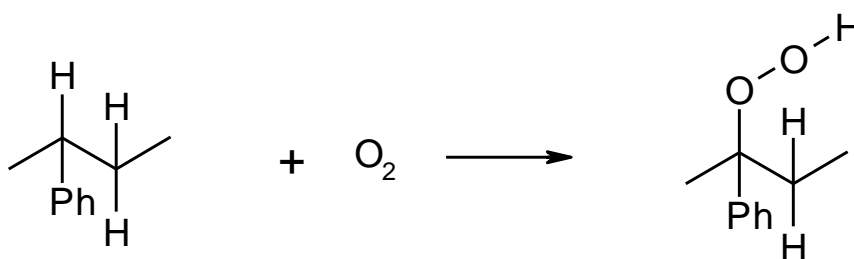
Було відкрито, що полістирол, отриманий в умовах, які повністю виключають наявність кисню, термічно більш стабільний, ніж полістирол, отриманий в присутності кисню.

Далі Еллінек при вивченні термічної деструкції– піролізу полістиролу [30,31] припустив, що деструкція проходить в першу чергу за рахунок розриву слабких зв'язків ланцюга, які утворились під час процесу полімеризації в присутності кисню, оскільки кисень може виступати в ролі

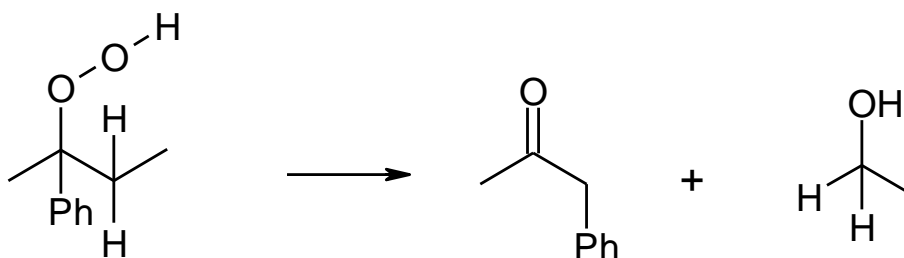
каталізатора при полімеризації стиролу, то реакція термічного ініціювання може бути пов'язана з присутністю в мономері невеликої кількості перекису, який утворюється приєднанням кисню до мономерної молекули стиролу і в процесі утворює бірадикал:



Він засновує свою теорію розриву ланцюгів на даних, отриманих Фармером та Сандралінгемом [32], які показали, що окиснення олефінових вуглеводів протікає через утворення гідроперекисних груп у  $\alpha$ -метиленового зв'язку; згідно цієї теорії Еллінек припустив, що окиснення стиролу протікає за такою реакцією:



з послідуочим розривом зв'язків ланцюга або розкладом гідроперекисних груп без розриву основних ланцюгів (тобто з утворенням кето- і гідроксильних груп):



Швидкість термічної деструкції стиролу вивчав за допомогою методу, що заснований на визначенні втрати маси зразка.

Грассі і Керр [33,34] теж займалися дослідженням термічної деструкції і припустили такий її механізм: в результаті розриву макромолекули утворюються ланцюги з двома типами кінцевих груп,

стабільними і нестабільними (нестабільні деполімеризуються до невеликих молекул). Швидкості деструкції вивчали за допомогою методу, що заснований на вимірюванні тиску.

Аналогічні дослідження щодо впливу температури на молекулярну вагу були проведені Мадорським [35] і Штраусом; дослідження дали гарні результати, які добре узгоджувались з роботами інших вчених.

Продукти термічної деполімеризації полістиролу при температурі 350-400°C складаються з чотирьох фракцій. Найбільш летка фракція, газоподібна при звичайних температурах, складається в основному з оксидів вуглецю, яка утворюється, в результаті розкладу окиснених структур, що містяться в стиролі або при реакції полістиролу з киснем, що розчинний в вихідному мономері. Найменш летка фракція складається з великих уламків макромолекул полістиролу з молекулярною масою  $\sim 3000$ , довжина яких поступово зменшується під час реакції. Дві проміжні фракції є більш цікавими: перша – проміжна фракція, летка при кімнатній температурі, складається з мономеру (92-96%), утворення якого відбувається в тому випадку, коли розрив ланцюга не супроводжується переносом атому водню, і на кінцях уламків ланцюга залишаються вільні радикали – ланцюговий розпад до мономерів (механізм термічної деструкції: 1. розщеплення без переносу атома водню), толуолу (4-8%) та слідів етилбензолу і метилстиролу; друга – летка при температурі реакції і нелетка при кімнатній температурі, складається з невеликих уламків макромолекул полістиролу з молекулярною масою  $\sim 264$ .

Пізніше дослідження Уолта [45] та Земані [46,47], що відрізняються лише конструкцією приладу, в якому проводили піроліз (в атмосфері азоту при температурі 320°C), дають такі результати: вихід мономеру складає  $\sim 40\%$  і  $\sim 42\%$  відповідно.

Бунстра і Ван Амеронген здійснювали піроліз полістиролу при 675°C і тиску 15 мм.рт.ст. і отримали мономер з виходом  $\sim 50\%$ .

Леман і Брауер зробили хроматографічний аналіз продуктів деструкції

полістиролу, що протікає при температурах 425-1125°C: вихід мономеру склав 64,3%.

На повітрі термоокиснювальна деструкція полістиролу починається вже при 180°C.

Взагалі, стирол відносять до, більш менш, термостійких полімерів, тому детальніше вивчається його фотодеструкція (під дією УФ променів).

#### **4. СТАБІЛІЗАЦІЯ ПОЛІМЕРІВ**

Під стабілізацією полімерів розуміють використання хімічних і фізичних методів, які знижують швидкість деструкції полімерів та полімерних виробів. Фізичні методи стабілізації зазвичай пов'язують зі зміною швидкості транспорту (дифузії) реагуючих частинок. Хімічні методи стабілізації, як правило, пов'язані з добавками в полімер, під час синтезу, різних хімічних сполук, які здатні захоплювати активні частинки, в першу чергу уламки молекул – атоми, радикали, іони, що призводять до деструкції полімерів.

Деякі шляхи переробки та ряд областей застосування полімерів потребують підвищення їх стійкості до дії зовнішніх факторів, тобто використання стабілізаторів, які повинні задовольняти певні вимоги, стабілізатори не повинні:

- погіршувати фізико-механічні властивості полімеру;
- мігрувати до поверхні полімеру;
- випаровуватись;
- “випотівати” під час переробки та експлуатації полімеру.

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

Для гальмування процесів деструкції полімерів використовують стабілізатори, які за механізмом дії можна поділити на три класи:

а) інгібітори, що обривають ланцюг за реакцією з пероксидними радикалами (феноли, ароматичні аміни, гідроксиламіни);

б) інгібітори, що обривають ланцюг за реакцією з вуглеводневими радикалами (хінони, йод, нітрокислі радикали);

в) інгібітори, що руйнують гідроперекиси (сульфіди, дисульфідиди, етери фосфорної кислоти).

На практиці для хімічної стабілізації вінілових полімерів використовують невеликі кількості різних сполук, наприклад: при термічній та термоокиснювальній деструкції полімерів, процеси яких протікають по ланцюговому радикальному механізму, застосовуються сполуки, які є “пастками” для активних вільних радикалів, або різноманітні поліспряжені системи [48], що взаємодіють за механізмом рекомбінації – для гальмування термічної деструкції полімерів використовують оксиди металів, деякі металоорганічні сполуки; для уповільнення термоокислювальної деструкції полімерів використовують різні аміни та їх солі, аміноспирти, амідиди, іміни, оксидиди, вторинні спирти [49], гідрохіноліни, феноли і бісфеноли, арилфосфіти тощо; для захисту полімерів від дії ультрафіолетових променів допомагає введення сажі до полімерної системи (сажа в ультрафіолеті відбиває світло), введення речовин, що поглинають світло, адсорберів, наприклад: 2-гідроксibenзофенону, введення речовин, що здатні гасити збуджений стан, а енергію, яка виділяється розсіювати у вигляді тепла: аміни та їх солі, аміноспирти, похідні бензофенону, етери саліцилової кислоти; як антиради – інгібітори радіаційної деструкції – використовують деякі ароматичні сполуки: нафталін і антрацен (утворення комплексів з переносом заряду з радикалами), вторинні ароматичні аміни та похідні п-фенілендіаміну; захист від біодеструкції оснований на використанні покриттів та топографічної стабілізації – введенні добавок, що створюють на поверхні полімеру зону, з якою ферменти не взаємодіють.

Для підвищення світлостійкості матеріалу велике значення має ступінь очистки від залишкового мономеру. Додавання пігментів та

барвників також впливає позитивно. При дослідженнях шляхом ультрафіолетового опромінення зразків було встановлено: максимальна міцність на удар спостерігається для білих, чорних та зелених зразків; найбільше відносне видовження при розриві – для білих та чорних зразків.

## 5. ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 5.1 Реагенти та речовини, що використовуються в роботі та методи їх очистки

#### *Диметилформамід*

Для очистки розчинник кип'ятили із зворотнім холодильником (~8 годин) над гідридом кальцію (10 г/л) і потім відганяли на колонці довжиною 30 см у вакуумі водоструйного насосу. Характеристики продукту: прозора рідина.  $T_{\text{кип.}}=54-55^{\circ}\text{C}/20$  мм рт. ст.,  $\rho=1,4269$  г/см<sup>3</sup>.

#### *Дихлорметан*

Висушували кип'ятінням із зворотнім холодильником впродовж декількох годин над поташом і очищали перегонкою при нормальному тиску: Характеристики продукту: прозора легколетка рідина з характерним для галогенпохідних запахом.  $T_{\text{кип.}}=40^{\circ}\text{C}/760$  мм рт. ст.,  $\rho=1,4242$  г/см<sup>3</sup>.

#### *Бензол*

Для видалення води бензол кип'ятили з насадкою Діна-Старка впродовж 4 годин, потім видавлювали в нього натрієвий дріт і переганяли при нормальному тиску. Характеристики продукту: безбарвна рідина зі специфічним солодкуватим запахом.  $T_{\text{кип.}}=79-80^{\circ}\text{C}/760$  мм рт. ст.,  $\rho=1,5$  г/см<sup>3</sup>.

#### *Гексан*

Розчинник висушували кип'ятінням із зворотнім холодильником протягом декількох годин над натрієвим дротом і очищали перегонкою при нормальному тиску. Характеристики продукту: безбарвна рідина зі слабким запахом ( нагадує дихлоретан).  $T_{\text{кип.}}=67-68^{\circ}\text{C}/760$  мм рт. ст.,  $\rho=0,6548$  г/см<sup>3</sup>.

#### *Етилацетат*

Він зазвичай містить воду, спирт і оцтову кислоту. Для видалення цих домішок його промивали рівним об'ємом 5%-го карбонату натрію, сушили хлоридом кальцію і переганяли. При більш високих вимогах, до змісту води кілька разів (порціями) додавали фосфорний ангідрид, фільтрували і переганяли, захищали від вологи. Характеристики продукту: безбарвна

летюча рідина з різким запахом.  $T_{\text{кип.}}=77^{\circ}\text{C}$ ,  $\rho=0,902\text{ г/см}^3$ .

#### *Хлорангідрид метакрилової кислоти*

Отримували нагріванням метакрилової кислоти з надлишком хлористого бензоїлу при безперервному видаленні метакрилоїлхлорида зі сфери реакції. Характеристики продукту: безбарвна масляниста рідина з неприємним запахом,  $T_{\text{плавл.}}=15-16^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{кип.}}=160,5^{\circ}\text{C}$ ,  $\rho=1,0971\text{ г/см}^3$ .

#### *Азо-біс-ізобутиронітрил*

Розчиняли при нагріванні на водяній бані до  $40-60^{\circ}\text{C}$  в етиловому спирті до одержання насиченого розчину. Гарячий розчин фільтрували. Кристали, які випадали з розчину, відфільтрували і сушили в вакуумі при кімнатній температурі. Характеристики продукту: безбарвні кристали, які добре розчиняються у воді, погано в – ефірі, спирті.  $T_{\text{плавл.}}=103^{\circ}\text{C}$ .

#### *Стирол*

Для очистки від домішок альдегідів стирол промивали 2-3 рази 5% розчином  $\text{NaHSO}_3$ , для очистки від інгібіторів – 10% розчином  $\text{NaOH}$  (на 4 частини стиrolу застосовували 1 частину розчину лугу). Потім мономер промивали дистильованою водою до нейтральної реакції за фенолфталеїном. Промитий стирол сушили безводним сульфатом магнію. Висушений стирол переганяли в вакуумі при температурі  $60^{\circ}\text{C}$ . Під час перегонки колбу-приймач охолоджували льодяною водою. Характеристики продукту: безбарвна масляниста речовина з характерним запахом, яка практично не розчинна у воді, але добре – в органічних розчинниках.  $T_{\text{кип.}}=44,6^{\circ}\text{C}$ ,  $\rho=0,909\text{ г/см}^3$ .

*Реагенти, які використовувалися без додаткової очистки:*  
(виробник – Aldrich Chemical Company, Inc.)

*Метанол – 98% ,  $T_{\text{кип.}}=48^{\circ}\text{C}/760\text{ мм рт. ст.}$*

*ІПС – 98% ,  $T_{\text{кип.}}=73^{\circ}\text{C}/760\text{ мм рт. ст.}$*

## 5.2 Синтез ауронів

Загальна процедура: До розчину бензофуран-3 (2H) -он (1,0 ммоль) і бензальдегід (1,0 ммоль) у дихлорметані (6 мл) додавали оксид алюмінію (30,0 ммоль) при кімнатній температурі. Після перемішування протягом 6 годин реакційну суміш відфільтровували. Фільтрат концентрували у вакуумі, а залишок очищали флеш-хроматографією на силікагелі, отримуючи бажану сполуку. Вихід (88-92%).

## 5.3 Синтез мономерів

До 1 моля ауруну, розчинених в DMF, додаємо 1,5 моля DIPEA та прикапуємо 2,5 моля хлорангідриду метакрилової кислоти. Розчин інтенсивно перемішуємо протягом 3-5 годин при температурі 0-10°C. Фільтруємо осад, що випав. На фільтрі декілька разів промиваємо водою до нейтральної реакції. Висушуємо на повітрі. Продукт, що утворився, перекристалізуємо із водно-спиртової суміші. Вихід 62-78%.

## 5.4 Методика синтезу ПС і його модифікованих зразків

ПС та його модифіковані зразки одержували радикальною термоініційованою полімеризацією. Для цього в колбу (V=100 мл) з ефективним зворотнім холодильником поміщали 50 мл етилацетату і 3 мл (0,0262 моль) свіжоперегнаного стиролу. Далі до розчину додавали 1%, від загальної маси мономерів, ініціатор (азо-біс-ізобутиронітрилу – АІБН). У випадку модифікованих зразків, додавали 3% моль додатку (метакрилатів ауруну). Після повного розчинення компонентів вміст колби кип'ятили протягом 18 год. Реакційну суміш підупарювали до 25 мл загального об'єму, охолоджували до кімнатної температури і висаджували в 50 мл ізопропанолу. Полімерні зразки відфільтровували та очищали подвійним переосадженням з етилацетату в ізопропанол та висушували до постійної маси у вакуумі. Вихід в усіх випадках складав  $30 \pm 2\%$ .

## **6. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНОЇ ЧАСТИНИ**

Полістирол багатотонажний полімер, що широко застосовується в багатьох галузях промисловості: в будівництві, в сільському господарстві, в медицині, в космічних дослідженнях та інших, як матеріал для лиття, конструкцій, дизайну, електроніки, медичного обладнання та пакування. Високі діелектричні властивості полістиролу визначають його широке застосування в якості електроізоляційного матеріалу. Користуючись легкою розчинністю полістирола в дешевих органічних розчинниках (вуглеводнях), його успішно застосовують для виготовлення плівок. Термопластичність полістиролу дозволяє використовувати його, як пресовий матеріал, особливою перевагою якого є дуже невелика усадка при охолодженні.

Уламки і обрізки полістиролу можуть бути подрібнені і перероблені, що також є його перевагою. У деяких випадках (при виготовленні оптичних деталей) використовуються специфічні оптичні властивості цієї пластмаси - високий коефіцієнт світлозаломлення.

Найважливішою областю застосування полістиролу є промисловість засобів зв'язку та високочастотна електротехніка.

Важливою сферою застосування полістиролу є виробництво високочастотних міжміських кабелів зв'язку. Необхідно, щоб ізоляційний матеріал володів певним ступенем гнучкості й еластичності. Так як, звичайний полістирол такими властивостями не володіє, то застосування цього діелектрика для ізоляції кабелів зв'язку стало можливим тільки після того, як вдалося отримати його гнучкий різновид під назвою стірофлекс.

Один із основних недоліків - низька теплостійкість, яка суттєво обмежує область застосування полістиролу. Полістирол можна експлуатувати при температурі не вище 100°C.

На кафедрі хімії високомолекулярних сполук було досліджено стабілізуючу дію імідофеніл(мета)акрилатів, щодо полістиролу і показано, що ефективність їх термостабілізуючої дії визначається природою імідного циклу і практично не залежить ні від його положення в бензеновому кільці,

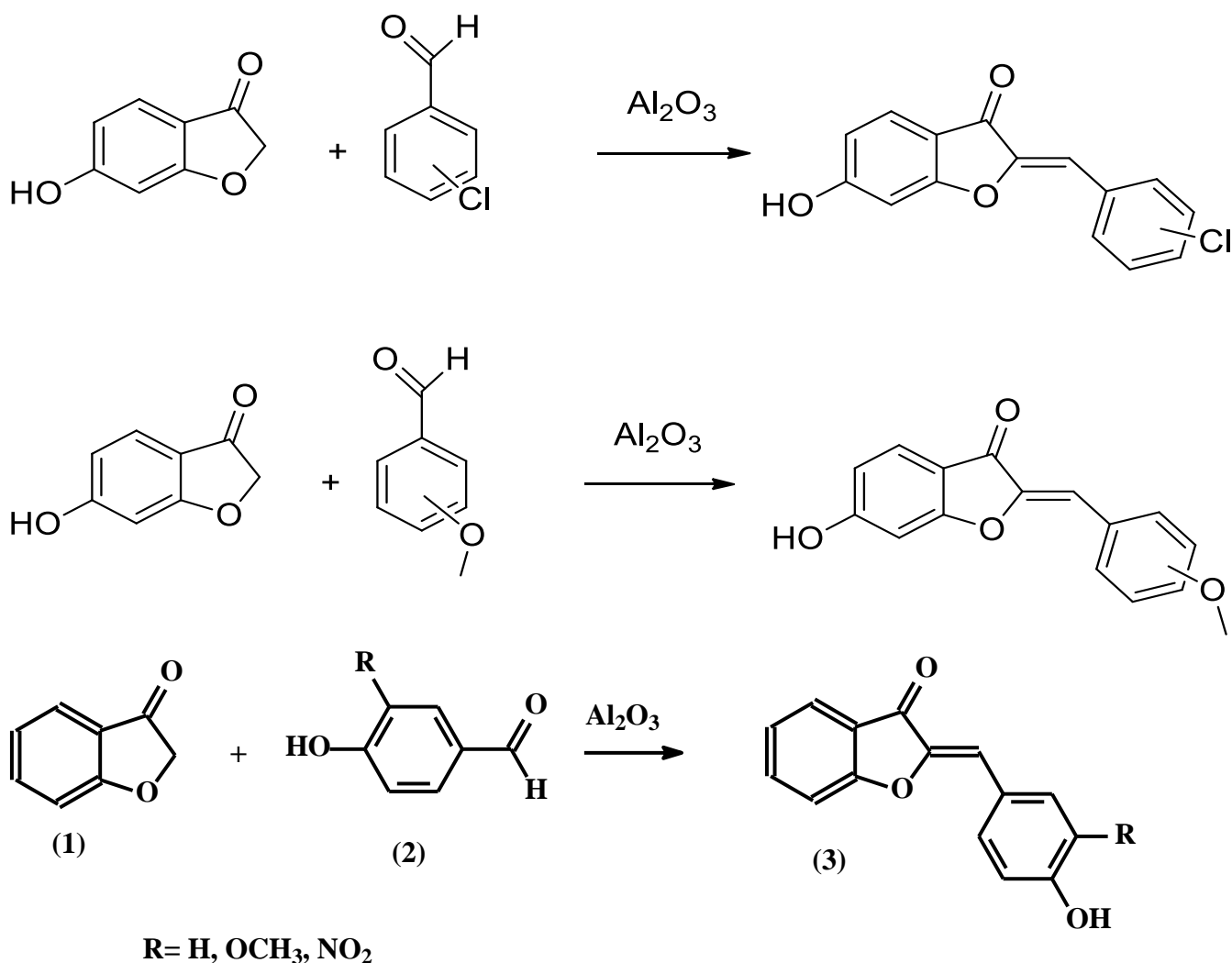
ні від природи ацильного залишку (акрилат, метакрилат).

Представлена робота присвячена продовженню цього наукового напрямку досліджень по пошуку ефективніших стабілізаторів полістиролу. Метою роботи є синтез нових метакрилових мономерів на основі ауронів.

Аурони було синтезовано реакцією конденсації бензофуран-3 (2H) - он та похідних бензальдегіду (Схема 1). Реакцію проводили в атмосфері аргону. Вихідні сполуки розчиняли в дихлорметані, з застосуванням  $Al_2O_3$ . З метою доведення будови синтезованих сполук було використано дані ПМР. ПМР-спектри знімали на спектрометр "Mercury - 400" у дейтерованих розчинниках, внутрішній стандарт – тетраметилсилан

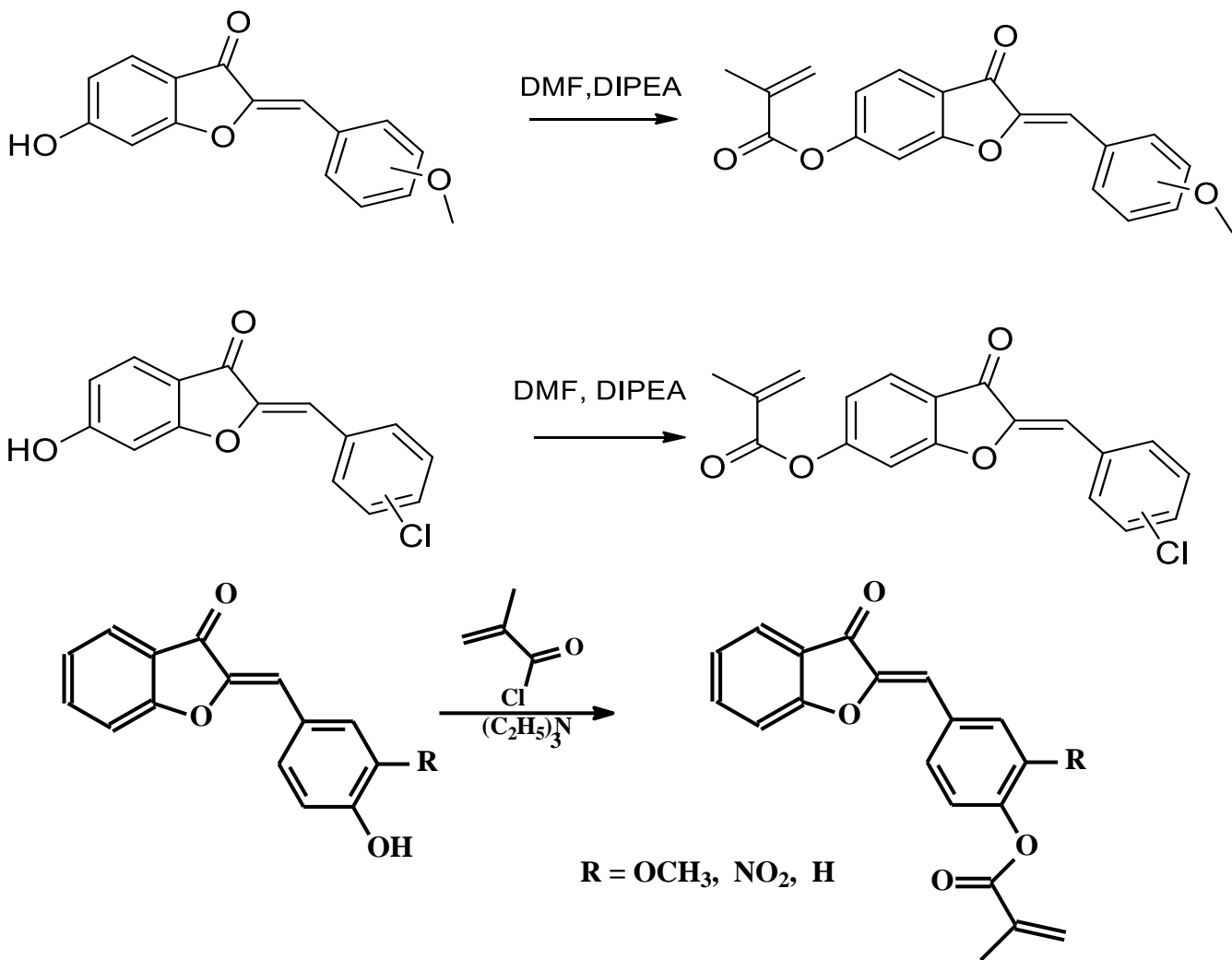
(Опис спектрів додаток 1)

Схема 1



Для синтезу мономерів проводили ацилювання ауронів хлорангідридом метакрилової кислоти. В DMF розчинили ауронів, охолодили, додали DIPEA та по краплі додавали хлорангідрид метакрилової кислоти та слідували за проходженням реакції за інтенсивністю виділенням газу. В процесі синтезу утворився новий продукт (Z) -2- (4-хлоробензиліден) -3-оксо-2,3-дигідробензофуран-6-іл метакрилат, (Z) -2- (3-хлоробензиліден) -3-оксо-2,3-дигідробензофуран-6-іл метакрилат, (Z) -2- (2-хлоробензиліден) -3-оксо-2,3-дигідробензофуран-6-іл метакрилат, (Z) -2- (4-метоксибензиліден) -3-оксо-2,3-дигідробензофуран-6-іл метакрилат, (Z) -2- (3-метоксибензиліден) -3-оксо-2,3-дигідробензофуран-6-іл метакрилат, (Z) -2- (2-метоксибензиліден) -3-оксо-2,3-дигідробензофуран-6-іл метакрилат, 3 - (Z) - (3-оксо-1-бензофуран-2 (3H) -іліден) метил феніл 2-метилакрилат, 4 - (Z) - (3-оксо-1-бензофуран-2 (3H) -іліден) метил феніл 2-метилакрилат, 2-нітро-4 - (Z) - (3-оксо-1-бензофуран-2 (3H) -іліден) метил феніл 2-метилакрилат, 2-нітро-4 - (Z) - (3-оксо-1-бензофуран-2 (3H) -іліден) метил феніл 2-метилакрилат що випав з реакційної суміші. Відфільтрували та промили осад водою до нейтральної реакції. Будову доведено за допомогою ПМР (Опис спектрів додаток 2 )

(Схема 2, додаток 3-8).

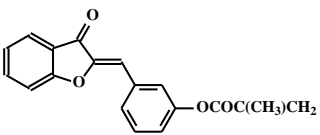
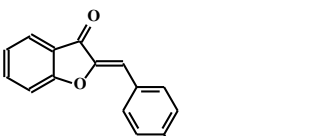
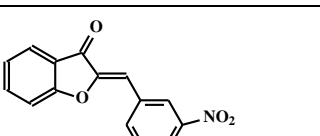
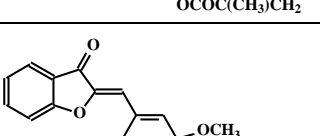
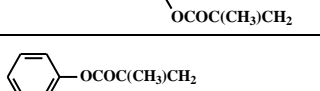


На спектрі добре видно характерні сигнали метильних та метиленових протонів метакрильних груп, що знаходяться відповідно при 2 ppm (с.) та 5,7-6,2 ppm.

Для визначення реакційної здатності синтезованих мономерів було проведено їх кополімеризацію із стиролом.

Таблиця 1.

Кінетичні параметри термічно ініційованої радикальної полімеризації мономерів In-IVb та фенілметакрилату (80 ° С, 10% розчин у ДМФ, 1% AIBN, аргон).

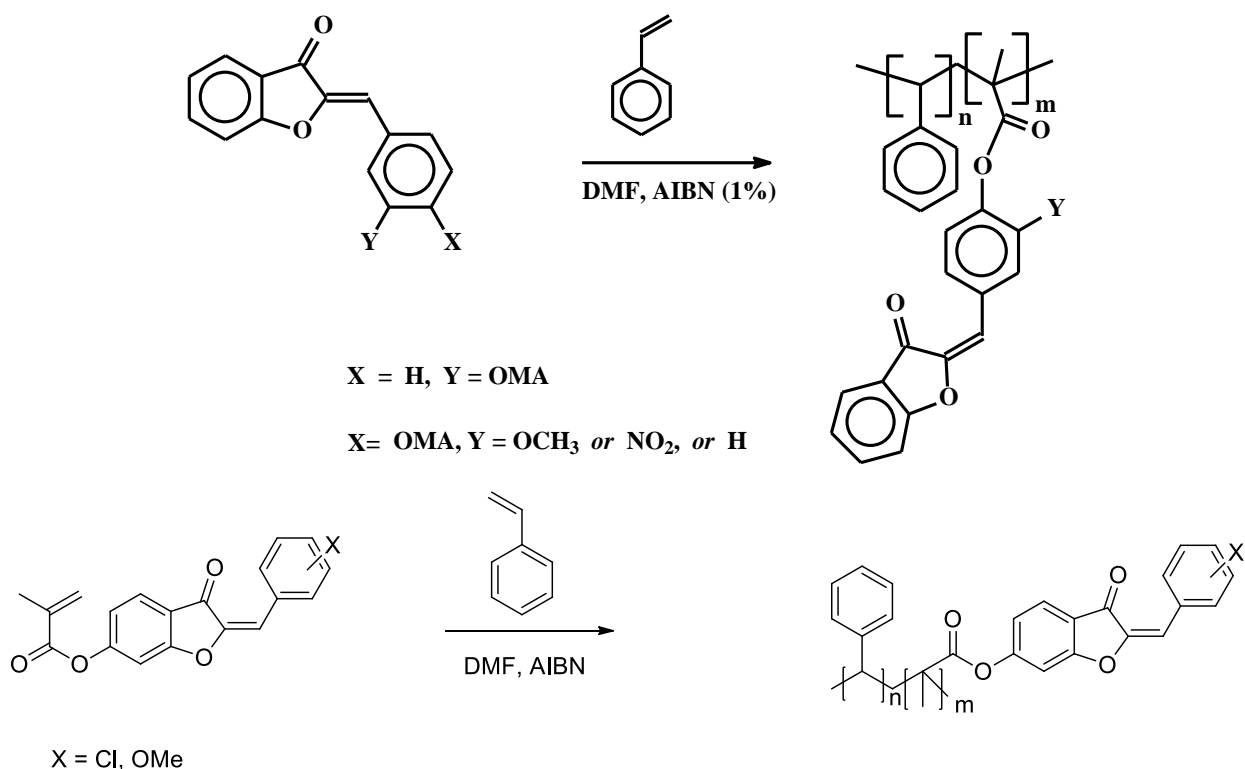
The code of the monomer	Monomer	Conversion, %, (225 min)	Mr	$V_{re} \times 10^4, s^{-1}$	$V_g \times 10^5, mol/l \times s^{-1}$	$K_{\Sigma} \times 10^4, mol/l \times s^{-1}$
Ib		63	306	3,49	1,14	4,17
IVb		61	306	3,12	1,02	3,73
IIb		48	351	0,6	0,17	0,72
IIIb		71	336	4,08	1,22	4,87
PhMA			162	0,61	0,37	1,1

### 6.1 Кополімеризація ауронів із стиролом

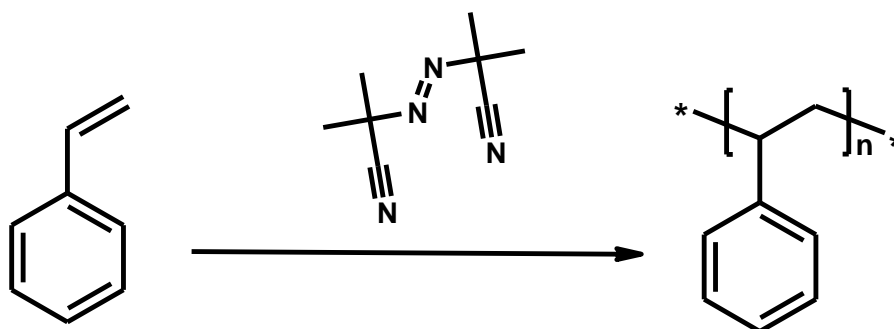
Синтез проводили вводячи 3 масові % мономерів по відношенню до маси стиролу і 1 мас % ініціатора при температурі кипіння етилацетату (78°C) протягом 18 годин, далі упарювали реакційну суміш та висаджували полімери в ізопропіловий спирт, відфільтрували (вихід ~80%) і переосаджували (етилацетат-ІПС). Механізм всіх реакцій однаковий - радикальна полімеризація відповідних базових мономерів (ініціатор – АІВН).

Склад кополімерів було розраховано за даними ПМР спектроскопії.

Схема 3



Кополімеризацію і гомополімеризацію проводили за наведеною вище методикою. Після перекристалізацій полімерів в ППС все ще були залишки мономерів, тому було вирішено перекристалізувати ще раз. Гомополімеризацію стиролу проводили паралельно до кополімеризації з тими ж умовами, для порівняння в майбутньому властивостей кополімера і полімера.



Полістирол (ПМР 6.85-7.2 м.ч. мультиплет (3H), 6.25-6.75 мультиплет (2H), 1.6-2.1 мультиплет (1H), 1.25-1.5 мультиплет (2H))

Як видно з спектрів, сигнал трьох метильних протонів мономера при 1,1 м.ч. (площа  $S_1$ ). Сигнали п'яти протонів бензольного кільця стиролу

накладаються на ароматичні сигнал ауронів при 6,9- 7,1 м.ч. (площа  $S_2$ ). Отже, віднявши від загальної площі  $S_2$  площу  $S_1$ , можна знайти площу, що відповідає п'яти протонам стиrolу, а отже розрахувати за спектром склад кополімерів при різних вихідних мольних співвідношеннях:

$$M_1:M_2=S_1/3:S_2/4$$

де  $S_1$  – площа сигналу при 1,1 м.ч.,  $S_2$  – площа сигналу при 6,9- 7,1 м.ч.

Встановили, що на кожні 8 ланок стиrolу припадає 1 ланка метакрильованого фенілтриазолу.

Синтезовані полімери віддали на диференційний термогравіметричний аналіз для визначення впливу продукту (Z) -2- (4-хлоробензиліден) -3-оксо-2,3-дигідробензофуран-6-іл метакрилат, (Z) -2- (3-хлоробензиліден) -3-оксо-2,3-дигідробензофуран-6-іл метакрилат, (Z) -2- (2-хлоробензиліден) -3-оксо-2,3-дигідробензофуран-6-іл метакрилат, (Z) -2- (4-метоксибензиліден) -3-оксо-2,3-дигідробензофуран-6-іл метакрилат, (Z) -2- (3-метоксибензиліден) -3-оксо-2,3-дигідробензофуран-6-іл метакрилат, (Z) -2- (2-метоксибензиліден) -3-оксо-2,3-дигідробензофуран-6-іл метакрилат, 3 - (Z) - (3-оксо-1-бензофуран-2 (3Н) -іліден) метил феніл 2-метилакрилат, 4 - (Z) - (3-оксо-1-бензофуран-2 (3Н) -іліден) метил феніл 2-метилакрилат, 2-нітро-4 - (Z) - (3-оксо-1-бензофуран-2 (3Н) -ліден) метил феніл 2-метилакрилат, 2-нітро-4 - (Z) - (3-оксо-1-бензофуран-2 (3Н) -іліден) метил феніл 2-метилакрилат. (додаток 9, 10).

## 6.2 Методи термічного аналізу

*Дослідження процесів деструкції полімерів за даними дериватографічних вимірів* дозволяє проводити одночасне вимірювання температури зразка полімеру, зміни його маси, швидкості зміни маси, зміни ентальпії. Спільний розгляд дериватографічних кривих – диференціального термічного аналізу (ДТА), термогравіметричної (ТГ) диференціальної термогравіметричної (ДТГ) і температурної (Т) дає можливість більш детально вивчати як хімічні, так і фізичні перетворення в зразку, що

аналізується, при нагріванні з заданою швидкістю підвищення температури і робити якісні і кількісні оцінки цих перетворень.

*Термогравіметричний аналіз (ТГА)* використовували при дослідженні процесів деструкції полімерів для одночасного контролю температури зразка, зміни його маси, швидкості зміни маси та зміни ентальпії.

Термогравіметричний аналіз проводили з використанням дериватографа Derivatograph Q-1500D system F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey в інтервалі температур від 20 до 700°C в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деструкції. Швидкість піднімання температури складала 10 град/хв. Вага зразків дорівнювала 50 мг. Температурні інтервали стадій розкладу оцінювали з диференційних кривих втрати ваги (ДТГ) враховуючи той факт, що площа піка кривої ДТГ пропорційна втраті маси на відповідній стадії (ТГ), а ступінь розділення стадій на кривих ДТГ істотно перевищує можливості інтегральних кривих втрати ваги (ТГ).

По даним можна сказати, що досліджуваний кополімер (стабілізований полістирол) більш стійкий до термоокислювальної деструкції за рахунок зниження інтенсивності стадії окислювальної деструкції в області температур від 300 до 400°C.

Назва зразку	T <sub>10%</sub> , °C	ΔT <sub>10%</sub> , °C	T <sub>20%</sub> , °C	ΔT <sub>20%</sub> , °C	T <sub>40%</sub> , °C	ΔT <sub>40%</sub> , °C	T <sub>макс</sub> , °C	ΔT <sub>макс</sub> , °C
ПС	290	0	307	0	339	0	334	0
ПС (STYRON)	284	-	295	-	311	-	308	-
Ст:о-ОСН <sub>3</sub>	274	16	353	46	371	32	404	70
Ст:m-ОСН <sub>3</sub>	336	46	348	41	370	31	406	72
Ст:p-ОСН <sub>3</sub>	319	29	324	17	360	21	410	76
Ст:о-Cl	317	27	343	36	366	27	519	185
Ст:m-Cl	306	16	338	31	366	27	413	79
Ст:p-Cl	313	23	335	28	362	23	499	165

Як видно з рисунку (додаток 11) та таблиці що наведена вище, зразки з додатками мономерів **m-ОСН<sub>3</sub>** починають деструктувати при

температурі на 46°C більшій, ніж не стабілізований полістирол, а зразки з додатками інших мономерів починають деструктувати з набагато меншою швидкістю, ніж не стабілізований полістирол.

В порівнянні з новими стирол хінолін вмісними легованими зразками, ковалентно введений в ПС додаток м-АМАФМА[7]., при введенні 3% моль не змінює характер термоокиснювальної деструкції ПС, але впливає на характеристичні температури процесу: різниця між значеннями  $T_{\text{поч.}}$  для ПС-м-АМАФМА і не модифікованого ПС складає 25°C

У роботі [7] також було досліджено, що введення таких додатків як п-МАФМА, м-НФТІФМА, п-ЕНДФМА, п-АНТРИФМА, помітно впливає на термостабільність ПС. Вони зсувають температуру початкової деструкції ПС в бік більш високих температур на 8°C. Ця група додатків проявляє уповільнюючу дію на швидкість деструкції ПС, ефективність якої зростає в ряду п-МАФМА < п-АНТРИФМА < м-НФТІФМА < п-ЕНДФМА.

Отже, стирилхінолінвмісні додатки показують кращу термостабілізуючу дію на ПС, ніж раніше синтезовані імідофеніл(мет)акрилати. Таким чином, нові стирилхінолінвмісні мономери при їх ковалентному введенні в полістирол виступають ефективними інгібіторами або уповільнювачами процесу його термоокиснювальної деструкції і можуть використовуватись як термостабілізатори. Слід відзначити, що ПС модифікований додатками – **ОСН<sub>3</sub>** та **-Cl**, при введенні 3 % моль, виявився більш термостабільним, ніж промисловий зразок ПС марки STYRON (Швейцарія) (див. додаток 11 ). Так,  $T_{10\%}$  модифікованих зразків перевищує відповідну для ПС марки STYRON більш, ніж на 40°, що дає можливість пропонувати наведені вище додатки для практичного використання при створенні термостабілізованого ПС.

## ВИСНОВКИ

1. Синтезовано нові метакрилові мономери на основі фенілоксидіазолів та спектральними методами доведено їх будову.

мономер 1: (Z) -2- (4-хлоробензиліден) -3-оксо-2,3-дигідробензофуран-6-іл метакрилат

мономер 2:(Z) -2- (3-хлоробензиліден) -3-оксо-2,3-дигідробензофуран-6-іл метакрилат

мономер 3:(Z) -2- (2-хлоробензиліден) -3-оксо-2,3-дигідробензофуран-6-іл метакрилат

мономер 4:(Z) -2- (4-метоксибензиліден) -3-оксо-2,3-дигідробензофуран-6-іл метакрилат

мономер 5:(Z) -2- (3-метоксибензиліден) -3-оксо-2,3-дигідробензофуран-6-іл метакрилат

мономер 6: (Z) -2- (2-метоксибензиліден) -3-оксо-2,3-дигідробензофуран-6-іл метакрилат

мономер 7:3 - [(Z) - (3-оксо-1-бензофуран-2 (3H) -іліден) метил] феніл 2-метилакрилат

мономер 8:4 - [(Z) - (3-оксо-1-бензофуран-2 (3H) -іліден) метил] феніл 2-метилакрилат

мономер 9:2-нітро-4 - [(Z) - (3-оксо-1-бензофуран-2 (3H) -ліден) метил] феніл 2-метилакрилат

мономер 10:2-нітро-4 - [(Z) - (3-оксо-1-бензофуран-2 (3H) -іліден) метил] феніл 2-метилакрилат

2. Нові синтезовані мономери на основі ауронів проявляють більшу активність під час полімеризації ніж стирол і молекула кополімеру збагачується ланками метакрилатів на основі ауронів.

3. Розраховано склад кополімерів стирол-мономер на основі ауронів, що відповідає відношенню 8:1 відповідно.

4. Нові метакрилові мономери на основі ауронів є перспективними стабілізаторами полістиролу.

5. Синтезовано кополімери на основі ПС та нових азотовмісних гетероциклічних мономерів. Було досліджено термостабілізуючу дію нових метакрилових стирилхінолінвмісних мономерів на полістирол, і виявлено, що нові мономери при їх ковалентному введенні виступають ефективними інгібіторами та уповільнювачами термодеструкції полістиролу на повітрі. Практично було доведено, що стирилхінолінвмісні добавки показують кращу термостабілізуючу дію на ПС, ніж раніше синтезовані імідофеніл(мет)акрилати.

6. По даним ТГА можна сказати, що досліджуваний кополімер (стабілізований полістирол) більш стійкий до термоокислювальної деструкції за рахунок зниження інтенсивності стадії окислювальної деструкції в області температур від 300 до 400°C.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Коршак В.В., Термостійкі полімери, М., 1969.
2. Бюллер К.У., Разнозвенность полимеров, 1977.
3. Вигодський Я. С., Тепло- і термостійкі полімери, пров. з нім., М., 1984.
4. А. Г. Фрейзен, Высокотермостойкие полимеры, 1971, ст. 189-191.
5. Коршак В.В., Табидзе Р.С., Русинов А.Л., Б. Р. Ливищиц, Способ получения полинафтаилен из триазолов. Авт.св.83602. 1981.
6. И. М. Гвердцители, А. Л. Русанов, Д. С. Тугуши, Г.Г.Андроникашвили, М. К. Кереселидзе, Т. К. Джашиашвили, Способ получение политриазохиназолина, Авт. св. 73422, 1977.
7. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, С. В. Леонтьев, Ц. Г. Иришашвили, Способ получения полиароилентриазолов, Авт. св. 398578, 1971.
8. С. В. Виногадова, Д.Р. Тур, В. В. Коршак, Способ получения кардовых поли-1,3,4-оксадиазолов, Авт. св. 38911, 1971.
9. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. - М.: Издательство, 1959.
10. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967. 510с.
11. Коварская Б.М., Блюменфельд А.Б., Левантовская И.И. Термическая стабильность гетероцепных полимеров. – М.: Химия, 1977.
12. Ургелій Г.Ю. Термоокисна деструкція водорозчинних полімерів у присутності органічних та неорганічних сполук. Дис...канд. хім. наук: 02.00.06/-Львів, 1999.- 170с.
13. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. - Л.: Химия, 1990. - 287с.
14. Заиков Г.И. Кинетическое изучение деструкции и стабилизации полимеров. Успехи химии, 1975.- т. -XLIV. - 11с.
15. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 17с.

16. Милинчук В.К., Клишпонт Е.Р., Пшежесукий С.Я. Макрорадикалы.- М.: Химия, 1975.
17. Уоллинг Ч. Свободные радикалы в растворе. – М.: ИЛ, 1960.
18. Заиков Г.И. Почему стареют полимеры. Соросовский образовательный журнал, 2000. - т. 6. - №12. - 50с.
19. Радциг В.А., Райнов М.М. // Высокомолекул. Соед. 1976. т. А18. №9. с. 2022-2030.
20. Kuzina S.I., Mikhailov A.G., Goldanskii V.I. // Int. J. Radiat. Phys. Chem. 1976. v. 8. p. 503-510.
21. Lenz R.W. Organic Chemistry of Synthetic Higt Polymers. N.Y.: Int. Publ. Co., 1967, 343p.
22. Малкин А.Я. Вольфсон С.А. Кулезнев В.Н. Файдель Г.И. Политстирол: Физико-химические основы получения и переработки. – М.: Химия. 1975.-288
23. Gol'dberg V.M., Vidovskaya L.A., Zaikov G.E. Kinetic model of the mechanism of high- temperature inhibited oxidation of polymers // Polym. Degrad. Stab. – 1988. - №20. - P93-121.
24. Fan X., Okazaki H. Yamaye M. et. al. Aromatic compounds with 3a,6a-dihydrofuro2,3-b.furan moiety. 3. Novel stabilizer for polysterene at higher temperatures // Ind. Eng. Chem. Res. – 1996. - №35. – P3431-3436.
25. Ellzey K.A. Novak B.M. Controlled radical polymerization of bicyclic olefins: A simple approach to stabilizing polysterene derived from atom transfer radical polymerization methodologies // Macromolecules. – 1998. – №31 – P.2391-2393.
26. Bourbigot S., Gilman J.W., Wilkie C.A. Kinetic analysis of the thermal degradation of polysterene- montmorillonitebnanocomposite // Polym. Degrad. Stab. – 2004. - №84. – P483-492.
27. Staudinger H., Brunner M., Frey K., Garbsch P., Singer R., Wherli S., Ber., 62B, 241 (1929); Ann., 468, 1 (1929).
28. Staudinger H., Steinhofer A., Ann., 571, 35 (1935).

29. Jellinek H.H.G., J. Polymer Sci., 3, 850 (1948).
30. Jellinek H.H.G., J. Polymer Sci., 4, 13 (1949).
31. Farmer E.H., Sundralingam A., J. Chem. Soc. (London), 1943, 125.
32. Grassie N., Kerr W.W., Trans. Faraday Soc., 53, 234 (1956).
33. Grassie N., Kerr W.W., Trans. Faraday Soc., 55, 1050 (1959).
34. Madorsky S.L., J. Polymer Sci., 9, 133 (1952).
35. Madorsky S.L., Mc Intyre D., O' Mara J.H., Straus S., J. Research Nat'l Bur. Standards, 66A, 307 (1962).
36. Madorsky S.L., Straus S., J. Research Nat'l Bur. Standards, 53, 361 (1954).
37. Todd M. Kruse, Oh Sang Woo, Linda J. Broadbelt, Chemical Engineering Science. 2001. 56. 971-979 p.
38. Simha R., Wall L.A., Blatz P.J., J. Polymer Sci, 5, 615 (1950).
39. Straus S., Madorsky S.L., J. Research Nat'l Bur. Standards, 50, 165 (1953).
40. Madorsky S.L., Straus S., J. Research Nat'l Bur. Standards, 40, 417 (1948).
41. Madorsky S.L., Soc. Plastics Engrs. J., 17, 665 (1961).
42. Madorsky S.L., J. Research Nat'l Bur. Standards, 62, 219 (1959).
43. Madorsky S.L., Straus S., J. Research Nat'l Bur. Standards, 63A, 261 (1959).
44. Straus S., Madorsky S.L., J. Research Nat'l Bur. Standards, 66A, 401 (1962).
45. Wall L.A., J. Research Nat'l Bur. Standards, 41, 315 (1948).
46. Zemaný P.D., Anal. Chem., 24, 1707 (1952).
47. Zemaný P.D., Nature, 171, 391 (1953).
48. Фрезер А.Г. Высокотермостойкие полимеры. –М.: Химия, 1971. - 296 с.
49. Гордон Г.Я. Стабилизация синтетических полимеров. - М.: ГХИ, 1963. - 207с.

# ДОДАТОК

## Додаток 1

**(2Z) -2- (4-гідроксибензиліден) -1-бензофуран-3 (2H) -он**, вихід: 88 %.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 6.9 (1H, s), 7.3 (2H, t, H-3', 5'), 7.6 (2H, m, H-5, 7), 7.8 (2H, m, H-4, 6), 8.2 (2H, m, H-2', 6'), 10.9 (1H, s).

**(2Z) -2- (4-гідрокси-3-нітробензиліден) -1-бензофуран-3 (2H) -он**, вихід: 89%.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 7.0 (1H, s), 7.25 (1H, t, H-5), 7.3 (1H, t, H-7), 7.5 (1H, d, H-5'), 7.8 (2H, t, H-4, 6), 8.2 (1H, d, H-6'), 8.5 (1H, t, H-2'), 11.7 (1H, s).

**(2Z) -2- (4-гідрокси-3-метоксибензиліден) -1-бензофуран-3 (2H) -он**, вихід: 88 %.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 3.85 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 6.9 (1H, s), 7.0 (1H, t, H-7), 7.3 (1H, t, H-5), 7.6 (3H, m, H-2', 5', 6'), 7.8 (2H, t, H-4, 6), 9.9 (1H, s).

**(2Z) -2- (3-гідроксибензиліден) -1-бензофуран-3 (2H) -он**, вихід: 88 %.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 6.9 (1H, s), 7.3 (2H, m, H-5, 7), 7.6 (2H, t, H-4', 5'), 7.8 (2H, m, H-2', 6'), 7.95 (2H, m, H-4, 6), 9.8 (1H, s).

**(Z) -2- (4-хлоробензиліден) -3-оксо-2,3-дигідробензофуран-6-іл**, вихід: 91 %.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 5.35 (-OH, s), 6.45 (1H, d), 6.69 (1H, s), 7.05 (-C=CH(cis), s), 7.44 (2H, d), 7.68 (2H, d), 7.96 (1H, d).

**(Z) -2- (3-хлоробензиліден) -3-оксо-2,3-дигідробензофуран-6-іл**, вихід: 90 %.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 5.35 (-OH, s), 6.45 (1H, d), 6.69 (1H, s), 7.05 (-C=CH(cis), s), 7.3-7.37 (3H, m), 7.48 (1H, m), 7.96 (1H, d).

**(Z) -2- (2-хлоробензиліден) -3-оксо-2,3-дигідробензофуран-6-іл**, вихід: 88 %.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 5.35 (-OH, s), 6.45 (1H, s), 6.69 (1H, s), 7.27-7.32 (3H, -C=CH(cis), m), 7.96 (1H, d).

**(Z) -2- (4-метоксибензиліден) -3-оксо-2,3-дигідробензофуран-6-іл**, вихід: 91 %.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 3.83 (3H, s), 5.35 (-OH, s), 6.45 (1H, s), 6.69 (1H, s), 6.94 (2H, d), 7.05 (-C=CH(cis), s), 7.62 (2H, d), 7.96 (1H, d)

**(Z) -2- (3-метоксибензиліден) -3-оксо-2,3-дигідробензофуран-6-іл**, вихід: 92%.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 3.84 (3H, s), 5.35 (-OH, s), 6.45 (1H, d), 6.69 (1H, s), 6.87 (1H, d), 7.05 (-C=CH(cis), s), 7.16 (2H, m), 7.59 (1H, t), 7.96 (1H, d)

**(Z) -2- (2-метоксибензиліден) -3-оксо-2,3-дигідробензофуран-6-іл**, вихід: 90 %.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 3.83 (3H, s), 5.35 (-OH, s), 6.45 (1H, d), 6.69 (1H, s), 6.94-6.96 (2H, m), 7.22 (1H, s), 7.32 (-C=CH(cis), s), 7.66 (1H, d), 7.96 (1H, d)

## Додаток 2

**4 - [(Z) - (3-оксо-1-бензофуран-2 (3H) -іліден) метил] феніл 2-метилакрилат**, вихід: 76 %.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 2.0 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 5.9 (s, -C=CH (cis)), 6.3 (s, -C=CH (trans)), 7.0 (1H, s), 7.35 (3H, m, H-3', 5', 7), 7.6 (1H, m, H-5), 7.8 (2H, m, H-4, 6), 8.1 (2H, t, H-2', 6').

**2-нітро-4 - [(Z) - (3-оксо-1-бензофуран-2 (3H) -іліден) метил] феніл 2-метилакрилат**, вихід: 78 %.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 2.1 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 6.0 (s, -C=CH (cis)), 6.35 (s, -C=CH (trans)), 7.1 (1H, s), 7.45 (2H, m, H-5, 7), 7.7 (1H, t, H-5), 7.8 (2H, t, H-4, 6), 8.75 (1H, t, H- 6'), 8.6 (1H, t, H-2').

**2-метокси-4 - [(Z) - (3-оксо-1-бензофуран-2 (3H) -іліден) метил] феніл 2-метилакрилат**, вихід: 77 %.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 2.15 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 3.85 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 5.85 (s, -C=CH (cis)), 6.4 (s, -C=CH (trans)), 6.95 (1H, s), 7.35 (2H, m, H-5,7), 7.7 (3H, m, H-2', 5', 6'), 7.8 (2H, t, H-4, 6).

**3 - [(Z) - (3-оксо-1-бензофуран-2 (3H) -іліден) метил] феніл 2-метилакрилат**, вихід: 62 %.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 2.0 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 5.9 (s, -C=CH (cis)), 6.35 (s, -C=CH (trans)), 6.95 (1H, s), 7.1 (1H, d, H-4'), 7.15 (1H, m, H-7), 7.55 (1H, d, H- H-5'), 7.75 (2H, m, H- 2', 6'), 7.9 (2H, m, H-4, 6).

**(Z) -2- (4-хлоробензиліден) -3-оксо-2,3-дигідробензофуран-6-іл метакрилат**, вихід: 77 %.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 2.01 (3H, s), 6.18 (1H, s), 6.43 (1H, s), 7.04 (1H, s), 7.05(-C=CH(cis), s), 7.68-7.73 (3H, m), 8.10 ( 1H, d).

**(Z) -2- (3-хлоробензиліден) -3-оксо-2,3-дигідробензофуран-6-іл метакрилат**, вихід: 75 %.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 2.01 (3H, s), 6.18 (1H, s), 6.43 (1H, s), 7.04 (1H, s), 7.05(-C=CH(cis), s), 7.30-7.37 (3H, m), 7.73 (1H, s), 8.10 ( 1H, d).

**(Z) -2- (2-хлоробензиліден) -3-оксо-2,3-дигідробензофуран-6-іл метакрилат**, вихід: 69 %.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 2.01 (3H, s), 6.18 (1H, s), 6.43 (1H, s), 7.04 (1H, s), 7.27-7.32 (4H, m), 7.73 (1H, s), 8.10 ( 1H, d).

**(Z) -2- (4-метоксибензиліден) -3-оксо-2,3-дигідробензофуран-6-іл метакрилат**, вихід: 72 %.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 2.01 (3H, s), 3.83 (3H, s), 6.18 (1H, s), 6.43 (1H, s), 6.94 (2H, d), 7.04 (1H, s), 7.05(-C=CH(cis), s), 7.62 (2H, d), 7.73 (1H, s), 8.10 ( 1H, d).

**(Z) -2- (3-метоксибензиліден) -3-оксо-2,3-дигідробензофуран-6-іл метакрилат**, вихід: 73%.

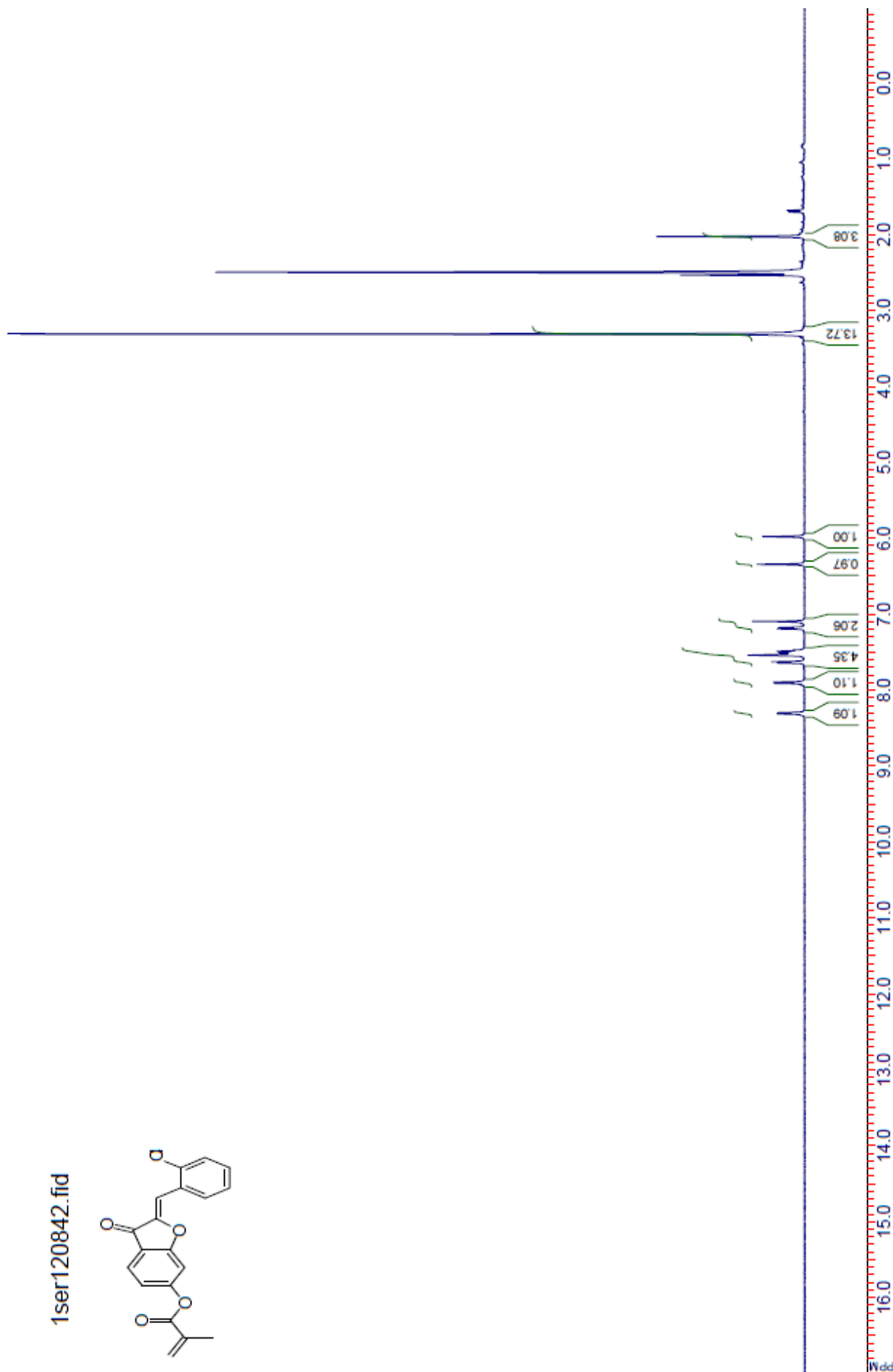
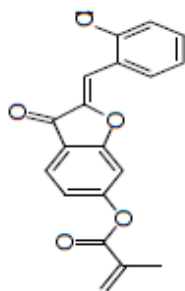
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 2.01 (3H, s), 3.83 (3H, s), 6.18 (1H, s), 6.43 (1H, s), 6.87 (1H, d), 7.04 (1H, s), 7.05(-C=CH(cis), s), 7.16 (2H, m), 7.59 (1H, t), 7.73 (1H, s), 8.10 ( 1H, d).

**(Z) -2- (2-метоксибензиліден) -3-оксо-2,3-дигідробензофуран-6-іл метакрилат**, вихід: 65 %.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 2.01 (3H, s), 3.83 (3H, s), 6.18 (1H, s), 6.43 (1H, s), 6.94-7.04 (3H, m), 7.22 (1H, t), 7.32 (-C=CH(cis), s), 7.66 (1H, d), 7.73 (1H, s), 8.10 ( 1H, d).

Додаток 3

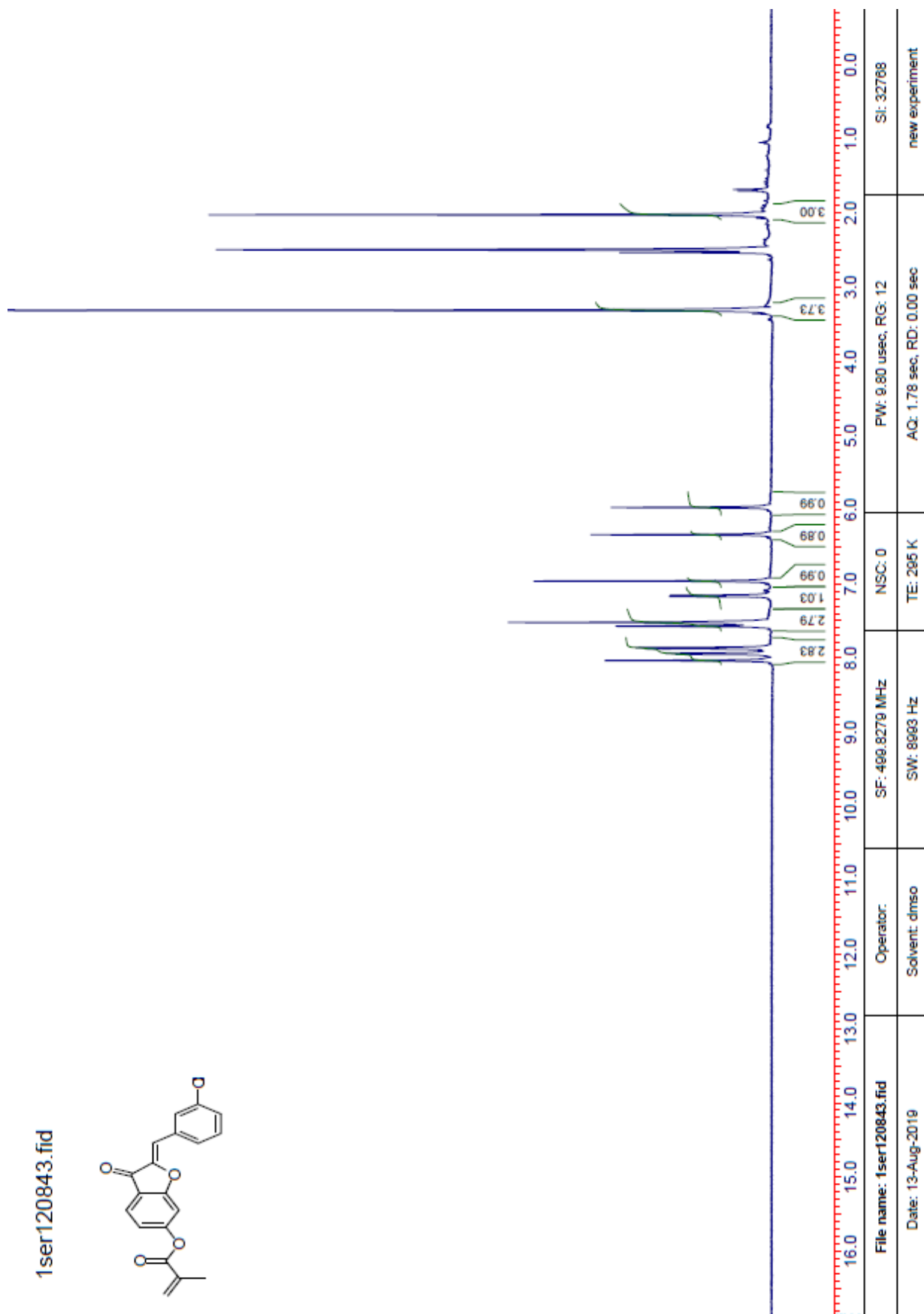
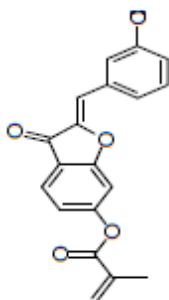
1ser120842.fid



File name: 1ser120842.fid	Operator:	SF: 499.8279 MHz	NSC: 0	PW: 9.80 usec, RG: 12	SI: 32768
Date: 13-Aug-2019	Solvent: dmsol	SW: 8993 Hz	TE: 295 K	AQ: 1.78 sec, RD: 0.00 sec	new experiment

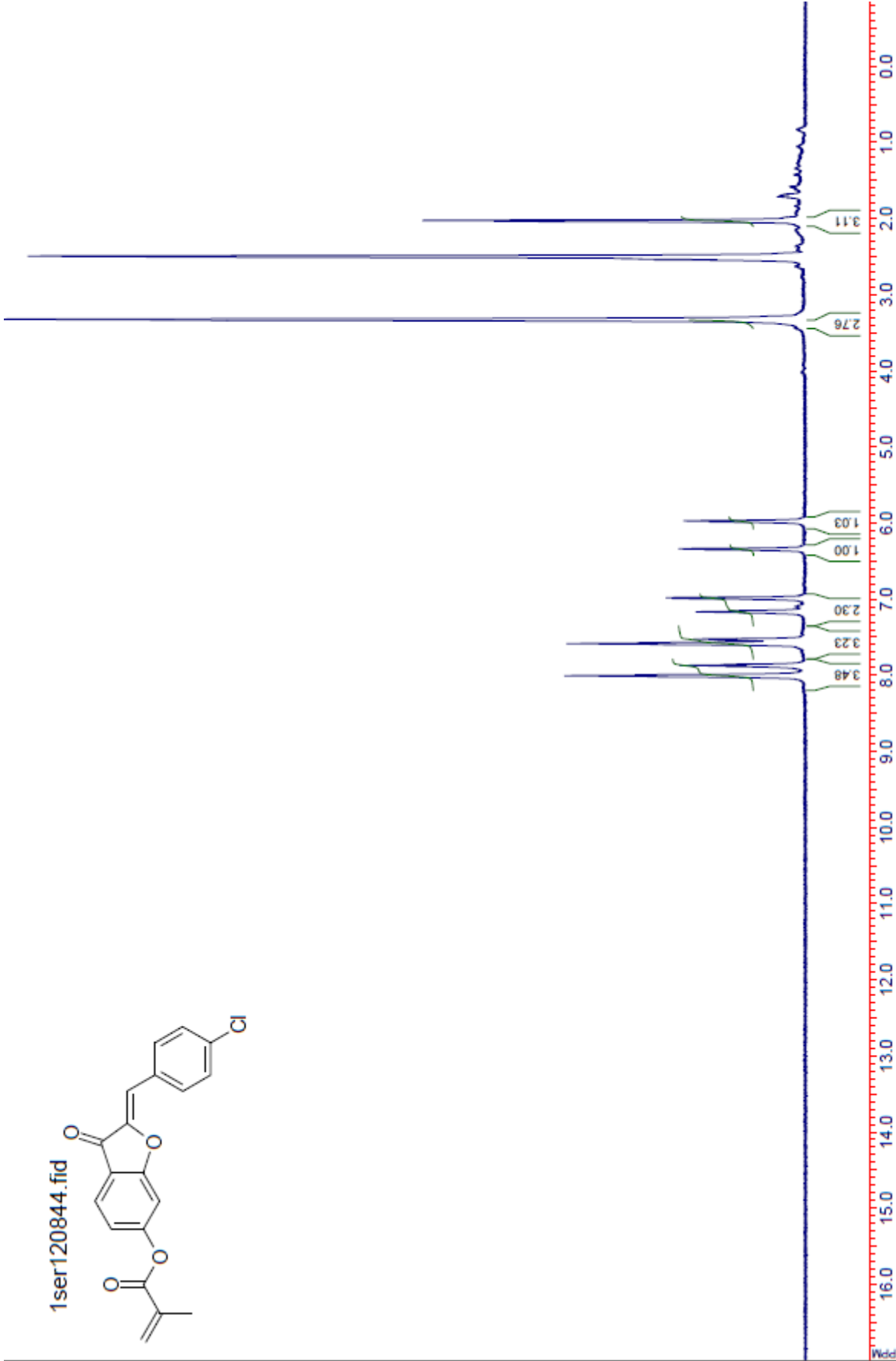
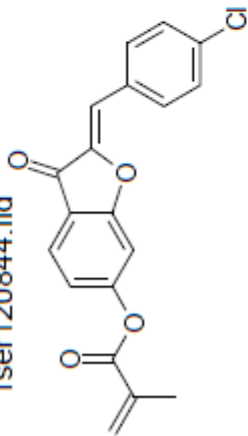
Додаток 4

1ser120843.fid



Додаток 5

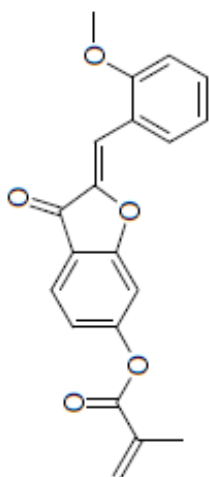
1ser120844.fid



File name: 1ser120844.fid	Operator:	SF: 499.8279 MHz	NSC: 0	PW: 9.80 usec, RG: 12	SI: 32768
Date: 13-Aug-2019	Solvent: dmso	SW: 8963 Hz	TE: 295 K	AC: 1.78 sec, RD: 0.00 sec	new experiment

Додаток 6

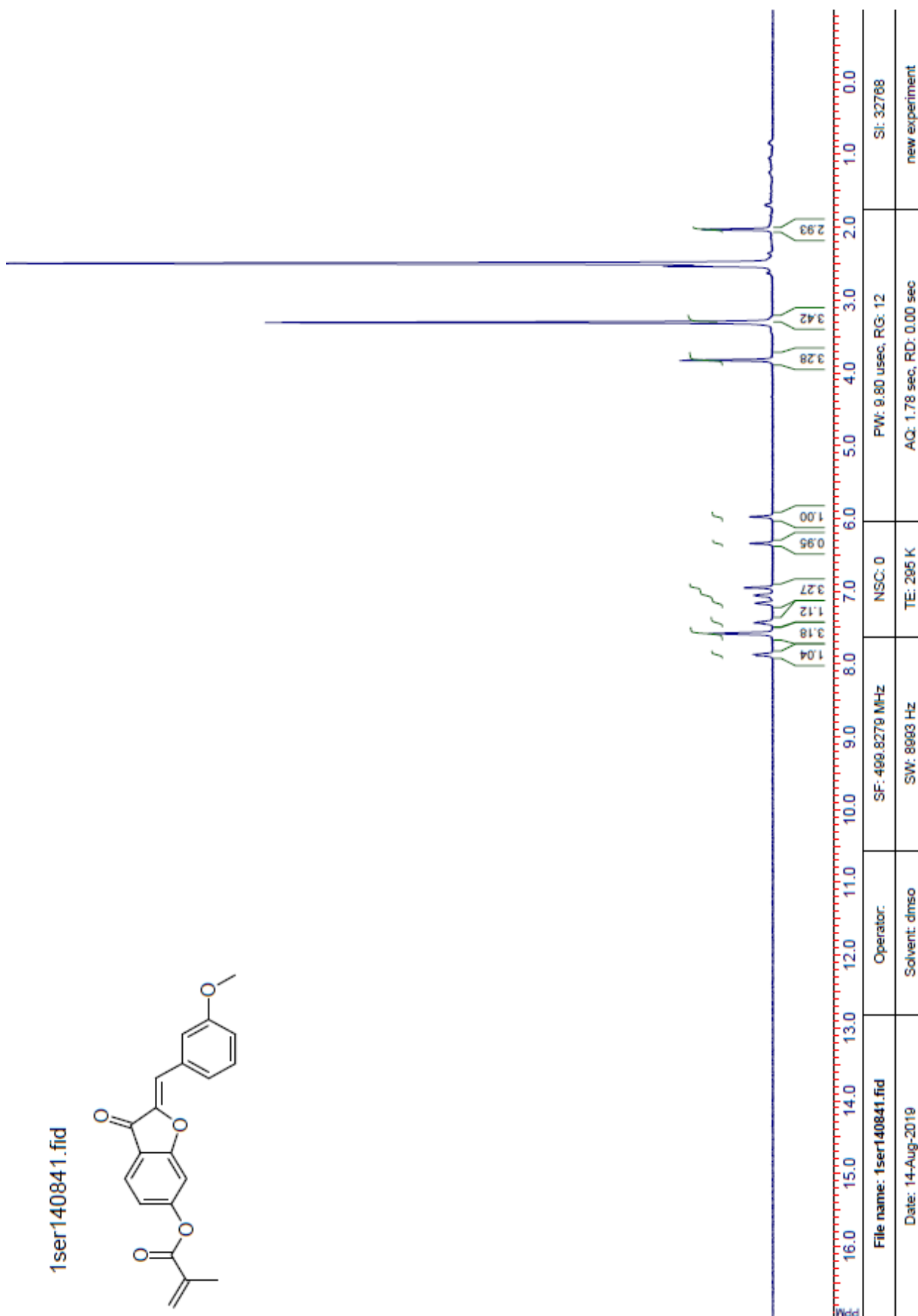
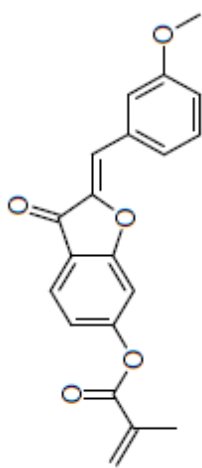
1ser140842.fid



File name: 1ser140842.fid	Operator:	SF: 499.8279 MHz	NSC: 0	PW: 9.80 usec, RG: 12	SI: 32768
Date: 14-Aug-2019	Solvent: dmsol	SW: 8993 Hz	TE: 295 K	AQ: 1.78 sec, RD: 0.00 sec	new experiment

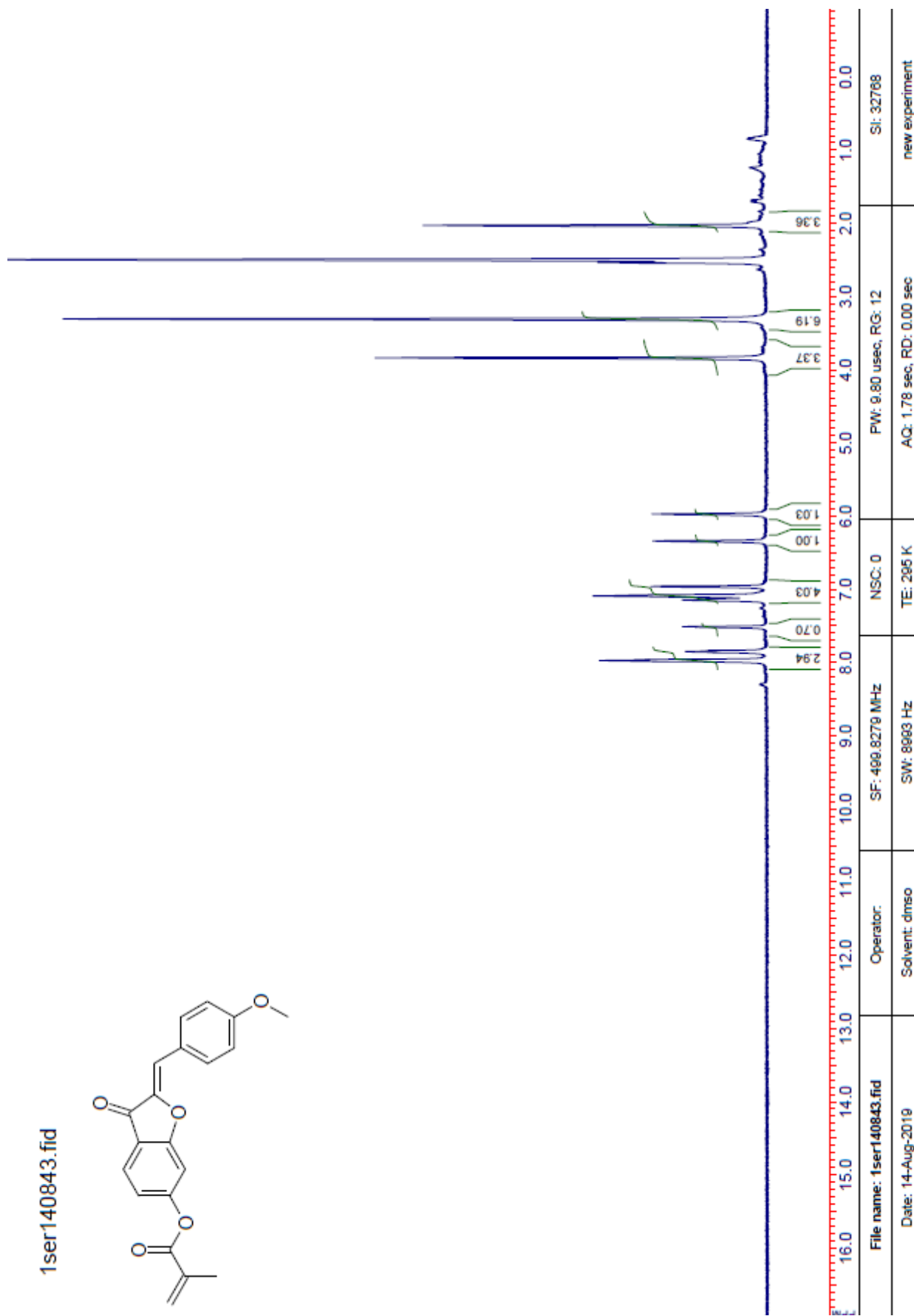
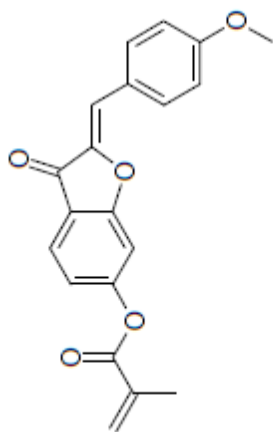
Додаток 7

1ser140841.fid

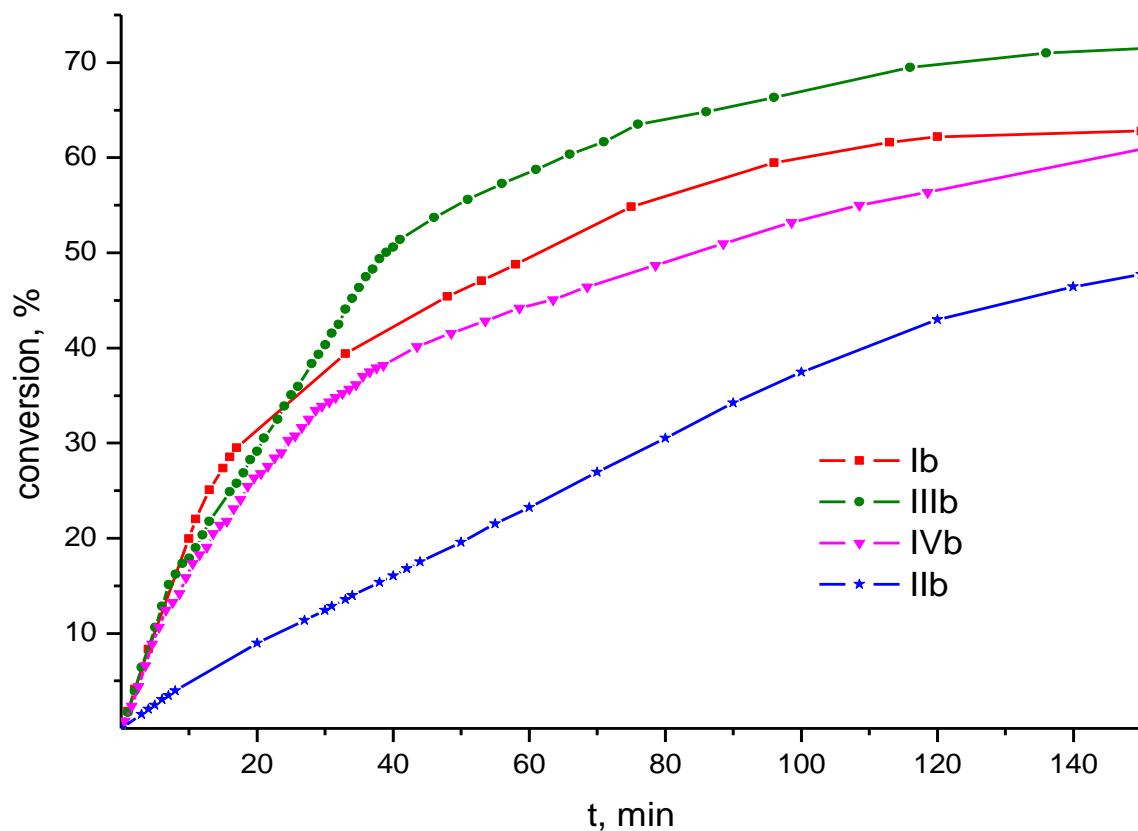


Додаток 8

1ser140843.fid

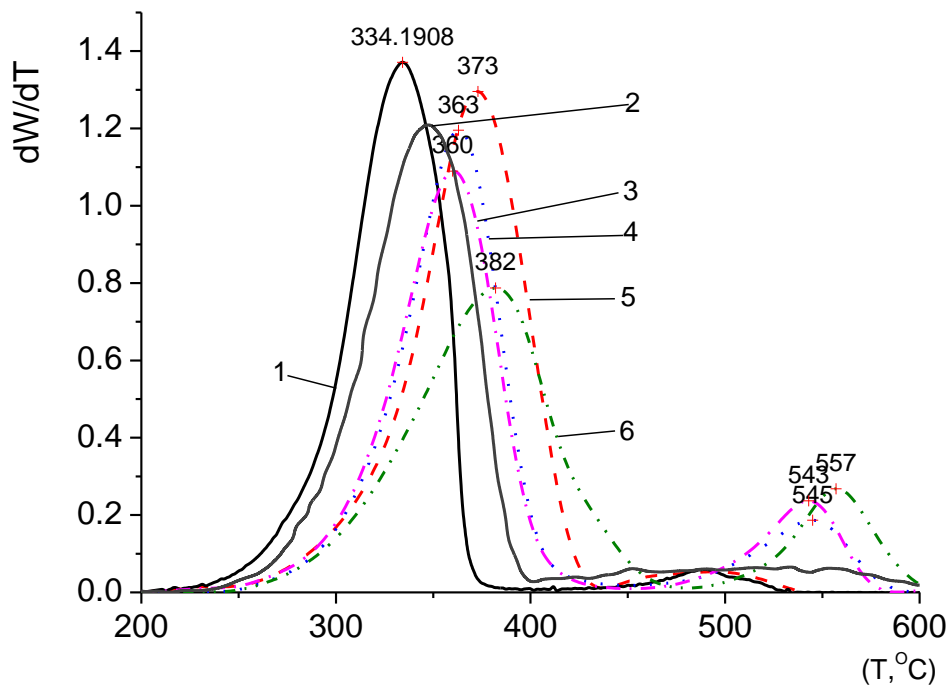
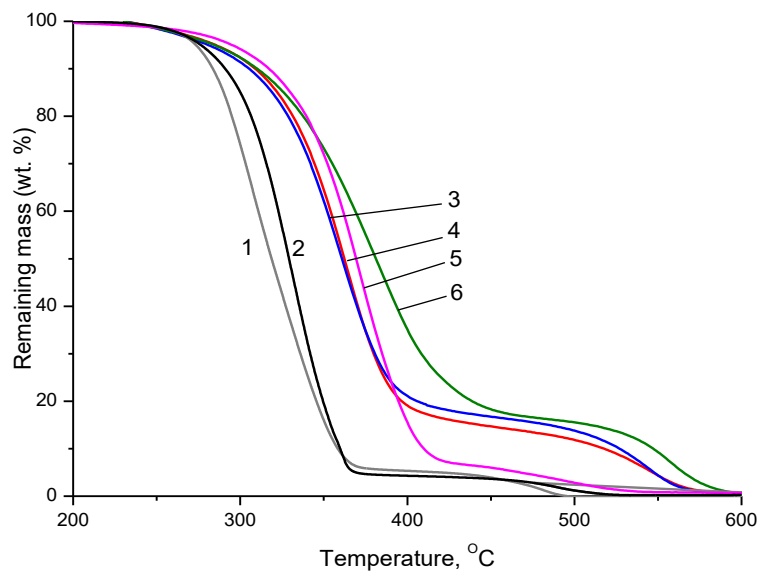


Додаток 9



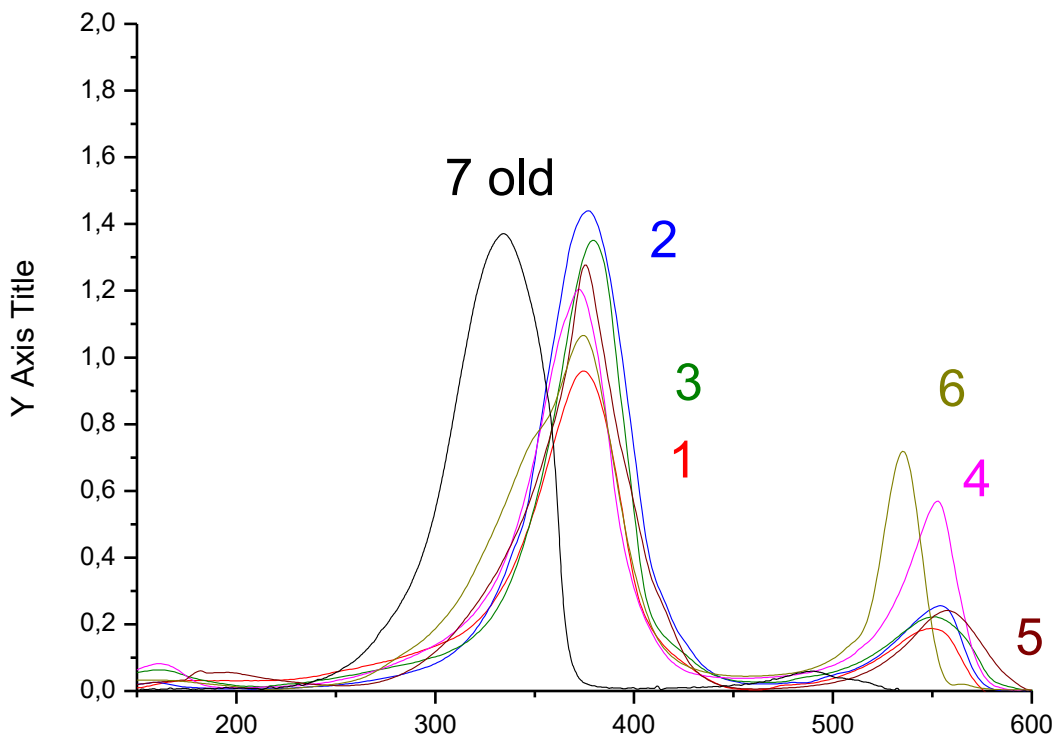
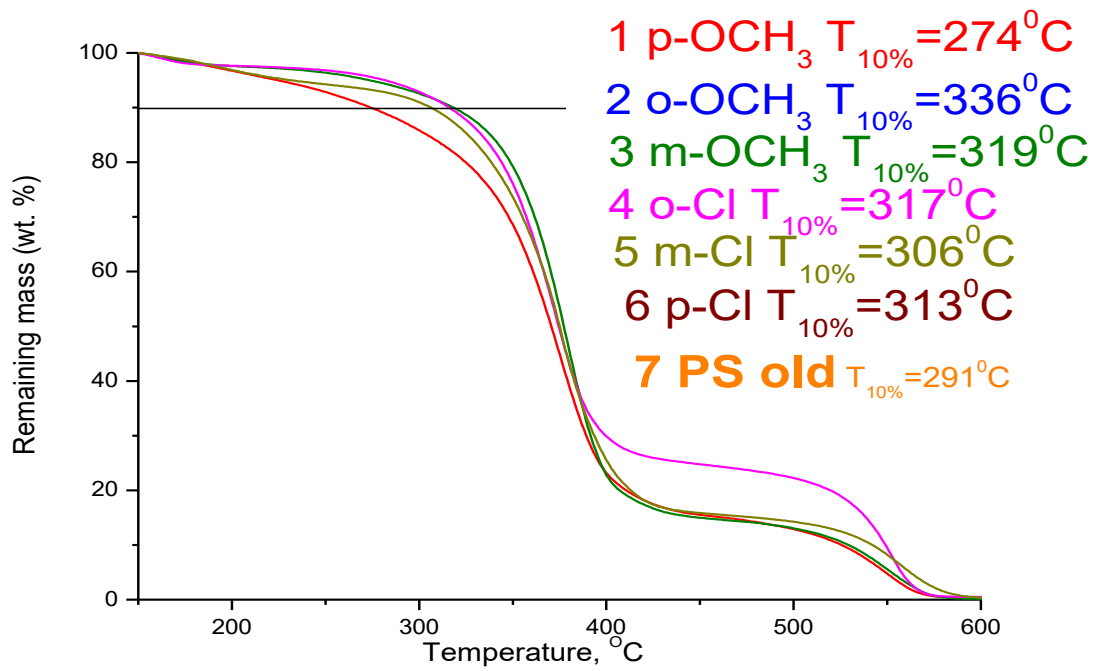
Кінетичні криві радикальної гомополімеризації 10% розчинів мономерів I-IVb при 80 ° C

## Додаток 10



Фрагменти деградаційних кривих TG (a) та DTG (b) в атмосферному повітрі PS - (1), промислового полістиролу Styron (Швейцарія) - (2), PS-IIIb - (3), PS-Ib - (4), PS-IVb - (5), PS-IIb - (6), коли вводиться 3% молі замісника.

Додаток 11



Фрагменти деградаційних кривих TG (a) та DTG (b) в атмосферному повітрі.