

УДК 678+541.64+544.4+66.095

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1\(60\).3](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1(60).3)

Антон МАРТИНЕС-ГАРСІЯ¹, асп.
ORCID ID: 0000-0002-6098-5046
e-mail: martynnes1997@gmail.com

Даниїл ІСАЄВ¹, студ.
ORCID ID: 0009-0009-5436-0099
e-mail: danilisaev523@gmail.com

Наталія ЮХИМЕНКО¹, канд. хім. наук, доц.
ORCID ID: 0000-0002-6736-9860
e-mail: yukhimenko_natali@knu.ua

Олексій КОЛЕНДО¹, д-р хім. наук, проф.
ORCID ID: 0000-0002-8137-317X
e-mail: akolendo@ukr.net

Кшиштоф ГОЛЕЦ², канд. хім. наук, доц.
ORCID ID: 0000-0002-7816-2785
e-mail: k.golec@urad.edu.pl

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна
²Радомський університет імені Казимира Пуласького, Радом, Польща

ВПЛИВ МОДИФІКАТОРІВ НА ОСНОВІ АЗОЛВІСНИХ ФЕНІЛМЕТАКРИЛАТІВ НА ТЕРМОСТАБІЛЬНІСТЬ ПОЛІСТИРОЛУ

Вступ. У цьому дослідженні вивчено вплив 4-(1H-піразол-1-ілметил)фенілметакрилату (m1) і 4-(1H-1,2,4-триазол-1-іл)фенілметакрилату (m2) на кінетику та параметри процесу термоокиснювальної деградації модифікованого ними полістиролу за допомогою динамічного термогравіметричного аналізу (ТГА).

Методи. Синтез полістиролу та модифікованих зразків проводили методом внутрішньоланцюгового легування додаванням 3 мол.% мономерних добавок до базового мономеру під час його радикальної термоініційованої полімеризації.

Результати. Поведінку термоокиснювальної деградації зразків модифікованого полістиролу було проаналізовано та порівняно з немодифікованим полістиролом, синтезованим за ідентичних умов. Порівняння мало на меті оцінити, як введення азолвісних фенілметакрилатів впливає на термічну стабільність полістиролу. Використовуючи кінетичну модель Коутса – Редферна, оброблено дані термогравіметричного аналізу та розраховано енергію активації (E_a), передекспоненціальний фактор (Z) і константу швидкості (k) деградації.

Висновки. Показано, що мономер m2 під час ковалентного введення в полімер може рекомендуватись для практичного застосування у процесі виготовлення термостабілізованого полістиролу.

Ключові слова: полістирол, азоли, фенілметакрилати, термоокиснювальна деструкція, термогравіметрія, кінетичні характеристики, енергія активації, термостабілізація.

Вступ

Стабілізація полімерів є високоефективною стратегією збереження трудових витрат, природних ресурсів та енергії (Jenkins, 1978). Серед різноманітних методів термостабілізації особливо виділяється внутрішньоланцюгове легування, яке передбачає введення невеликої кількості мономерної добавки до основного мономеру під час його полімеризації. Як результат основний полімер зберігає свої початкові фізико-механічні властивості, а добавки діють як високоефективні термо-, фото- та біостабілізатори або забезпечують синергійний ефект (Syromiatnikov et al., 1998). Такий підхід є ефективним, оскільки такі стабілізуючі добавки легко кополімеризуються зі стирилом і не "випотівають" під час переробки та використання, подовжуючи тим самим термін служби полімеру.

Ефективність мономерних стабілізаторів зумовлена ефектом "чужорідної ланки", який гальмує процес термоокиснювальної деструкції (Tilloev et al., 2022). Цей ефект особливо виражений у мономерах, що містять у своїх гетероциклічних структурах активні атоми нітрогену. Ці атоми відіграють вирішальну роль у розкладі гідропероксиду та пероксидних груп, що утворюються під час деградації, тим самим запобігаючи процесу ланцюгової деполімеризації (Tilloev et al., 2022). Оскільки точних експериментальних даних про ефективність стабілізатора в кожному конкретному випадку немає, емпіричний вибір

стабілізаторів залишається вирішальним. Серед потенційних кандидатів у термостабілізатори – мономери, що містять 1,3,4-триазольне або піразольне кільце, оскільки такі сполуки вже використовуються для захисту полімерів від дії світла та тепла. Так, заміщені N-фенілбензотриазоли широко використовуються у промисловості як термо- та фотостабілізатори. Показано, що модифікуючі ланки піразолу, пов'язані з ланцюгами ПВХ, підвищують фотостабільність останнього (Manal et al., 2024). Фрагмент 1,2,3-триазолу все більше визнається потужним негалогенованим антипіреном, що демонструє значні перспективи для промислового впровадження в найближчому майбутньому (Sykam et al., 2022). Розроблено нову групу ефективних антиоксидантів на основі піразолу, імідазолу та індолу (Schulz et al., 1976). Синтезовано азометинові комплекси на основі 4-аміноантипірину, які за даними ТГА, характеризуються високою стабільністю до 400 °C, тому автори пропонують ці сполуки як добавки для стабілізації та підвищення стійкості продуктів до термічного розкладання (Bushra et al., 2023). Синтезовано нові гетероциклічні сполуки, які поєднують 1,2,3-триазольний і 1,3,4-тіадіазольний цикли в одній молекулі, демонструючи помітну термічну стабільність (Nahi et al., 2019). Створено кополімери з 1,2,3-триазоловими кільцями, які демонструють підвищену термічну стабільність порівняно з багатьма комерційними кополімерними матеріалами (Najem, 2022). Встановлено, що введення

до ПЕВТ (поліетилен високого тиску) піразолвмісних добавок у кількості 0,05–0,10 мас. % збільшує термостабільність полімеру ефективніше, ніж промисловий термостабілізатор Тіоалкофен МБП (4,4'-тіобіс(3-метил-6-трет-бутилфенол)).

Тому, метою роботи було вивчити вплив добавок азолвмісних фенілметакрилатів на кінетику та на параметри процесу термоокиснювальної деструкції полістиролу.

Методи

4-(1H-1,2,4-триазол-1-іл)фенол, >95% та 4-(1H-піразол-1-ілметил)фенол, >95 % були використані від Aldrich Chemical. Стандартні процедури дистиляції проводили для стирулу, етилацетату, триетиламіну та ДМФА безпосередньо перед використанням. 2,2-азобіс(ізобутиронітрил) (АІБН) перекристалізували з метанолу, а метакрилоїл хлорид перед використанням перегнали у вакуумі. Усі інші реагенти й розчинники були комерційно доступними та використовувалися в тому вигляді, у якому вони були отримані. Спектри ^1H -ЯМР записували для всіх сполук за допомогою спектрометра Mercury (Varian) 400 МГц, у розчинах DMSO-d_6 . Хімічні зсуви (δ) наведено у м.ч.; як внутрішній стандарт використовували тетраметилсилан (ТМС). Термогравіметричний аналіз (ТГА) і диференціальний термогравіметричний аналіз (ДТГА) проводили в атмосфері повітря за допо-

могою термоаналізатора Shimadzu DTG-60H. Зразки вагою 4–5 мг нагрівали від кімнатної температури до 600 °C зі швидкістю нагрівання 10°C/хв. Як стандарт для порівняння використовували $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Динамічний термогравіметричний аналіз використовувався для вивчення термоокиснювальної деструкції зразків полімерів в неізотермічному режимі. Для кожного зразка одночасно реєстрували втрату маси (криві ТГ) і швидкість втрати маси (криві ДТГ). Кількісні характеристики деградації, включаючи температури початку (T_i) і завершення (T_f) термоокиснювальної деградації, визначали шляхом проєктування на вісь температури точок перетину дотичних, проведених до гілок кривої ДТГ, розташованих до та після точки перегину.

Методика синтезу 4-(1H-піразол-1-ілметил)фенілметакрилату m1 (див. рис. 1). До 0,05 моль розчину 4-(1H-піразол-1-ілметил)фенолу, розчиненого в 10 % розчині лугу, додають по краплях 0,13 моль метакрилоїлхлориду у присутності фенотіазину як інгібітора радикальної полімеризації. Розчин інтенсивно перемішують протягом 4 год за 0–10 °C. Осад, що утворився, фільтрують, промивають водою до нейтральної реакції та сушать на повітрі. Отриманий продукт перекристалізовують з водно-спиртової суміші. Отримують безбарвний мономер. Вихід 65 %.

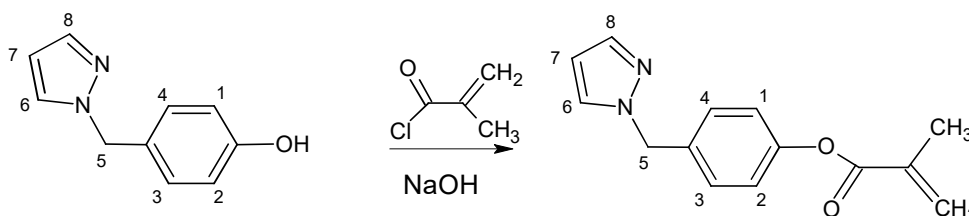


Рис. 1. Схема синтезу 4-(1H-піразол-1-ілметил)фенілметакрилату m1

Методика синтезу 4-(1H-1,2,4-триазол-1-іл)фенілметакрилату m2 (див. рис. 2). За інтенсивного перемішування охолоджений (0–5 °C) розчин 0,05 моль параамінофенілтриазолу у 60 мл тетрагідрофурану змішують з 0,1 моль триетиламіну. Потім по краплях додають 0,15 моль метакрилоїлхлориду і суміш перемішують

протягом 4 год. Утворений осад гідрохлориду триетиламіну відфільтровують, а розчинник видаляють під вакуумом. Осад очищають перекристалізацією з метилтрет-бутилового етеру. Безбарвний мономер сушать на повітрі. Вихід 75 %.

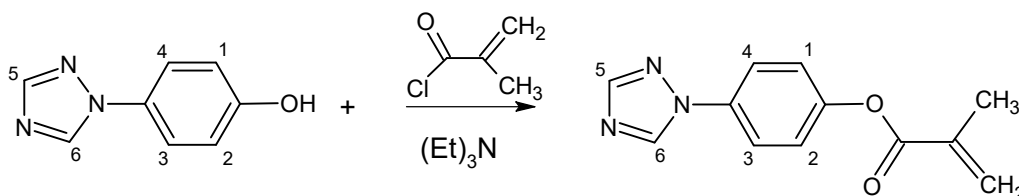


Рис. 2. Схема синтезу 4-(1H-1,2,4-триазол-1-іл)фенілметакрилату m2

Загальна методика синтезу полістиролу ПС і його модифікованих зразків ПС-m1 і ПС-m2 (див. рис. 3). Полістирол і його модифіковані зразки синтезують методом радикальної термоініційованої полімеризації. Свіжодистильований стирол (0,035 моль) додають до 60 мл етилацетату. Для модифікованих зразків також додають 3 мол. % метакрилату m1 або m2. Потім як ініціатор вводять 1 мас. %

від загальної маси мономерів АІБН і розчин нагрівають зі зворотним холодильником протягом 15 год. Далі реакційну суміш упарюють до 20 мл, охолоджують і осаджують у 100 мл етанолу. Полімер фільтрують, двічі переосаджують з етилацетату в етанол і сушать до постійної маси у вакуумі за 50 °C. Вихід становить 12–14 %.

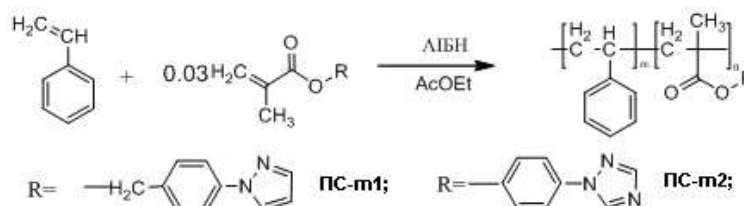


Рис. 3. Схема синтезу полістиролу та його модифікованих зразків ПС-m1 і ПС-m2

Результати

Із використанням наведених у попередньому розділі методик було синтезовано фенілметакрилати, характеристики яких наведено нижче.

4-(1H-піразол-1-ілметил)фенілметакрилат (m1). Вихід 65 %. Безбарвний мономер. ¹H-ЯМР (400 MHz, DMSO-d₆), δ, ppm: 7.71(1H, d, H8), 7.41(1H, d, H6), 7.08 (d, J = 8 Hz, 2H, H3, H4), 6.72 (d, J = 8 Hz, 2H, H1, H2), 6.21 (1H, m, H7), 5.83 (1H, s, trans = CH₂), 5.49 (1H, s, cis = CH₂), 5.16 (2H, s, CH₂), 2.03 (3H, s, CH₃).

4-(1H-1,2,4-піразол-1-іл)фенілметилакрилат (m2). Вихід 75 %. Безбарвний мономер. ¹H-ЯМР (400 MHz, DMSO-d₆), δ, ppm: 9.27 (s, 1H, H6), 8.23 (s, 1H, H5), 7.88 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H3, H4), 7.36 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H1, H2), 6.30 (1H, s, trans = CH₂), 5.92 (1H, s, cis = CH₂), 2.01 (3H, s, CH₃).

Для більш поглибленого аналізу результатів ТГ/ДТГ розраховано формальні кінетичні параметри для різних стадій процесу деградації: передекспоненціальний фактор (Z) і константу швидкості (k).

Для визначення порядку реакції й розрахунку ефективних кінетичних параметрів отримані дані оброблено за допомогою рівняння Коутса – Редферна (Coats, & Redfern, 1964):

$$\ln \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} = \ln \frac{ZR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) - \frac{E}{RT}, \quad (1)$$

де α – масова частка зразка, що розклався за час t, β – швидкість нагрівання (°C·с⁻¹), n – кінетичний порядок процесу, E – енергія активації (Дж·моль⁻¹), Z – передекспоненціальний фактор у рівнянні Арреніуса (с⁻¹), R – універсальна газова стала (Дж·моль⁻¹·K⁻¹), T – абсолютна температура (K).

Залежність $\ln[1-(1-\alpha)^{1-n}]/T^2(1-n)$ від 1/T за правильного вибору n має виглядати як пряма лінія, кут нахилу якої визначається як -E/R. Правильність вибору кінетичного порядку підтверджується максимальним значенням коефіцієнта детермінації R² для лінійної кореляції.

У графічному зображенні рівняння (1) для реакції першого порядку має такий вигляд:

$$\ln \left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \frac{ZR}{\beta E} - \frac{E}{RT}, \quad (2)$$

де $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ лінійно залежить від 1/T.

Енергію активації визначають за нахилом отриманих прямих. Перетинання осі Y, задане лініями, дорівнює

$\ln(ZR/\beta E)$, звідки потім знаходять третій кінетичний параметр – передекспоненціальний фактор Z. Застосовність обраної моделі оцінюється за допомогою коефіцієнта детермінації R².

Четвертий кінетичний параметр – константу швидкості k процесу протягом термоокиснювальної деградації та за T = T_{max} – визначали за значеннями E та Z за рівнянням Арреніуса:

$$k = Z \cdot e^{-E/RT}. \quad (3)$$

Метою цієї роботи було дослідити термостабілізуючі ефекти азольмісних мономерів m1 і m2 під час їхнього ковалентного включення в полістирол шляхом радикальної термоініційованої кополімеризації зі стирилом. Синтез проводили кип'ятінням 3 % молярної кількості модифікаторів m1 або m2 відносно стиrolу разом з 1 % мас. АІБН як ініціатора в етилацетаті протягом 15 год (див. рис. 3). Вихід полімерів становив 12–14 %. Термоокиснювальну деструкцію модифікованих зразків полістиролу порівнювали з немодифікованим полістиролом, отриманим за ідентичних умов. Порівняння мало на меті оцінити, як введення модифікаторів вплинуло на термостійкість полістиролу. Попередні дослідження молекулярної маси зразків полістиролу, модифікованих імідофенілметакрилатами, показали, що ковалентне введення до 5 % добавок істотно не впливає на молекулярну масу, молекулярно-масовий розподіл і полідисперсність полістиролу (Nestorak et al., 2008).

Термоокиснювальну деструкцію зразків полістиролу вивчали дериватографічним методом. На рис. 1 наведено фрагменти кривих деградації ТГ (а) і ДТГ (б) полістиролу (ПС) та його модифікованих зразків – ПС-m1, ПС-m2, у атмосфері повітря. Термогравіметричні (ТГ) криві ілюструють втрату маси як функцію температури, дозволяючи спостерігати загальний процес термічної деградації зразків. Диференційні термогравіметричні (ДТГ) криві відображають швидкість втрати маси як функцію температури, виділяючи ключові точки розкладання для кожного зразка під впливом добавки. Відмінності, що спостерігаються на кривих ТГ і ДТГ для полістиролу і його модифікованих зразків, вказують на відмінності у їхній термічній стабільності через введення добавок. Ці варіації кількісно представлені характерними температурами термоокиснювальної деградації, які узагальнено в табл. 1.

Таблиця 1

Характеристичні температури деградації зразків полістиролу (°C).
Δt – різниця між значеннями відповідних характеристичних температур для зразків, що містять добавку і немодифікований ПС. K – константа швидкості деградації за температури T_{10 %}

Зразок	T _i / T _f , °C	ΔT, °C	T _{10 %}	ΔT _{10 %}	T _{20 %}	ΔT _{20 %}	T _{50 %}	ΔT _{50 %}	T _{max}	ΔT _{max}	k*10 ⁴ , s ⁻¹
ПС	220–385	165	290	0	306	0	329	0	334	0	10,84
ПС-m2	220–405	185	294	4	306	0	330	1	325	-9	10,70
ПС-m1	220–424	204	304	14	325	19	359	30	367	33	7,64

Автори (Bourbigot et al., 2004) вказують, що немодифікований полістирол піддається двостадійному процесу деградації під впливом термоокиснювальних умов. На першій стадії термоокиснювальної деструкції між 220 °C і 445 °C, відбувається окиснення та деполімеризація полімеру (Karabets et al., 2016) та утворюється тимчасовий залишок, який згодом розкладається за більш високих температур (370 °C–580 °C), на другій стадії деградації. Авторі приписують утворення цього залишку ініціюванню деполімеризації киснем (Rose et al., 1996), що призводить до утворення пероксидів, які сприяють

розвитку залишку (Flynn, 2002). На кількість цього залишку може впливати використання термостабілізуючих добавок (Bourbigot et al., 2004). Двостадійна картина деградації спостерігається в усіх зразках полістиролу, що підтверджує вплив термоокиснювальних умов на процес деградації. Наші висновки узгоджуються зі спостереженнями, наведеними в (Bourbigot et al., 2004).

Для немодифікованого ПС, а також для ПС, модифікованого m2, кількість тимчасового залишку становить близько 4 %, а температура максимальної швидкості роз-

кладання 487 °С і 450 °С відповідно. Для ПС, модифікованого m1, кількість тимчасового залишку становить 5.5 % ($T_{\max} = 498$ °С).

Хоча добавки m1 і m2 не змінюють характер термоокиснювальної деструкції полістиролу, але по-різному впливають на характерні температури процесу (табл. 1). Початок деградації немодифікованого стирулу відбувається за 220 °С. Температура закінчення першої стадії деградації становить 385 °С, а максимальна швидкість

розкладання спостерігається за 334 °С. Для оцінювання термічної стійкості полістиролу зручним параметром є температура, що відповідає 10 % втрати маси ($T_{10\%}$), оскільки це критична характеристика для промислової переробки полістиролу і виробництва деяких виробів з нього. Знання $T_{10\%}$ допомагає виробникам визначати відповідні температури обробки, забезпечуючи цілісність матеріалу під час виготовлення продукту.

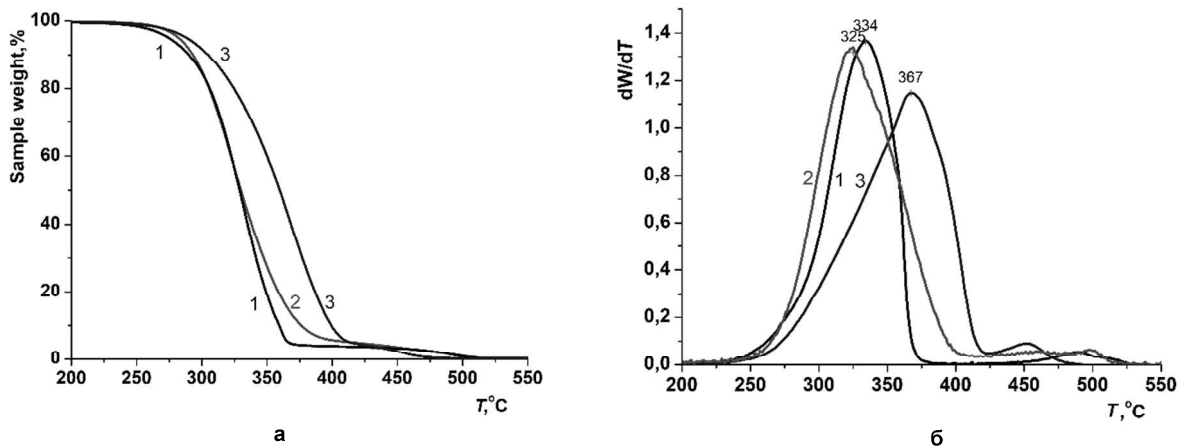


Рис. 4. Фрагменти термогравіметричної (а) та диференційної термогравіметричної (б) кривих деградації в атмосфері повітря для: 1 – ПС, 2 – ПС-m1 і 3 – ПС-m2

Як показано на рис. 4 і в табл. 1, усі зразки починають розкладатися за 220 °С. Серед модифікованих зразків ПС-m2 демонструє повільнішу початкову деградацію, що призводить до ширшого діапазону температур (204 °С) під час першої стадії деградації.

Температура, за якої модифікований зразок ПС-m1 втрачає 10 % своєї маси, перевищує $T_{10\%}$ немодифікованого зразка ПС на 4 °С (див. табл. 1). Температури втрати маси 20 % і 50 % зразку ПС-m1 та ПС збігаються та складають 306 °С та 330 °С відповідно. Якщо немодифікований ПС (рис. 1, б) досягає максимальної швидкості деградації ($T_{\max}$) за 334 °С, то зразок ПС-m1 досягає $T_{\max}$, за температури на 9 °С нижчої.

На відміну від ПС-m1, зразок ПС-m2 втрачає 10 % своєї маси за температури на 14 °С вищій, ніж зразок ПС, а температури втрати маси 20 % і 50 % перевищують такі для ПС на 19 °С та 30 °С і складають 325 °С та 359 °С, відповідно. Значення $T_{\max}$ для ПС-m2, становлять 367 °С, що перевищує значення для немодифікованого ПС на 33 °С.

Якщо до 15 % втрати маси температура деградації модифікованого зразку ПС-m1 трохи перевищує таку для немодифікованого зразка ПС, залишається однаковою до температури втрати 55 % маси, а далі, стає знов вищою, ніж для ПС до кінця першого етапу деградації, то втрата однакової маси зразком ПС-m1, порівняно з ПС, більша протягом усього процесу деградації. Така поведінка свідчить про те, що модифікатор m2 є інгібітором термоокиснювальної деградації полістиролу.

Більш детальне уявлення про вплив добавок m1 і m2 на термічну стабільність полістиролу забезпечується формальними кінетичними параметрами: енергією активації (E_a), передекспоненціальним фактором (Z) і константою швидкості (k) термоокиснювальної деградації (табл. 2 і рис. 6 і рис. 7). Ці параметри пропонують кількісну оцінку ефективності ковалентно введених стабілізуючих добавок і прогноз термостабільності та довговічності полімеру.

Порядок реакції визначався за допомогою рівняння Коутса – Редферна (рівняння 1), яке обчислює кінетичні параметри з термогравіметричних даних за однієї швидкості нагрівання шляхом підгонки порядку реакції. На рис. 2 представлено поведінку деградації зразка ПС для різних порядків реакції ($n = 0, 0.8, 1, 1.5$ і 2), нанесену на графік як $\ln\{[1-(1-\alpha)^{1-n}]/[T^2(1-n)]\}$ від $1000/T$. Найвищий лінійний коефіцієнт кореляції R^2 спостерігався для $n = 1$, підтверджуючи, що термоокиснювальна деградація полімерів відбувається за реакцією першого порядку.

Далі було визначено енергію активації (E_a), передекспоненціальний фактор (Z) і константу швидкості (k) за допомогою рівняння Коутса – Редферна для випадку, коли $n = 1$ (див. рівняння 2). Розраховані кінетичні параметри зведені в табл. 2.

На рис. 3 наведено ТГ-криві зразків полістиролу, побудовані за координатами з рівняння Коутса – Редферна. Бачимо, що перша стадія деградації немодифікованого полістиролу ПС ($E_a = 124$ кДж/моль) проходить без будь-яких змін в енергії активації. Знайдене значення E_a для ПС збігається з отриманим у (Peterson et al., 2001). Постійність значення E_a свідчить про те, що вся кінетика розпаду контролюється однією реакцією. Значення приблизно 120 кДж/моль узгоджується зі значеннями, що спостерігаються для розкладання пероксидів. Автори припускають, що ця реакція є лімітуючою стадією процесу деградації (Reich, & Stivala, 1969).

Перша стадія деградації для модифікованих зразків відбувається, як і для немодифікованого ПС, без зміни енергії активації (рис. 6). Проте E_a для модифікованого зразка ПС-m1 на 30 кДж/моль більша, а для ПС-m2 на 14 кДж/моль менша, ніж для зразка ПС (табл. 2). Проте передекспоненціальний фактор Z значно більший для ПС-m1, ніж для ПС. Таке збільшення Z за одночасного підвищення E_a може свідчити про стабілізуючий ефект, який робить розкладання зразка більш "ускладненим" (потрібно більше енергії). Для зразка ПС-m2 передекспоненціальний фактор Z значно менший, ніж для ПС. Останнє

вказує на те, що молекули модифікатора m2 блокують або зменшують кількість активних центрів, які утворюються під час розкладання полімеру або перешкоджають

утворенню радикалів, що знижує швидкості молекулярних взаємодій та уповільнює ланцюгові реакції деструкції.

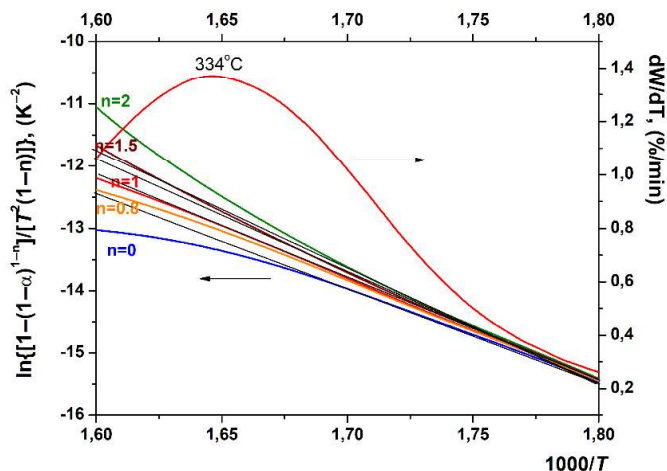


Рис. 5. Діаграма Коутса – Редферна для термоокиснювальної деградації ПС; 0–2 позначають порядок реакції n. Для наочності показано сегмент ДТГ кривої

Таблиця 2

Формальні кінетичні параметри деградації, визначені за допомогою рівняння Коутса – Редферна						
Зразок	$T_i / T_f, 1000/K$	$E_{akt}, kJ/mol$	R^2	A	$Z \cdot 10^7, s^{-1}$	$\ln Z, s^{-1}$
ПС	2,00–1,61	124,04	0,9995	11,617	27,63	19,437
ПС-m1	1,87–1,65	153,92	0,9986	17,4837	12089,5	25,52
ПС-m2	1,79–1,44	110,64	0,9998	7,9697	0,641	15,674

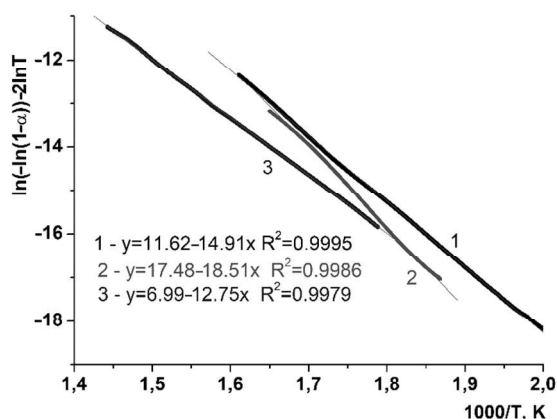


Рис. 6. ТГ-криві 1 – ПС, 2 – ПС-m1 і 3 – ПС-m2, у координатах рівняння Коутса – Редферна

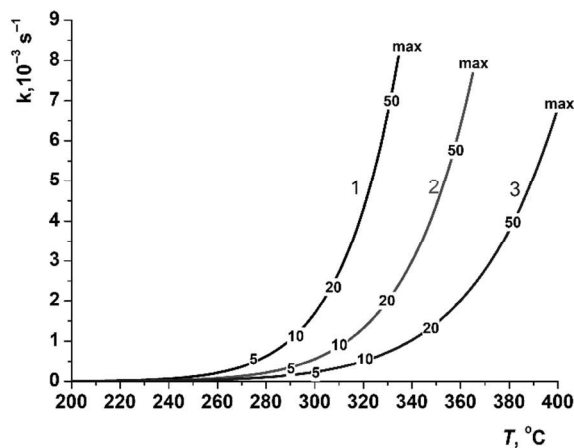


Рис. 7. Залежність константи швидкості (k) термоокиснювальної деградації зразків 1 – ПС, 2 – ПС-m1 і 3 – ПС-m2 від температури. Значення температури, що відповідають втраті маси 5 %, 10 %, 20 % та 50 %, а також температура максимальної швидкості розкладання (T_{max}) для кожного зразка, наведено відповідно до методу Коутса – Редферна

Рис. 7 показує, що швидкість деградації модифікованих зразків ПС-м1 і ПС-м2 залишається нижчою як при 5 % і 10 % (див. табл. 1), так і при 20 % втрати маси, порівняно із ПС. А для зразка ПС-м2 вона залишається нижчою та під час втрати маси 50 % і за $T_{\max}$, порівняно із ПС. Оскільки к зменшується за рахунок зниження Z , можна говорити про зниження частоти молекулярних зіткнень, які призводять до розкладу. Варто зазначити, що на ранніх стадіях термоокиснювальної деградації – найважливіших для промислової переробки – швидкість деградації модифікованих зразків залишається стабільно нижчою, ніж у немодифікованого ПС, причому модифікатор м2 демонструє більшу ефективність.

Дискусія і висновки

На підставі проведених досліджень встановлено, що використання модифікатора на основі піразолу м1 практично не впливає на процес термоокиснювальної деструкції полістиролу, тоді як використання модифікатора, що містить 1,2,4-триазольний фрагмент м2 призводить до уповільнення деградації зразка і, як результат, до збільшення температур на 14 °C, 19 °C, 30 °C і 33 °C, що відповідають 10 %, 20 %, 50 % і $T_{\max}$ втрати маси, порівняно з немодифікованим ПС.

Тому 4-(1H-1,2,4-триазол-1-іл)фенілметакрилат (м2) рекомендовано для практичного використання під час розробки термостабілізованого полістиролу.

Внесок авторів: Антон Мартинес-Гарсія – синтез і виконання експериментальних досліджень, формальний аналіз; Даниїл Ісаєв – синтез і виконання експериментальних досліджень, формальний аналіз; Наталія Юхименко – постановка завдання, обговорення одержаних результатів, написання оригінальної чернетки – перегляд і редагування; Олексій Колендо – концептуалізація, постановка завдання, обговорення одержаних результатів, розрахунки, написання – перегляд і редагування; Кшиштоф Голец – валідація даних, перегляд і редагування.

Подяки. Автори дякують Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України (Київ, Україна) за проведені термогравіметричні дослідження.

Джерела фінансування. Це дослідження не отримало гранту від установ у публічному, комерційному або некомерційному секторах.

Список використаних джерел

- Bourbigot, S., Gilman, J. & Wilkie, C. (2004). Kinetic analysis of the thermal degradation of polystyrene–montmorillonite nanocomposite. *Polym. Degrad. Stab.*, 84, 3, 483–492. <http://doi:10.1016/j.polydegradstab.2004.01.006>
- Bushra Mohan, & Shaalan, N. (2023). Highly thermally stable and biologically active compounds prepared to be polymer stabilizers consisting of a Schiff base and its complexes derived from 2-hydroxynaphthaldehyde. *J. Med. Chem. Sci.*, 6(2), 355–364. <http://doi:10.26655/JMCHMSCI.2023.2.16>
- Coats, A.W. & Redfern, J.P. (1964) Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 201, 68–69. <http://doi:10.1038/201068a0>
- Flynn, J. H. (2002). *Polymer Degradation. Handbook of thermal analysis and calorimetry*. Elsevier Science B.U. 587.
- Jenkins, H.G. (1978). *Aspects of Degradation and Stabilisation of Polymers*. 217.
- Karabets, Y., Kolendo, A., Demchenko, O., Iukhymenko, N., & Byeda, A. (2016). Synthesis and investigation of bromine containing oxy- and propionoxyphenylimides for polymers thermostabilization. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 640(1), 54–58. <http://doi:10.1080/15421406.2016.1255512AQ6>
- Manal, M. T. El-Saidi, M., Swelam, S., Khaireldin, N., & El-Sayed, A. (2024). Recent modification of polyvinyl chloride (PVC) via heterocyclic compounds. *Egypt. J. Chem.*, 67(10), 513–526. <http://doi:10.21608/ejchem.2024.268840.9306>
- Nahi, R., & Imran, N. (2019). Synthesis, characterization and thermal stability study of new heterocyclic compounds containing 1,2,3-triazole and 1,3,4-thiadiazole rings. *Orient. J. Chem.*, 35, 1, 234. <http://doi:10.13005/ojoc/350128>
- Najem, W., Hassan, M., Al-Slami, S., & Radhi, A. (2022). Synthesis and studying antibacterial activity of new nitrogen rich polymers. *Polymers Egypt. J. Chem.*, 65, 2, 29–33. <http://doi:10.21608/EJCHEM.2021.34931.2727>
- Nestorak, J., Kolendo, A., Demchenko, O., & Iukhymenko, N. (2008). Thermal stabilizing properties of maleimido-phenylmethacrylates derivatives with substituents of various molecular architectures in imide cycle. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 497, 299–306 <http://doi:10.1080/15421400801921991>
- Peterson, J., Vyazovkin, S., & Wight, C. (2001). Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene).

Macromol. Chem. Phys., 202, 775–784. [http://doi:10.1002/1521-3935\(20010301\)202:6%3C775::AID-MACP775%3E3.0.CO;2-G](http://doi:10.1002/1521-3935(20010301)202:6%3C775::AID-MACP775%3E3.0.CO;2-G)

Reich, L., & Stivala, S. (1969). *Autoxidation of hydrocarbons and polyolefins*. Marcel Dekker, Inc., New York, 50.

Rose, N., Le Bras, M., & Bourbigot, S. (1996). Comprehensive study of the oxidative degradation of an epoxy resin using the degradation front model. *Polym. Degrad. Stab.*, 54, 355–360.

Schulz, M., Wegwart, H. W., Stampehl, G. & Riediger, W. 1. (1976). *Polym. Sci., Polym. Symp.*, 57 329.

Sykam, K., Donempudi, S., & Basak, P. (2022). 1,2,3-Triazole rich polymers for flame retardant application: A review. *J. Appl. Polym. Sci.*, 139, 32, e52771. <http://doi:10.1002/app.5277110.21608/EJCHEM.2021.34931.2727>

Syromiatnikov V., Kolendo, A., Savchenko, I., Yashchuk, V., Paskal, L., & Prot, T. (1998). Studies on aging and intrachain stabilization of styrene-based polymeric materials. *Reactive & Functional Polymers*, 38, 31–34.

Tilloev, L., Dustov, K., & Murodov M. (2022). Research of composition of oily part, obtained from the "Yellow oil"-wastes of pyrogas cleaning process by the method chromatography-mass spectrometry analysis. *Journal of Physics*, 2373, 4, 042001. <http://doi:10.1088/1742-6596/2373/4/042001>

Tilloev, L., Dustov, K., & Turakhujaev, S. (2022). Application of polycrotonaldehyde, obtained from recycling the waste "yellow oil", in production of lubricants *Journal of Physics*. 2388, 1, 012163. <http://doi:10.1088/1742-6596/2388/1/012163>

References

- Bourbigot, S., Gilman, J. & Wilkie, C. (2004). Kinetic analysis of the thermal degradation of polystyrene–montmorillonite nanocomposite. *Polym. Degrad. Stab.*, 84, 3, 483–492. <http://doi:10.1016/j.polydegradstab.2004.01.006>
- Bushra Mohan, & Shaalan, N. (2023). Highly thermally stable and biologically active compounds prepared to be polymer stabilizers consisting of a Schiff base and its complexes derived from 2-hydroxynaphthaldehyde. *J. Med. Chem. Sci.*, 6(2), 355–364. <http://doi:10.26655/JMCHMSCI.2023.2.16>
- Coats, A.W. & Redfern, J.P. (1964) Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 201, 68–69. <http://doi:10.1038/201068a0>
- Flynn J.H., (2002). *Polymer Degradation. Handbook of thermal analysis and calorimetry*. Elsevier Science B.U. 587.
- Jenkins H.G. (1978). *Aspects of Degradation and Stabilisation of Polymers*. 217.
- Karabets, Y., Kolendo, A., Demchenko, O., Iukhymenko, N., & Byeda, A. (2016). Synthesis and investigation of bromine containing oxy- and propionoxyphenylimides for polymers thermostabilization. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 640, (1), 54–58. <http://doi:10.1080/15421406.2016.1255512AQ6>
- Manal, M. T. El-Saidi, M., Swelam, S., Khaireldin, N., & El-Sayed, A. (2024). Recent modification of polyvinyl chloride (PVC) via heterocyclic compounds. *Egypt. J. Chem.*, 67(10), 513–526. <http://doi:10.21608/ejchem.2024.268840.9306>
- Mohan, B., & Shaalan, N. (2023). Highly thermally stable and biologically active compounds prepared to be polymer stabilizers consisting of a Schiff base and its complexes derived from 2-hydroxynaphthaldehyde. *J. Med. Chem. Sci.*, 6(2), 355–364. <http://doi:10.26655/JMCHMSCI.2023.2.16>
- Nahi, R., & Imran, N. (2019). Synthesis, characterization and thermal stability study of new heterocyclic compounds containing 1,2,3-triazole and 1,3,4-thiadiazole rings. *Orient. J. Chem.*, 35, 1, 234. <http://doi:10.13005/ojoc/350128>
- Najem, W., Hassan, M., Al-Slami, S., & Radhi, A. (2022). Synthesis and studying antibacterial activity of new nitrogen rich polymers. *Polymers Egypt. J. Chem.*, 65, 2, 29–33. <http://doi:10.21608/EJCHEM.2021.34931.2727>
- Nestorak, J., Kolendo, A., Demchenko, O., & Iukhymenko, N. (2008). Thermal stabilizing properties of maleimido-phenylmethacrylates derivatives with substituents of various molecular architectures in imide cycle. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 497, 299–306 <http://doi:10.1080/15421400801921991>
- Peterson, J., Vyazovkin, S., & Wight, C. (2001). Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene). *Macromol. Chem. Phys.*, 202, 775–784. [http://doi:10.1002/1521-3935\(20010301\)202:6%3C775::AID-MACP775%3E3.0.CO;2-G](http://doi:10.1002/1521-3935(20010301)202:6%3C775::AID-MACP775%3E3.0.CO;2-G)
- Reich, L., & Stivala, S. (1969). *Autoxidation of hydrocarbons and polyolefins*. Marcel Dekker, Inc., New York, 50.
- Rose, N., Le Bras, M., & Bourbigot, S. (1996). Comprehensive study of the oxidative degradation of an epoxy resin using the degradation front model. *Polym. Degrad. Stab.*, 54, 355–360.
- Schulz, M., Wegwart, H. W., Stampehl, G. & Riediger, W. 1. (1976). *Polym. Sci., Polym. Symp.*, 57 329.
- Sykam, K., Donempudi, S., & Basak, P. (2022). 1,2,3-Triazole rich polymers for flame retardant application: A review. *J. Appl. Polym. Sci.*, 139, 32, e52771. <http://doi:10.1002/app.5277110.21608/EJCHEM.2021.34931.2727>
- Syromiatnikov V., Kolendo, A., Savchenko, I., Yashchuk, V., Paskal, L., & Prot, T. (1998). Studies on aging and intrachain stabilization of styrene-based polymeric materials. *Reactive & Functional Polymers*, 38, 31–34.
- Tilloev, L., Dustov, K., & Murodov M. (2022). Research of composition of oily part, obtained from the "Yellow oil"-wastes of pyrogas cleaning process by the method chromatography-mass spectrometry analysis. *Journal of Physics*, 2373, 4, 042001. <http://doi:10.1088/1742-6596/2373/4/042001>
- Tilloev, L., Dustov, K., & Turakhujaev, S. (2022). Application of polycrotonaldehyde, obtained from recycling the waste "yellow oil", in production of lubricants *Journal of Physics*. 2388, 1, 012163. <http://doi:10.1088/1742-6596/2388/1/012163>

Отримано редакцією журналу / Received: 10.02.25

Прорецензовано / Revised: 10.03.25

Схвалено до друку / Accepted: 27.03.25

Anton MARTYNES-HARSIIA¹, PhD (Chem.)
ORCID ID: 0000-0002-6098-5046
e-mail: martynesh1997@gmail.com

Danyil ISAIEV¹, Student
ORCID ID: 0009-0009-5436-0099
e-mail: danilisaev523@gmail.com

Nataliia IUKHYMENKO¹, PhD (Chem.), Assoc. Prof.
ORCID ID: 0000-0002-6736-9860
e-mail: yukhimenko_natali@knu.ua

Aleksey KOLENDO¹, DSc (Chem.), Prof.
ORCID ID: 0000-0002-8137-317X
e-mail: akolendo@ukr.net,

Krzysztof GOLEC², PhD (Chem.), Assoc. Prof.
ORCID ID: 0000-0002-7816-2785
e-mail: k.golec@urad.edu.pl

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

²Casimir Pulaski Radom University, Radom, Poland

EFFECT OF MODIFIERS BASED ON AZOLE-CONTAINING PHENYL METHACRYLATES ON THE THERMAL STABILITY OF POLYSTYRENE

Background. This study investigated the effect of 4-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)phenylmethacrylate (m1) and 4-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)phenylmethacrylate (m2) on the kinetics and parameters of the thermal oxidative degradation of polystyrene modified with them using dynamic thermogravimetric analysis (TGA).

Methods. The synthesis of polystyrene and modified samples was carried out by the method of intra-chain doping by adding 3 mol% of monomer additives to the base monomer during its radical thermally initiated polymerization.

Results. The thermal oxidation degradation behavior of the modified polystyrene samples was analyzed and compared with unmodified polystyrene synthesized under identical conditions. The comparison was aimed at evaluating how the introduction of azole-containing phenyl methacrylates affects the thermal stability of polystyrene. Using the Coates-Redfern kinetic model, the thermogravimetric analysis data were processed and the activation energy (E_a), pre-exponential factor (Z), and rate constant (k) of degradation were calculated.

Conclusions. It has been shown that the m2 monomer, when covalently introduced into the polymer, can be recommended for practical use in the manufacture of thermally stabilized polystyrene.

Keywords: polystyrene, azoles, phenyl methacrylates, thermo-oxidative degradation, thermogravimetry, kinetic characteristics, activation energy, thermostabilization.

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних, у написанні рукопису або у прийнятті рішення про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study, in the collection, analysis or interpretation of data, in the writing of the manuscript, or in the decision to publish the results.