

**СИНТЕЗ, КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ
И ТЕРМОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ТИОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ,
ИСПОЛЪЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРОВ**

¹Малкандуев Ю.А.*, ¹Балаева С.М., ²Джалилов А.Т.

¹*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

²*Ташкентский научно-исследовательский химико-технологический институт*

*malkanduev@mail.ru

Проведен синтез и исследованы кинетические закономерности радикальной полимеризации тио-содержащего мономера, определены оптимальные параметры получения полимера. Рассмотрены вопросы использования полученных полимеров в качестве стабилизаторов промышленных полимерных материалов. В частности, проведены исследования влияния бензтиазольных групп на процесс термо-окислительной деструкции и термического разложения полимеров и сополимеров. Изучение начальной стадии деполимеризации полистирола и стабилизированного образца показало, что при применении олигомерного стабилизатора полиотиобензтиазолметакрилата, а также синергической смеси ПТБТМ и фенил-β-нафтиламина достигается относительно большой эффект стабилизации по сравнению с промышленным стабилизатором.

Ключевые слова: сополимеризация, кинетика, стабилизация, тиосодержащие соединения, мономер, полимер

**SYNTHESIS, KINETIC STUDIES AND STUDY OF THERMAL AND THERMO-OXIDATIVE
PROPERTIES OF THIOL-CONTAINING COMPOUNDS AS POLYMER STABILIZERS**

¹Malkanduev Yu.A., ¹Balaeva S.M., ²Jalilov A.T.

¹*Kabardino-Balkarian State University*

²*Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology*

Kinetic patterns of radical polymerization of a fluorinated monomer have been synthesized and investigated, and optimal parameters for polymer production have been determined. The issues of using the obtained polymers as stabilizers of industrial polymer materials are considered. In particular, studies have been conducted on the effect of benzothiazole groups on the process of thermal oxidative degradation and thermal decomposition of polymers and copolymers. The study of the initial stage of depolymerization of polystyrene and the stabilized sample showed that when using an oligomeric stabilizer polythiobenzthiazole methacrylate, as well as a synergistic mixture of PTBTM and phenyl-β-naphthylamine, a relatively large stabilization effect is achieved compared with an industrial stabilizer.

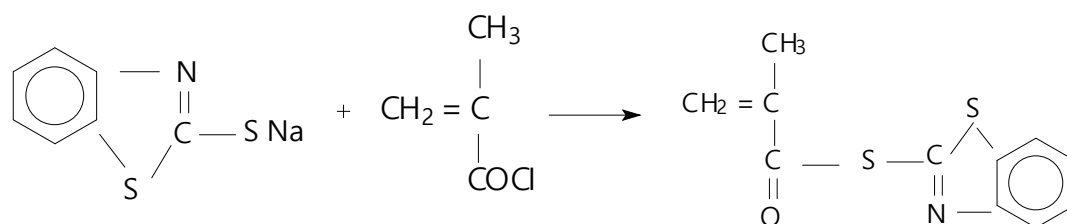
Keywords: copolymerization, kinetics, stabilization, thio-containing compounds, monomer, polymer

Введение

Высокомолекулярные соединения, содержащие стабилизирующие группы в основной цепи макромолекулы, находят широкое применение в производстве для получения полимерных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами. В связи с этим, синтез эффективных стабилизаторов на основе тиопроизводных акриловых и метакриловых кислот представляет особый интерес [1]. Благодаря высокой реакционной способности атома галоида в хлорангидриде акриловой кислоты может быть синтезирован ряд новых мономерных стабилизаторов. Одним из таких мономеров является 2-тиобензтиазолметакрилат, который в своем составе содержит антиоксидантную группу.

Результаты и обсуждение

В лабораторных условиях в гетерогенной среде синтезирован 2-тиобензтиазолметакрилат по следующей схеме:



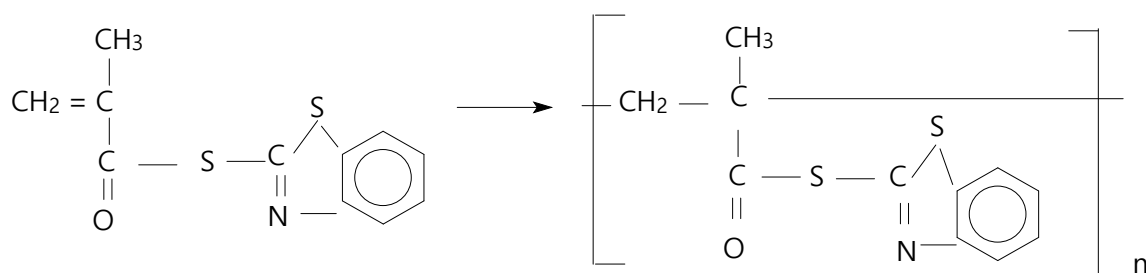
После тщательной очистки от примесей продукт имеет состав, которому соответствует молекулярная формула $C_{11}H_9ONS_2$.

Строение и состав мономера подтверждены результатами элементного анализа, ЯМР-, масс- и ИК-спектроскопии. Выход основного продукта составляет 88 %. После двукратной перекристаллизации из ацетона $T_{пл} = 94\text{ }^{\circ}\text{C}$. Элементный состав представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Элементный состав

	C	H	S	N
Найдено, %	55,9	4,0	27,4	5,8
Вычислено, %	59,72	4,07	28,75	6,3

С целью изучения закономерностей реакции полимеризации 2-тиобензтиазолметакрилата (ТБТМ) было исследовано влияние температуры, количества и природы инициатора на скорость реакции полимеризации в среде бензола (объемное соотношение мономер: растворитель = 1:5). Результаты исследований показали, что полимеризация 2-тиобензтиазолметакрилата протекает в присутствии радикальных инициаторов при температуре $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше. Полученный гомополимер – поли(тиобензтиазолметакрилат) (ПТБТМ) – представляет собой порошок белого цвета с желтоватым оттенком, хорошо растворимый в бензоле, хлороформе, диметилформамиде, диоксане и нерастворимый в ацетоне, в низших спиртах, а также в воде. Реакция полимеризации представлена на следующей схеме:



С целью определения оптимальных условий полимеризации 2-тиобензтиазолметакрилата было изучено влияние различных факторов на процесс полимеризации в присутствии кислорода воздуха, в

среде азота и в вакууме. Результаты показали, что при одинаковой концентрации инициатора скорость полимеризации в присутствии атмосферного кислорода снижается. Это, по-видимому, объясняется тем, что в процессе полимеризации 2-тиобензтиазолметакрилата молекулярный кислород обрывает кинетические цепи, вступая в реакцию со свободными радикалами, образуя перекисные группы, которые устойчивы в условиях изучаемых температур и тем самым ингибируют процесс полимеризации. Вследствие этого уменьшаются скорость полимеризации и молекулярная масса образующегося полимера.

Изучение зависимости приведенной вязкости от концентрации поли(тиобензтиазолметакрилата), полученного в присутствии динитриазобисизомасляной кислоты (ДАК) в интервале рассматриваемых температур, показало, что с увеличением температуры полимеризации вязкость раствора полимера уменьшается, а, следовательно, уменьшается степень полимеризации. Это обусловлено тем, что при низкой температуре ДАК разлагается более умеренно, что приводит к образованию высокомолекулярного продукта за счет относительно низкой скорости инициирования и, следовательно, невысокой скорости обрыва цепи. В этой связи, для дальнейших исследований в качестве инициатора был использован ДАК. С повышением температуры концентрация свободных радикалов увеличивается, что приводит к увеличению как скорости инициирования, так и скорости обрыва цепи. Заметное уменьшение вязкости при температуре 70–85 °С связано с резким увеличением скорости разложения ДАК резко возрастает, что повышает концентрацию свободных радикалов. Это, в свою очередь, увеличивает скорость обрыва цепи, что приводит к уменьшению молекулярной массы образующегося полимера (рисунок 1).

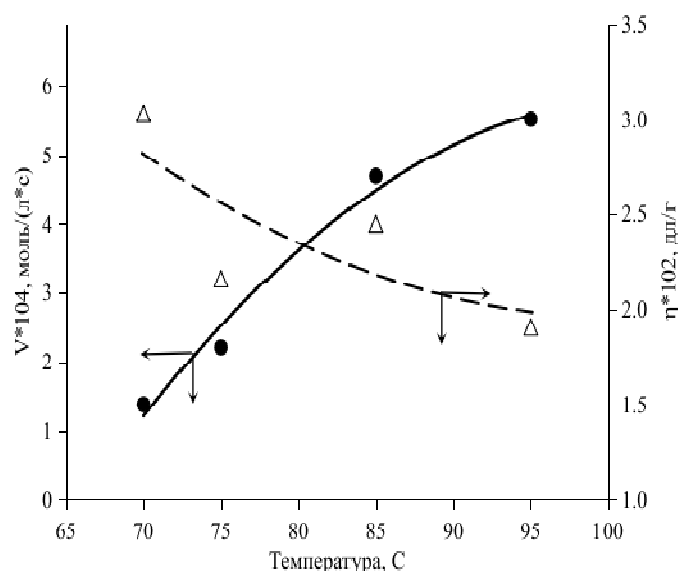
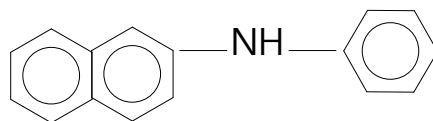


Рисунок 1 – Зависимость скорости полимеризации (1, ●) и приведенной вязкости (2, Δ) ПТБТМ от температуры полимеризации ($\tau = 15$ мин)

Присутствие тиазольных групп в структуре полимера и сополимера влияет на их физико-химические и механические свойства и другие характеристики. Поэтому в данной статье рассматривается воздействие бензтиазольных групп на процесс термоокислительной деструкции и термического разложения полимеров и сополимеров.

С целью определения стабилизирующей эффективности проведены исследования полимеров с добавлением небольших количеств ПТБТМ. В частности, изучена термическая деструкция исходных и стабилизированных образцов полистирола (ПС) методом термогравиметрии в интервале температур 300–350 °С. Установлено, что во всех случаях добавление ПТБТМ приводит к существенному замедлению скорости выделения летучих продуктов. При температурах ≥ 300 °С время начала термического разложения полистирола, стабилизированного ПТБТМ, увеличивается в 3–4 раза по сравнению с нестабилизированным образцом, и в 1,5 раза по сравнению со стабилизированным промышленным стабилизатором – фенил- β -нафтиламином (неозон Д). Структурная формула фенил-2-нафтиламина



При анализе скорости процесса распада можно заметить, что во всех случаях кривая зависимости скорости выделения летучих продуктов от времени достигает максимума, что свидетельствует о наличии процесса самоускорения. Значительных различий между стабилизирующим эффектом полимерного стабилизатора и фенил-β-нафтиламина не наблюдается. Это связано с тем, что при высокой температуре в вакууме полимерный стабилизатор разлагается за счет слабосвязанных тиазольных групп, что приводит к образованию радикалов, ускоряющих процесс термораспада. Наряду с этим низкомолекулярный стабилизатор фенил-β-нафтиламин в вакууме быстро улетучивается из полимерных матриц, что снижает его эффективность и приводит к ускорению процесса распада.

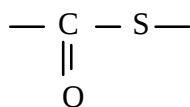
Изучение начальной стадии деполимеризации полистирола и стабилизированного образца показало, что применение олигомерного стабилизатора ПТБТМ, а также синергической смеси ПТБТМ и фенил-β-нафтиламина обеспечивает значительное улучшение стабилизации по сравнению с промышленным стабилизатором фенил-β-нафтиламином (таблица 2).

Таблица 2 – Начальная скорость разложения (W) полистирола, стабилизированного различными стабилизаторами в вакууме

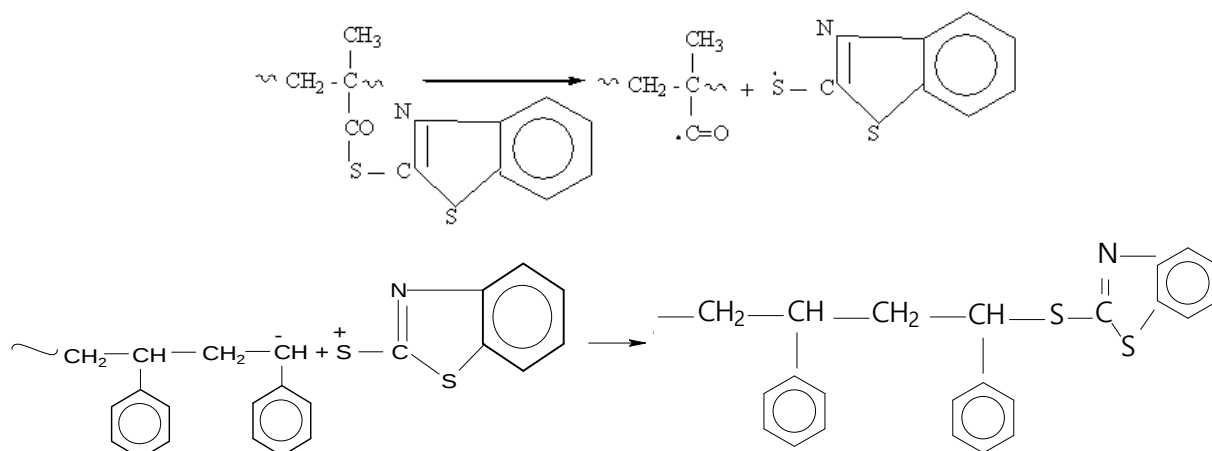
Природа и содержание стабилизатора	T, °C	$\tau \times 10^{-3}$	$N \times 10^5$, моль/кг	$W \times 10^9$, моль/кг·с
Нестабилизированный полистирол	300	4,0	0,6	1,5
	320	1,5	1,0	6,6
	330	3,5	1,0	2,8
	350	0,5	1,0	20,0
Неозон Д (1 %)	300	12,0	0,6	0,5
	320	4,0	1,0	2,5
	330	5,0	1,0	2,0
	350	2,0	1,5	7,5
ПТБТМ (1 %)	300	12,0	0,3	0,2
	320	5,0	1,0	2,0
	330	4,2	1,0	2,3
	350	2,0	1,0	5,0
0,5 % неозон Д+ 1 % ПТБТМ	300	12,0	0,1	0,1
	320	6,0	0,4	0,7
	330	5,2	1,0	1,9
	350	2,0	1,0	4,1
N – количество выделившегося стирола				

Полученные экспериментальные данные по исследованию термоокислительной деструкции стабилизированного полистирола показали, что введение низкомолекулярного и полимерного стабилизатора в полимер приводит к повышению термостойкости полистирола.

Кинетические кривые термоокислительного распада модифицированных образцов полистирола, полученные на дериватографе, имеют сигмоидальный характер. Это означает, что масса исследуемого образца медленно уменьшается в начале деструкции, а затем происходит быстрое снижение массы в узком температурном интервале, вследствие чего кривые потери веса приобретают S-образный характер. Из-за присутствия полимерного стабилизатора процесс осложняется, появляется стадия отщепления тиазольных групп, обусловленная слабостью связи тиоэфирных групп:



Процессы описываются следующей схемой:



Анализ летучих продуктов термоокислительной деструкции стабилизированных образцов полистирола методом масс-спектропии показал, что, действительно, в процессе термоокислительного разложения образуются такие продукты, как бензальдегид, бензойная кислота, бензтиазольный радикал, мономер стирола и оксид углерода (IV) (рисунок 2).

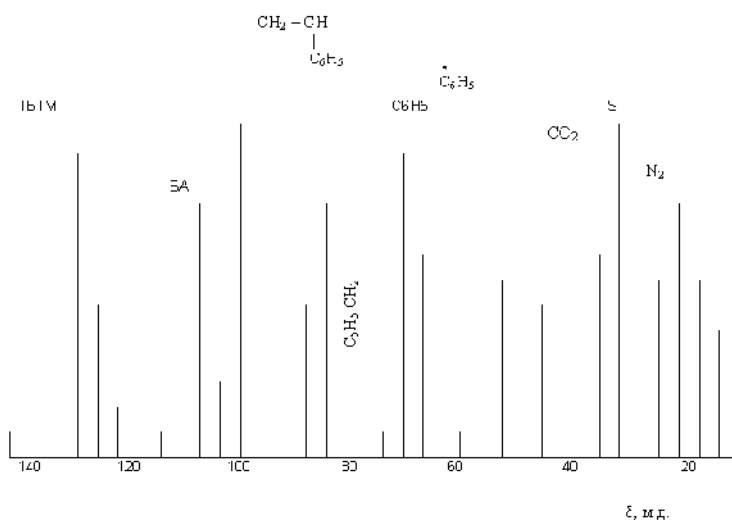


Рисунок 2 – Масс-спектрометрический анализ летучих продуктов в процессе термоокислительной деструкции химически стабилизированного полистирола

Образование бензтиазольных радикалов в процессе термодеструкции подтверждено данными ЭПР-спектрометрических исследований.

Изучение кинетики термоокислительной деструкции стабилизированного полистирола в зависимости от содержания олигомерного полииобензтиазолметакрилата показало, что с увеличением концентрации стабилизатора кривая скорости термоокислительной деструкции проходит через минимум, что характерно для процессов, протекающих по закону случая. Максимальная эффективность ингибирования наблюдается при содержании 1 вес. % полииобензтиазолметакрилата. Дальнейшее увеличение концентрации полииобензтиазолметакрилата (до 2,0 вес. %) приводит к уменьшению стабилизирующего эффекта, что объясняется саморазложением полимерного антиоксиданта, способствующего ускорению радикального распада при высоких температурах.

Выводы

В результате выполненной работы получены тиосодержащие мономеры и полимеры на их основе, которые использовались в качестве стабилизаторов полимерных материалов. Изучение кинетики термоокислительной деструкции стабилизированного полистирола в зависимости от содержания олигомерного политиобензтиазолметакрилата показало, что наблюдается эффект ингибирования, которая особенно выраженный при содержании 1 вес. % политиобензтиазолметакрилата. Однако дальнейшее увеличение концентрации политиобензтиазолметакрилата приводит к уменьшению стабилизирующего эффекта.

Библиография

1. Джалилов А.Т., Малкандуев Ю.А., Микитаев А.К. Синтез и свойства реакционноактивных полимеров. М.: Издательство РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. 282 с.