



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **41029** (13) **U**  
(51) МПК (2009)  
C08L 9/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) ЗАСТОСУВАННЯ М- ТА П-ІМІДОФЕНІЛ(МЕТ)АКРИЛАТІВ ЯК АНТИОКСИДАНТІВ ПОЛІСТИРОЛУ

1

(21) u200900298

(22) 16.01.2009

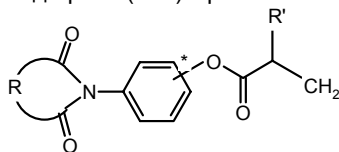
(24) 27.04.2009

(46) 27.04.2009, Бюл.№ 8, 2009 р.

(72) КОЛЕНДО ОЛЕКСІЙ ЮРІЙОВИЧ, UA, ДЕМ-  
ЧЕНКО ОЛЬГА ВІКТОРІВНА, UA, НЕСТОРАК  
ЮЛІЯ СЕРГІЇВНА, UA, ЮХИМЕНКО НАТАЛІЯ МИ-  
КОЛАЇВНА, UA

(73) КОЛЕНДО ОЛЕКСІЙ ЮРІЙОВИЧ, UA, ДЕМ-  
ЧЕНКО ОЛЬГА ВІКТОРІВНА, UA, НЕСТОРАК  
ЮЛІЯ СЕРГІЇВНА, UA, ЮХИМЕНКО НАТАЛІЯ МИ-  
КОЛАЇВНА, UA

(57) 1. Застосування м- та п-  
імідифеніл(мет)акрилатів загальної формули

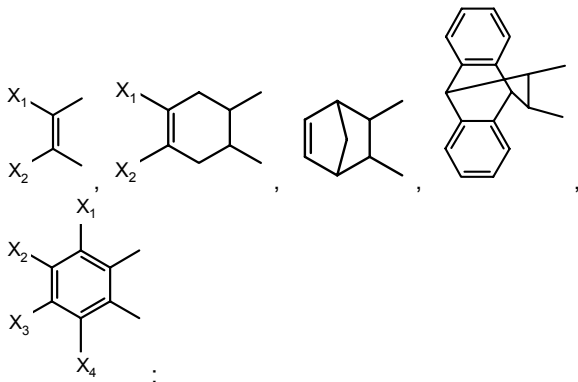


де \* означає, що радикал  може

бути приєднаний в мета- або параположенні фені-  
льного кільця, тобто м- та п-ізмери;

R' являє собою CH<sub>3</sub> або H;

R являє собою радикал, вибраний з групи, що  
включає:

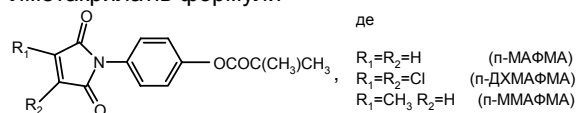


2

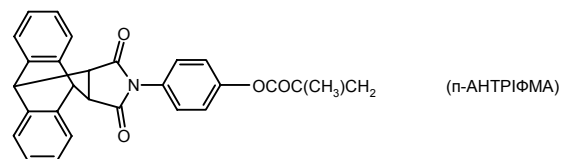
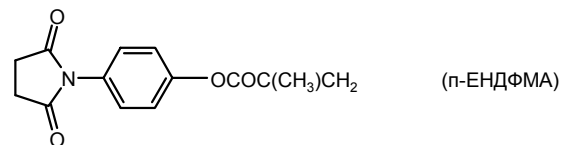
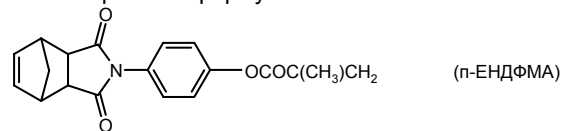
де X<sub>1</sub> являє собою H, CH<sub>3</sub>, Cl, NO<sub>2</sub>, X<sub>2</sub> являє собою  
H, Hal, CH<sub>3</sub>, X<sub>3</sub>=X<sub>4</sub> являють собою H, Hal;

при концентрації від 0,5 до 7 % моль, як антиокси-  
дантів полістиролу.

2. Застосування за п. 1, де м- та п-  
імідифеніл(мет)акрилати вибрані з малеїмідифені-  
лметакрилатів формули



3. Застосування за п. 1, де м- та п-  
імідифеніл(мет)акрилати вибрані з сукцинімідифе-  
нілметакрилатів формули

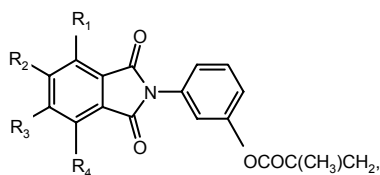


4. Застосування за п. 1, де м- та п-  
імідифеніл(мет)акрилати вибрані з фталімідифені-  
лметакрилатів формули

(13) **U**

(11) **41029**

(19) **UA**



де

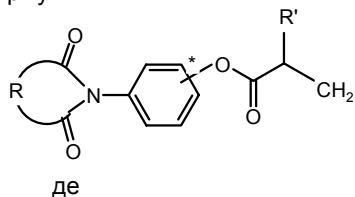
$R_1=R_2=R_3=R_4=H$  (м-ФТІФМА)  
 $R_1=NO_2, R_2=R_3=R_4=H$  (м-НФТІФМА)  
 $R_1=R_2=R_3=R_4=Cl$  (м-ПХФТІФМА)

Дана корисна модель відноситься до галузі хімії високомолекулярних сполук, зокрема, до застосування м- та п-імідофеніл(мет)акрилатів при різній концентрації як антиоксидантів полістиролу.

Термічна деструкція полімерних матеріалів в присутності кисню є найвпливовішим фактором погіршення їх механічних властивостей під час експлуатації. Підвищення стійкості полімерних матеріалів до дії зовнішніх факторів: високих температур, кисню та ін. ставить завдання пошуку нових термостабілізаторів, які є більш ефективними, більш стійкими та менш дорогими.

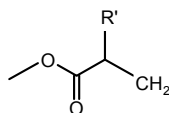
З рівня техніки відомі сполуки, що використовуються як стабілізатори полістиролу. Зокрема, у [SU 956504, 07.09.1982], розкрито застосування біс-(1-феніл-3-метил-4-амінометил-5-піразоліону)метану як світлостабілізатору полістиролу. З [SU 871487, 07.11.1987], відомі 2,2,6,6-тетраметилпіперидиламіди насичених карбонових кислот як світло- та термостабілізатори полістиролу, стійкого проти удару. В [u200813992, поданий 05.12.2008], розкриті м- та п-імідофеніл(мет)акрилати, які при введенні в полімер шляхом кополімеризації здійснюють термостабілізуючу дію на полістирол.

Об'єктом даної корисної моделі є застосування м- та п-імідофеніл(мет)акрилатів загальної формули:



де

\* означає, що радикал

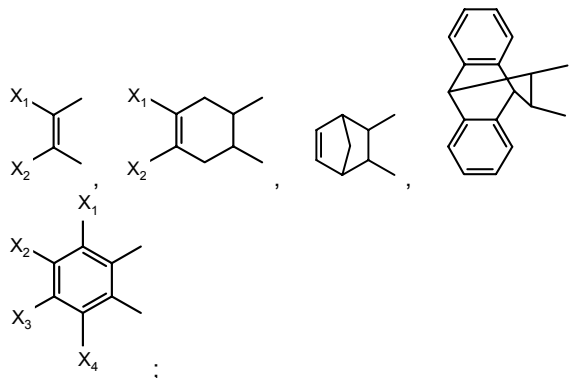


може

бути приєднаний в мета- або параположенні фенільного кільця, тобто м- та п- ізомери;

$R'$  являє собою  $CH_3$  або  $H$ ;

$R$  являє собою радикал, вибраний з групи, що включає:



де  $X_1$  являє собою  $H, CH_3, Hal, NO_2$ ,  $X_2$  являє собою  $H, Hal, CH_3$ ,  $X_3=X_4$  являє собою  $H, Hal$ ;

при концентрації від 0.5 до 7% моль, як антиоксидантів полістиролу.

Переважають м- та п-імідофеніл(мет)акрилати вибрані з групи, що включає:

малеїмідофенілметакрилати,  
сукцинімідофенілметакрилати та  
фталімідофенілметакрилати.

Переважають малеїмідофенілметакрилати вибрані з групи, що включає:

п-малеїмідофенілметакрилат(п-МАФМА),  
п-(3,4-дихлормалеїмідо)фенілметакрилат (п-ДХМАФМА) та  
п-(3-метилмалеїмідо)фенілметакрилат(п-ММАФМА).

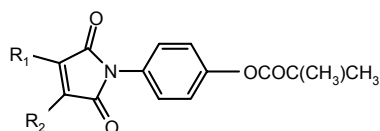
Переважають сукцинімідофенілметакрилати вибрані з групи, що включає:

п-метакрилоїлоксифенілімід-біцикло-[2,2,1]-гептен-2,3-дикарбонової кислоти,  
(п-ендікімідофенілметакрилат) (п-ЕНДФМА) та  
(9,10-дигідроантрацен-9,10-ендо- $\alpha, \beta$ -сукцинімідо)фенілметакрилат (п-АНТРІФМА).

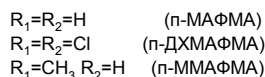
Переважають фталімідофенілметакрилати вибрані з групи, що включає:

м-(3-нітрофталімідо)фенілметакрилат (м-НФТІФМА) та  
м-(перхлорфталімідо)фенілметакрилат(м-ПХФТІФМА).

Зокрема, було досліджено такі малеїмідофенілметакрилати, як п-малеїмідофенілметакрилат (п-МАФМА), п-(3,4-дихлормалеїмідо)фенілметакрилат (п-ДХМАФМА) та п-(3-метилмалеїмідо)фенілметакрилат (п-ММАФМА), будову яких проілюстровано загальною формулою:

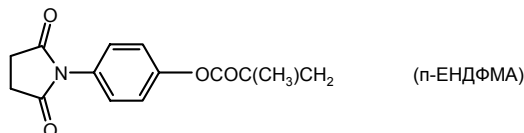
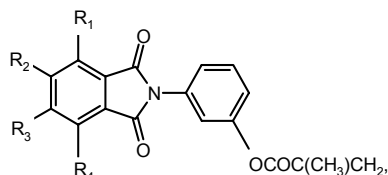
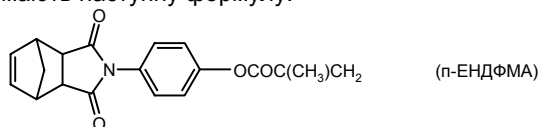


де

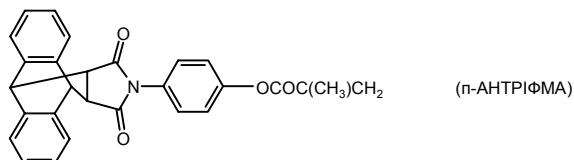


Вказані малеїмідфенілметакрилати було отримано ацилюванням відповідних п-гідроксифенілмалеїмідів хлорангідридом метакрилової кислоти у присутності триетиламіну за допомогою методики, описаної в [Сыромятников В.Г., Колендо А.Ю., Паскаль Л.П., Шаповалова Е.Л. Синтез и полимеризация м-сукцинимидофенил(мет)акрилатов // Вестник КГУ. - 1990. - Вып. 31. - С. 44-47].

Було досліджено також деякі сукцинімідфенілметакрилати, які одержували за допомогою реакції Дільса-Альдера, описаної в [Колендо А.Ю., Сыромятников В.Г., Паскаль Л.П. (Мет)акриловые мономеры на основе продуктов конденсации малеинового ангидрида по Дильсу-Альдеру // Укр. хим. Журнал. - 1990. - Т. 56. - №6. - С. 647-651], а саме - п-метакрилоїлоксифенілмід-біцикло-[2,2,1]-гептен-2,3-дикарбонової кислоти (п-ендікімідфенілметакрилат) (п-ЕНДФМА), п-сукцинімідфенілметакрилат (п-СІФМА) та (9,10-дигідроантрацен-9,10-ендо- $\alpha,\beta$ -сукцинімід)фенілметакрилат (п-АНТІФМА), які мають наступну формулу:



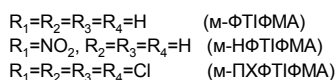
(п-ЕНДФМА)



(п-АНТІФМА)

Було досліджено також фталімідфенілметакрилати, які містять фталімідний цикл, такі як м-фталімідфенілметакрилат (м-ФТІФМА), м-(3-нітрофталімід)фенілметакрилат (м-НФТІФМА) та м-(перхлорфталімід)фенілметакрилат (м-ПХФТІФМА). Ці речовини отримано ацилюванням відповідних м-гідроксифенілфталімідів хлорангідридом метакрилової кислоти у присутності триетиламіну, як описано в [Сыромятников В.Г., Колендо А.Ю., Паскаль Л.П., Шаповалова Е.Л. Синтез и полимеризация м-сукцинимидофенил(мет)акрилатов // Вестник КГУ. - 1990. - Вып. 31. - С. 44-47]:

де



#### Перелік фігур:

На Фіг.1 наведено фрагменти термогравіметричних (ТГ) кривих для ПС (1) та ПС-п-ЕНДФМА при вмісті додатку 0.5 (2), 1 (3), 2 (4), 3 (5), 5 (6) та 7 % моль. (7).

На Фіг.2 наведено характеристичні температури термоокиснювальної деструкції:  $T_{10\%}$  (1),  $T_{50\%}$  (2) і  $T_{\text{макс}}$  (3) для ПС-п-ЕНДФМА в залежності від вмісту додатку.

Дана корисна модель може бути проілюстрована за допомогою наступних прикладів.

#### Приклад 1

Полістирол та його зразки модифіковані 0.5, 1, 2, 3, 5 та 7% моль. п-ЕНДФМА були одержані радикальною термоініційованою полімеризацією. Використовували свіжоперегнаний стирол фірми "Aldrich" та ініціатор азо-біс-ізобутиронітрил (АІБН). Очищення одержаних кополімерів здійснювали подвійним переосадженням з етилацетату в ізопропанол і наступним висушуванням до постійної маси у вакуумі.

#### Приклад 2

Термоокиснювальну деструкцію одержаних полімерних зразків досліджено методом динамічного термогравіметричного аналізу на дериватографі Q-1500 "квазі" системи F.Paulik, G.Paulik and L.Erdey в інтервалі температур 20-500°C при швидкості нагрівання 5град·хв<sup>-1</sup> в атмосфері повітря. Наважка полімеру становила 80-100мг. Еталонною речовиною слугував оксид алюмінію (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Для кожного зразка одночасно реєстрували втрату маси (W) і швидкість втрати маси з ростом температури, за якими потім будували ТГ криві, наведені на Фіг.1. З експериментальних даних визначали температури початку ( $T_{\text{поч.}}$ ) і кінця ( $T_{\text{кін.}}$ ) деструкції, температуру максимальної швидкості деструкції ( $T_{\text{макс}}$ ) та температури, які відповідають 10% і 50% втраті маси зразками.

Вміст додатку суттєво впливає на температуру початку термоокиснювальної деструкції ПС. Інгибуючий ефект п-ЕНДФМА починає проявлятися при його вмісті 1% моль, і не змінюється при збільшенні цієї концентрації до 3% моль. Найбільш

суттєвий зсув температури початку термоокиснювальної деструкції ПС в область більш високих температур (на 43°) відбувається при збільшенні концентрації п-ЕНДФМА від 3 до 5% моль. Подальше збільшення вмісту додатку не впливає на цей параметр. Уповільнюючі властивості п-ЕНДФМА ілюструються даними наведеними в Таблиці 1 та на Фіг.1. Характеристичні температури термоокиснювальної деструкції ПС-п-ЕНДФМА ( $T_{10\%}$ ,  $T_{50\%}$  та  $T_{\text{макс}}$ ) зсуваються в бік більш високих температур при збільшенні вмісту додатку до 5% моль, а далі практично не змінюються. При порівнянні характеристик температур термоокиснювальної деструкції ПС з такими для немодифікованого полімеру виявилось, що п-ЕНДФМА дещо уповільнює цей процес вже при його вмісті 0.5%

моль. Збільшення вмісту додатку від 1 до 3% моль, приводить до суттєвого уповільнення процесу термоокиснювальної деструкції ПС ( $T_{10\%}$  зсувається в бік більш високих температур на 58°,  $T_{50\%}$  на 69°, а  $T_{\text{макс}}$  на 60°, відповідно), але не впливає на інгібуючі властивості (температура початку деструкції залишається незмінною). Введення 5 та 7% моль. п-ЕНДФМА до ПС найбільш суттєво впливає на початкову стадію термоокиснювальної деструкції полістиролу ( $T_{10\%}$  зсувається в бік більш високих температур на 80°, в той час як  $T_{\text{макс}}$  на 60° та на 64° для 5 та 7% моль. вмісту додатку, відповідно).

В Таблиці 1 наведено характеристичні температури термоокиснювальної деструкції для ПС-п-ЕНДФМА при різному вмісті додатку.

Таблиця

Вміст п-ЕНДФМА, % моль.	$T_{\text{поч.} \div T_{\text{кін}}}^{1)}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T^{2)}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}^{3)}, ^\circ\text{C}$	$T_{50\%}^{4)}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{макс}}^{5)}, ^\circ\text{C}$
0	284-416	132	319	373	384
0.5	284-435	151	336	390	401
1	306-441	135	346	398	415
2	306-460	154	361	413	430
3	306-470	164	377	428	435
5	327-480	153	399	442	444
7	327-490	163	399	446	448

1) Температури початку і кінця деструкції

2) Величина температурного інтервалу деструкції

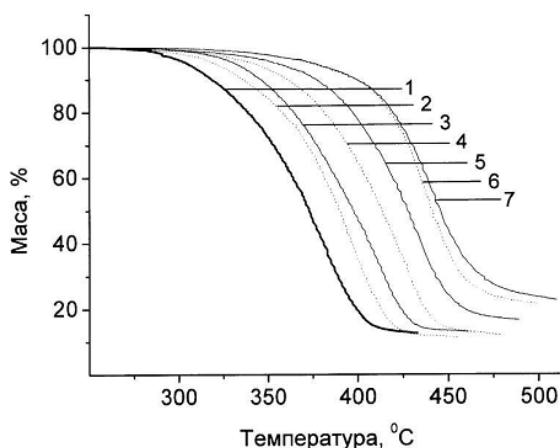
3) Температура 10% втрати маси

4) Температура 50% втрати маси

5) Температура максимальної швидкості деструкції

Таким чином, отримані результати показали, що інгібуючі та уповільнюючі властивості м- та п-імідофеніл(мет)акрилатів проявляються по-різному в залежності від вмісту додатку, а ефективність їх антиоксидантної дії має експоненціальний

характер, що ілюструє Фіг.2. Виявлено, що оптимальною концентрацією м- та п-імідофеніл(мет)акрилатів для ефективної термо-стабілізації полістиролу в атмосфері кисню є 5% моль.



Фіг. 1

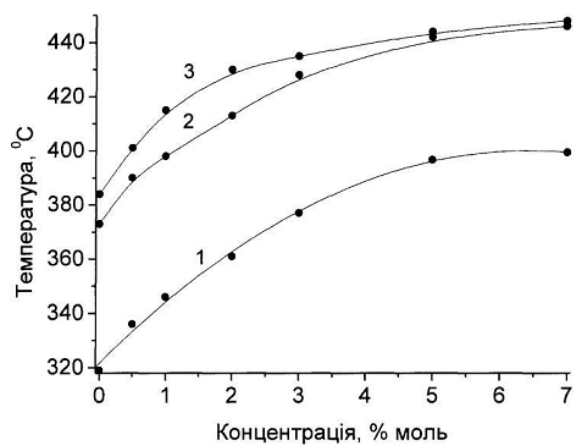


Fig. 2