



ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СТИРОЛА НА ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ГРУППАХ

*Хайдарова Наргиза Дилмурод кизи- ассистент кафедры “ИТ ыТМ ”
Бухарского инженерно-технологического института, Болтаев*

Аннотация. Данной статье исследованы термостабильность сополимеров метилметакрилата и стирола со стабилизирующими группами. А также изучены термической и термоокислительной деструкции полимеров и сополимеров метилметакрилата, стирола методами термогравиметрического анализа, хроматографии и монометрии, а также изменения их молекулярных масс в процессе распада. Введение в полимерную цепь небольших количеств звеньев МАБОТ, МАБТО и МАБТТ приводит к увеличению кажущейся энергии активации термораспада на 35 -55 кДж/моль относительно полимера стабилизированного низкомолекулярными 2 - меркапто- бензтиазолом, 2-оксибензтиазолом и 2-меркаптобензоксазолом, а также нестабилизированного ПММА и полистирола. Это, несомненно, свидетельствует о высокой эффективности внутримолекулярной стабилизации.

Ключевые слова: метилметакрилат, стирол, мономеры, полимер, сополимер, стабилизация, термостабильность, деполимеризация, термогравиметрия.

Исследование термостабильности сополимеров метилметакрилата и стирола со стабилизирующими группами. Для широкого использования полимерных материалов в народном хозяйстве наряду с созданием новых полимерных материалов необходимо решить еще такие важные практические задачи, как термо- и фотостабилизация полимеров и определение их срока службы в конкретных условиях эксплуатации. Решение этих задач требует

выполнения целого комплекса научно -исследовательских работ, включающего создание самостабилизирующихся полимерных систем; установление особенностей химических реакций в полимерах, выяснение механизмов термо- и фотодеструкции различных классов полимеров и действия стабилизаторов разных типов.

Определенный интерес представляет возможность повышения термостабильности полимеров за счет введения в их цепь мономерных звеньев, структурно близких к структуре стабилизирующего объекта. Это относится, в частности, к мономерам, содержащим активные атомы серы и азота в гетероцикле, в связи с их участием в разрушении пероксидных и гидропероксидных групп, образующихся в процессе деструкции и способствующих процессу цепной деполимеризации [1-6].

Исследования, проведенные с целью определения стабилизирующей эффективности S и N - виниловых и S-(мет)-акриловых производных 2- меркаптобензтиазола и 2- меркаптобензоксазола, выявили их термо - и светостабилизирующие свойства. Следовательно, использование для термо - и светостабилизации вновь синтезированных метакриловых производных 2- оксибензтиазола, 2-меркаптобензтиазола и 2- меркапто- бензоксазола значительно расширяет возможности стабилизации полимеров[7-10].

Цель данной работе является исследований термической и термоокислительной деструкции полимеров и сополимеров метилметакрилата, стирола методами термогравиметрического анализа, хроматографии и монометрии, а также изменения их молекулярных масс в процессе распада.

Динамическая термогравиметрия полиметилметакрилата (ПММА) и сополимеров ММА с незначительными (0,5 -3,0%масс.) количествами метакрилоилбензоксазол- тион(МАОТ), метакрилоилбензтиазолон (МАОТО) и метакрилоилбензтиазолтион

ТТ), показывает, что стабилизированные образцы обладают более высокой термостойкостью, чем ПММА (рис. 1 и 2). Начало термического разложения смещается в область более высоких температур. Стабилизирующие

свойства мономерных стабилизаторов наиболее эффективно проявляются при содержании в структуре полимера 0,5-1,0% звеньев МАБОТ, МАБТО и МАБТТ. В случае сополимеров стирола с аналогичным содержанием МАБОТ, МАБТО и МАБТТ тоже наблюдается подобные результаты (рис.3 и 4).

Кинетические кривые термоокислительного распада полимеров и сополимеров имеют автокаталитический характер. Это означает, что масса образцов медленно уменьшается в начале деструкции, и более быстро в относительно узком интервале температур. По мнению Грасси автокаталитический характер процесса распада с ростом температуры обусловлен накоплением структур с концевыми насыщенными группами [11-14]. Это, по-видимому, связано со случайным распадом макромолекулярной цепи звеньев сополимеров, прочность которых уменьшается при высоких температурах за счет разницы колебательного резонанса связи, реакции протекает подиспропорционирования.

Образовавшиеся концевые двойные связи с ростом температуры термоокислительного распада способствуют увеличению скорости деполимеризации.

Как видно из результатов ТГА образцов полимеров и сополимеров (табл.1 и 2), введение азот- и серосодержащих фрагментов в полимерную цепь приводит не только к повышению температуры начала потери массы образцов (10%), но и температуры разложения. Максимальная скорость разложения также смещается в область более высоких температур по сравнению с нестабилизированным образцом (рис. 5), что объясняется блокирующим эффектом кинетической цепи распада звеньями МАБОТ, МАБТО и МАБТТ. Сополимеризованные мономерные звенья оказывают более сильное стабилизирующее действие, чем адекватные количества низкомолекулярных аналогов. Наиболее сильное стабилизирующее действие проявляют мономерные звенья МАБТТ как в случае сополимера со стиролом, так и с ММА. По-видимому, стабилизирующий эффект серосодержащих мономерных звеньев при термоокислительной деструкции также связан с образованием

маломолекул. Активизация процессов деструкции при обрыве полимерных макромолекул. 1,0(3); 1,5(4) и 2,0(5) мас.% МАБТО от температуры при скорости нагрева 5°С/мин.

Кажущуюся энергию активации термоокислительной деструкции вычисляли по данным динамической термогравиметрии методом двойного логарифмирования Райха [15]. Если скорость нагревания образца при термодеструкции постоянна ($RH=const$), то в пределах небольших и равных температурных интервалов Δt для реакций любого порядка (n) справедливо уравнение

(1)

где D — $const$; W_i и W — масса образца при температурах T_i и T , соответственно.

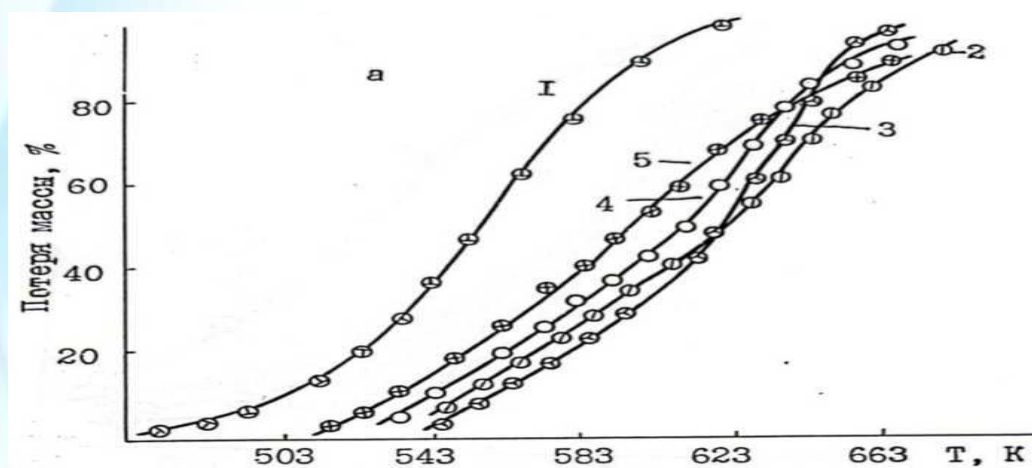


Рис.1. Зависимость потери массы ПММА(1) и сополимеров ММА с 0,5(2); 1,0(3); 1,5(4) и 2,0(5) мас.% МАБТО от температуры при скорости нагрева

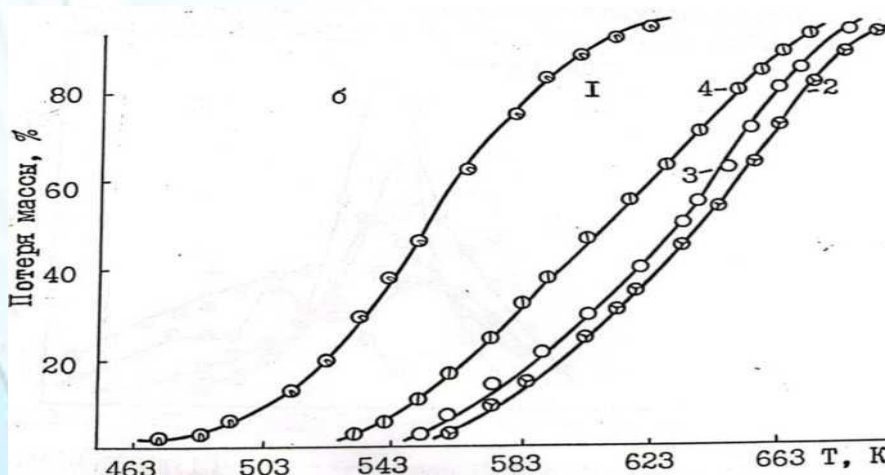


Рис.2. Зависимость потери массы ПММА(1) и сополимеров ММА с 0,5(2); 1,0(3); и 1,5(4) мас.% МАБТТ от температуры при скорости нагрева 5°C/мин.

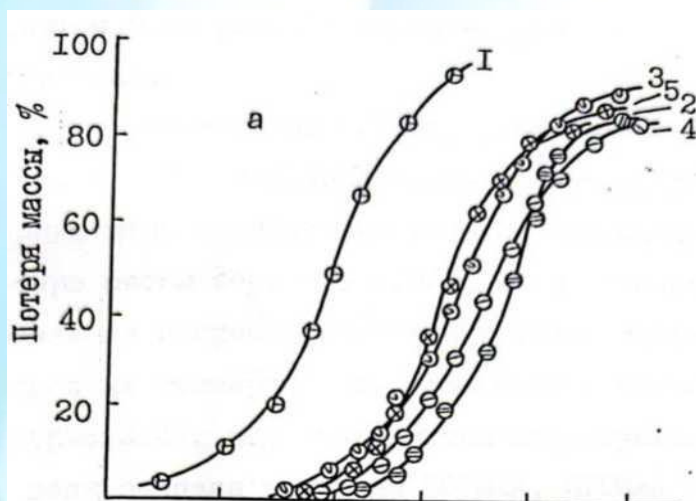


Рис.3. Зависимость потери массы полистирола(1) и сополимеров стирола с 0,5(2); 1,0(3); 2,0(4) и 3,0(5) мас.% МАБТО при скорости нагрева 5°C/мин.

С целью определения энергии активации распада полимеров и сополимеров ММА и стирола построен график зависимости двойного логарифма скорости потери массы образца от $1/T$ (рис.5).

Кажущиеся энергии активации термоокислительного распада составили 253; 238,4; 244; 228,6 кДж/моль для полистиролов, содержащих 0,5; 1,0; 2,0 и 3 масс.% МАБТО. Для полистиролов с аналогичным содержанием звеньев МАБТТ и МАБОТ ее величина

колеблется от 220 до 256 кДж/моль.

Как видно из табл.1, введение в полимерную цепь небольших количеств звеньев МАБОТ, МАБТО и МАБТТ приводит к увеличению кажущейся энергии активации термораспада на 35 -55 кДж/моль относительно полимера стабилизированного низкомолекулярными 2-меркаптобензтиазолом, 2 - оксibenзтиазолом и 2-меркапто- бензоксазолом, а также нестабилизированного ПММА и полистирола. Это, несомненно, свидетельствует о высокой эффективности внутримолекулярной стабилизации.

Таблица 1



Параметры термоокислительной деструкции химически стабилизированных образцов ПММА при неизотермическом режиме на воздухе

Содержание стабилизатора, масс. %	Температура начала разложения, К	Температура максимальной скорости потери массы, К	Максимальная потеря массы при 643 К, %	Энергия термоокислительной деструкции, кДж/моль
МАОТО				
0	528	600	93	150,0±1,2
0,5	578	630	33	186,24±1,4
1,0	581	637	38	202,0±2,3
1,5	571	634	44	184,0±1,6
3,0	555	617	62	176,7±2,1
5,0	543	624	72	163,4±2,7
МАОТТ				
0,5	583	640	32	196,4±1,2
1,0	587	538	34	201,2±1,1
1,5	566	635	33	198,6±1,7
2,0	564	628	48	194,3±1,4
3,0	549	620	58	184,0±1,7
5,0	544	621	78	174,0±2,1
МАОТ				
0,5	563	634	32	198,3±1,2
1,0	566	637	43	204,5±1,5
2,0	533	632	55	187,4±1,8
3,0	515	626	65	182,6±2,1
5,0	506	634	80	176,2±2,3
Механическая смесь ПММА с 2% 2-меркапто- бензтиазола	534	610	96	163,2±1,6
ПММА с 2% 2-оксибензтиазола	531	605	97	161,4±1,2

Для установления механизма процессов деструкции и подбора эффективных стабилизаторов необходимо определить состав газообразных и жидких продуктов деструкции и исследовать деструктированные образцы полимеров. Хроматографический анализ продуктов термоокислительного распада сополимеров ММА с небольшим содержанием звеньев МАОТ,

МАОТО или МАБТТ (0,5-5,0масс.%) показал, что основным продуктом деструкции является мономер ММА, образующийся по деполимеризационному механизму. Кроме того обнаружено небольшое количество оксидов углерода, формирующихся, по-видимому, при распаде карбометоксигрупп.

Таблица 2

Параметры термоокислительной деструкции гомо-и сополимеров стирола при неизотермическом режиме на воздухе со скоростью 50С/мин

Содержание стабилизатора, масс. %	Температура разложения при 10% потери массы, К	Температура максимальной скорости разложения, К	Потеря массы при максимальной скорости разложения, %
МАОТО			
0	601	635	70
0,5	653	705	47
1	635	710	49
2	645	686	45
3	630	678	52
МАБТТ			
0,5	665	718	37
1	684	733	34
2	628	696	
3	638	691	42
МАОТО			
0,5	686	728	48
1	672	631	50
2	648	708	58
3	639	689	70
Механическая смесь ПС+2% 2 -оксипенз-тиазола	611	641	67
ПС+2%-меркапто-бензтиазола	623	652	56
ПС+2%-меркапто-бензоксазола	615	645	64

Введение 0,25-5,0% мономерных звеньев в МАОТО, МАОТО и МАБТТ в полимерную цепь ПММА и полистирола существенно замедляет термоокислительную деструкцию (табл.3). Максимальный эффект торможения наблюдается при 0,25-1,0% МАОТО, МАОТО и МАБТТ. Дальнейшее

увеличение их содержания до 5,0% несущественно влияет на термоокислительную стабильность. Звенья МАБОТ, МАБТТ проявляют более сильное стабилизирующее действие, чем звенья МАБТО вплоть до высоких (573 К) температур. Например, при 553 К у сополимеров ММА с 0,25; 0,5 и 1,0% МАБТО скорость потери массы уменьшается в 2,6; 6,4 и 4,5 раза, а при 573 К - 2,2; 4,0 и 3,4 раза по сравнению с ПММА.

Для сополимеров ММА с аналогичным содержанием МАБТТ скорость потери массы снижается при 553 К в 2,8; 8,4 и 5,4 раза, а при 573 К - в 2,2; 5,0 и 4,0 раза соответственно. Эффективная стабилизация звеньями МАБТТ при 553 К почти вдвое выше, чем звеньями МАБТО. Количество выделившихся оксидов углерода в случае сополимера также на порядок ниже, чем в случае ПММА.

Таблица 3

Состав продуктов термоокислительной деструкции сополимеров ММА при различном содержании звеньев МАБТО, МАБТТ и МАБОТ (продолжительность деструкции 1 ч, -20кПа)

Содержание звеньев мономер стабилизатора, масс. %	Температура, К	Общая потеря, масс. %	Количество выделившегося мономера, %	Количество оксидов углерода, моль	
				CO ₂	CO
1	2	3	4	5	6
Гомополимер ПММА	523	53,3	52,7	Сл.	Сл.
	553	72,0	71,4	0,02	0,01
	573	95,3	94,6	0,03	0,01
ММА - МАБТО					
0,25	523	8,3	8,2	Сл.	Сл.
	553	27,5	27,3		
	573	42,3	42,0	0,02	
0,5	523	3,6	3,4	Сл.	
	553	11,4	11,2		
	573	25,8	23,6	0,009	
1,0	523	3,7	3,6	Сл.	
	553	15,9	15,7		
	573	27,7	27,4	0,01	0,01
3,0	523	7,1	6,8	Сл.	Сл.
	553	24,6	24,2		
	573	39,5	38,9	0,029	0,02
5,0	523	10,4	10,2	Сл.	Сл.
	553	29,7	29,3	0,015	



	573	44,1	43,2	0,035	0,02
ММА - МАБТТ					
0,25	523	5,8	5,6	Сл.	Сл.
	553	25,6	25,5		
	573	33,4	33,0	0,02	0,01
0,5	523	1,8	1,7	Сл.	Сл.
	553	8,8	8,2		
	573	19,2	19,0	0,01	
1,0	523	2,8	2,7	Сл.	Сл.
	553	13,4	13,2		
	573	24,0	23,7	0,02	
3,0	523	4,6	4,4	Сл.	
	553	17,0	16,7	0,01	0,01
	573	30,0	29,6	0,02	0,02
5,0	523	8,8	8,6	Сл.	Сл.
	553	29,0	28,4	0,02	

Выявлено, что зависимости потери массы образцов сополимеров ММА с МАБТО и МАБТТ, а также МАБОТ с ММА и стирола от содержания мономерных звеньев МАБТО, МАБТТ и МАБОТ проходят через минимум при 0,5 -2,0 масс.%. С увеличением содержания мономерных звеньев в сополимерах с ММА количество выделившегося мономера возрастает на один разрыв макроцепи, достигая максимального значения, например $3,5 \cdot 10^3$, при 523 К и концентрации МАБТО 2,0масс.%. Это свидетельствует о высокой стабилизирующей способности звеньев мономерных стабилизаторов.

№ ЛИТЕРАТУРА REFERENCE

1. Шляпников Ю.А. Антиокислительная стабилизация полимеров.// Успехи химии. 1981. Вып.6. С.1106-1140. Shlyapnikov Yu.A. Antioxidative stabilization of polymers.// Advances in Chemistry. 1981. Issue 6. P.1106-1140.
2. Шляпников Ю.А., Миллер В.Б.// Старение и стабилизация полимеров. Сб.ст. М.: Химия. 1966. С.27-38. Shlyapnikov Yu.A., Miller V.B. // Aging and stabilization of polymers. Sat.st. M.: Chemistry. 1966. P.27-38.
3. Гордон Т.Я. Стабилизация синтетических полимеров. М.: 1963. С.300. Gordon T.Ya. Stabilization of synthetic polymers. M.: 1963. P.300.
4. Кириллова Э.И., Шульгина Э.С. Старение и стабилизация термопластов. Л.: Химия. 1988. 240 с. Kirillova E.I., Shchulgina E.S. Aging and stabilization of thermoplastics. L.: Chemistry. 1988. 240 s.



5. Минин В.Н., Громов А.Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л.: Химия. 1980. 248 с.
Minin V.N., Gromov A.N. Physico-chemical resistance of polymer materials under operating conditions. L.: Chemistry. 1980. 248 p.
6. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизация полимеров. М.: Наука. 1988. 368 с. Emanuel N.M., Buchachenko A.L. Chemical physics of molecular destruction and stabilization of polymers. M.: Science. 1988. 368 p.
7. Ким А.А. Исследование фото- и термостабильности сополимеров метилметакрилата с ненасыщенными производными 2 -меркаптобензтиазола// Автореф. ... канд.хим.наук. Ташкент.1976. 25 с. Kim A.A. Study of photo- and thermal stability of copolymers of methyl methacrylate with unsaturated derivatives of 2-mercaptobenzthiazole // Author's abstract. ... Candidate of Chemical Sciences. Tashkent.1976. 25 s.
8. Аскарлов М.А., Джалилов А.Т., Яриев О.М., Алимова М.Г., Нуритдинов Н.У. Синтез и исследование сополимеров стирола с 2-тиобензтиазолметилметакрилатом// Высокомолек.соедин.1977. Т.19. № 8. С.579-581. Askarov M.A., Jalilov A.T., Yariev O.M., Alimova M.G., Nuritdinov N.U. Synthesis and study of copolymers of styrene with 2- thiobenzthiazole methyl methacrylate // High molecular weight compound. 1977. T.19. No. 8. P.579-581.
9. Аскарлов М.А., Джалилов А.Т., Яриев О.М., Едгоров Н.Н. Синтез термостабильных сополимеров метилметакрилата с фентиазинакрилатом// Докл. АН УзССР.1976. № 10. С.38 -39. Askarov M.A., Jalilov A.T., Yariev O.M., Edgorov N.N. Synthesis of thermostable copolymers of methyl methacrylate with phenthiazine acrylate // Dokl. Academy of Sciences of the UzSSR.1976. No. 10. P.38-39.
10. Бешимов Б.М., Яриев О.М., Джалилов А.Т., Мавлянов Х.Н. Синтез и исследование термостабильных полимеров стирола.Хим. ихимич.технология. Т.32. Вып 8. 1989. С.91-94. Beshimov B.M., Yariev O.M., Jalilov A.T.,



Mavlyanov Kh.N. Synthesis and study of thermostable styrene polymers. Chem. theirchemical technology. T.32. Issue 8. 1989. P.91-94.

11. Grassie N., Forronce B.J.D. Thermal Degradation of copolymers of methylmethacrylate and General characteristics of the reaction // J. Macromol. Chem. 1972. V.162.P. 93-101. Grassie N., Forronce B.J.D. Thermal Degradation of copolymers of methylmethacrylate and General characteristics of the reaction // J. Macromol. Chem. 1972. V.162.P. 93-101.

12. Grassie N., Fortune J.D. Thermal Degradation of copolymers of methyl methacrylate and n- Butyl acrylate. 1. Thermal analysis.// J. Macromol. Chem. 1972.V 8.N 162.P.101- 110. Grassie N., Fortune J.D. Thermal Degradation of copolymers of methyl methacrylate and n-Butyl acrylate. 1. Thermal analysis.// J. Macromol. Chem. 1972.V 8.N 162.P.101-110.

13. Grassie N., Fortune J.D. Thermal Degradation of Copolymers of Methyl Methacrylate and n- Butyl Acrylate.2. //Makromol.Chem.1973. V.168.P.1-12.

Grassie N., Fortune J.D. Thermal Degradation of Copolymers of Methyl Methacrylate and n-Butyl Acrylate.2. //Makromol.Chem.1973. V.168.P.1-12.

14. Grassie N., Fortune J.D. Thermal Degradation of Copolymers of Methyl Methacrylate and n- Butyl Acrylate.A. //Makromol.Chem. 1973.V.169. P.117-127.

Grassie N., Fortune J.D. Thermal Degradation of Copolymers of Methyl Methacrylate and n-Butyl Acrylate.A. //Makromol.Chem. 1973.V.169. P.117-127.

15. Райх Л., Леви Д.// Новое в методах исследование полимеров. М.: Мир. 1968. Reich L., Levy D. // New methods for studying polymers. М.: Mir. 1968. P.148. C.148.

16. Мавлонов Б.А., Чориев И., Хайдаров А.А., Ёриев О.М. Полиметилметакрилат асосида олинган композицияларнинг термобаркарорлигини урганиш. Межд. Научно- техн. конф. Современные проблемы технических наук.-Тошкент. 27-29 сент. - 1999. Mavlonov B.A., Choriev I., Khaidarov A.A., Yoriev O.M. Polymethyl methacrylate asosida olingan kompozitsionlarning termobar karorligini urganish. Int. Scientific and



technical conference. Modern problems of technical sciences. - Tashkent. 27-29 Sep. - 1999.

17. Мавлонов Б.А., Чориев И.К., Яриев О.М., Худойназарова Г.А. Изучение термостабильности химически стабилизированных сополимеров метилметакрилата. Депонировании в ГКРНТ ВИНТИ. - Москва. - 2000. №2513-В 00.от 29.09.00.-5с. Mavlonov B.A., Choriev I.K., Yariev O.M., Khudoynazarova G.A. Study of the thermal stability of chemically stabilized methyl methacrylate copolymers. Deposition in the State Register of Scientific Research and Technology VINITI. - Moscow. - 2000. No. 2513. - At 00.00.09.29.00.-5s.

18. Мавлонов Б.А., Чориев И.К., Фозилов С.Ф., Худойназарова Г.А. Исследование термостойкости сополимеров метилметакрилата с бензоксазолти онметила крилатом. Халкаро илмий анжуман илмий маколалар туплами. Инновация. - 2000. - Бухоро. - 2000. - с.148- 149. Mavlonov B.A., Choriev I.K., Fozilov S.F., Khudoynazarova G.A. Study of the heat resistance of copolymers of methyl methacrylate with benzoxazole thione methyl acrylate. Innovation. - 2000. - Bukhoro. - 2000. - p.148-149.

19. Мавлонов Б.А., Чориев И.К., Ихтиёрова Г.А., Хайдаров А.А. Полиметилметакрилат асосида олинган композицияларнинг термо баркарорлигини урганиш. Бухоро университета илмий ахборотлари. - 2001. - №1. - с.58-61. Mavlonov B.A., Choriev I.K., Volkhova G.A., Khaidarov A.A. Polymethylmethacrylate based on olingane is compositionally capable of heat treatment of urganish olinganide. Bukhara University of Informatics Science. - 2001. - No.1. - pp.58- 61.

20. Мавлонов Б.А., Чориев И.К., Худойназарова Г.А., Хайдаров А.А. Исследование при высокотемпературном окислении полимерных композиции на основе полиметилметакрилата. Композиционные материалы. Ташкент. - 2001. - №2. - с.8-11. Mavlonov B.A., Choriev I.K., Khudoynazarova G.A., Khaidarov A.A. Study of high-temperature oxidation of polymer compositions based on polymethyl methacrylate. Composite materials. Tashkent. - 2001. - No.2. - p.8-11.



21. Мавлонов Б.А., Чориев И.К., Идиева Л. Самостабилизирующие полимерные системы на основе полиметилметакрилата. Мат. межд. научно-практ. конф. Туки-мачилик-2002.-Ташкент.-2002.-с.143. Mavlonov B.A., Choriev I.K., Idieva L. Self-stabilizing polymer systems based on polymethyl methacrylate. Mat. intl. scientific-practical conf. Tuki-machilik- 2002.-Tashkent.-2002.-p.143.

УДК: 624:69.035.4

ВОДА В РАСТИТЕЛЬНОЙ КЛЕТКЕ