

УДК: 678.01:536.7:543.422

Л. Ш. Аббасова, ст. науч. сотр.,
Б. А. Мамедов, д-р хим. наук, проф., глав. дир.
(ИПМ, г. Сумгаит, Азербайджанская Республика)

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ АЛЛИЛСАЛИЦИЛАТА И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА МЕТОДОМ ТГ, ДТГ И ДТА

В последние годы изучение термических свойств сополимеров с функциональными группами является актуальным с точки зрения прогнозирования эксплуатационных характеристик полимерных материалов. Современные исследования показывают, что состав мономеров, структура цепи и природа функциональных групп напрямую влияют на термическую стабильность полимеров и механизмы их деградации. В этом контексте проведение термического анализа сополимеров, содержащих биологически активные фрагменты, имеет как научное, так и практическое значение.

Малеиновый ангидрид, обладающий высокой реакционной способностью и сильными электронными акцепторными свойствами, широко используется в процессах сополимеризации с виниловыми и аллиловыми производными.

Вхождение этого мономера в полимерную цепь существенно влияет на строение цепи, межмолекулярные взаимодействия и, как следствие, на термическое поведение материала. Как отмечено в литературе, в сополимерах на основе малеинового ангидрида термическая стабильность, стадии потери массы и механизм деградации изменяются в зависимости от состава мономеров, распределения функциональных групп внутри цепи и их химической природы [1].

В частности, участие ангидридных групп или их продуктов гидролиза – карбоксильных групп – приводит к особенностям поведения полимеров при высоких температурах и многоступенчатому характеру процесса разложения [2]. В этом контексте исследование термических свойств сополимеров, синтезированных на основе малеинового ангидрида, методами ТГ, ДТГ и ДТА имеет важное научное значение для оценки эксплуатационных характеристик полимерных материалов и определения областей их применения.

Аллилсалицилат благодаря своей ароматической структуре и гидроксильной функциональной группе придаёт полимерной цепи функциональные и потенциально биологически активные свойства. Однако термическое поведение сополимеров аллилсалицилат–малеиновый ангидрид до сих пор не исследовано достаточно систем-

но. Основная цель данной работы заключается в изучении термических свойств этого сополимера. Совместное применение термогравиметрического анализа (ТГ), производного термогравиметрического анализа (ДТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА) при исследовании термических свойств сополимеров позволяет получить обширную информацию [3–5].

В данной работе проведено комплексное исследование термических свойств сополимера, синтезированного на основе аллилсалицилата и малеинового ангидрида, методами ТГ, ДТГ и ДТА.

Экспериментальная часть. В данном исследовании сополимер аллилсалицилат–малеиновый ангидрид был синтезирован по механизму свободнорадикальной полимеризации. В качестве исходных мономеров использовались аллилсалицилат и малеиновый ангидрид. Полимеризация проводилась в инертной атмосфере (в среде азота) с применением инициатора – бензоилпероксида. Реакция осуществлялась в соответствующем органическом растворителе при определённой температуре и постоянном перемешивании (рисунок 1).

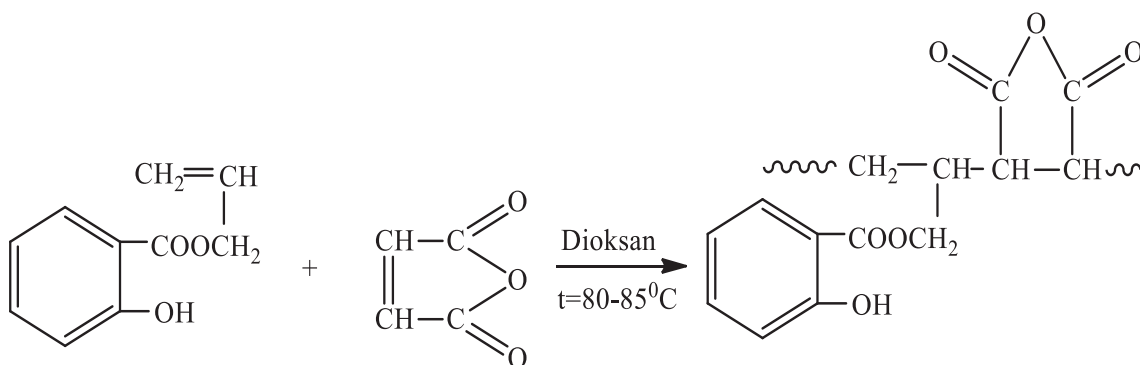


Рисунок 1 – Свободнорадикальная полимеризация аллилсалицилат–малеинового ангидрида

Сополимер, представляющий собой коричневатый кристаллический порошок, хорошо растворяется в диметилформамиде, диоксане, ацетоне, диметилсульфоксиде и метилэтилкетоне.

Термический анализ образцов проводили на приборе NETZSCH STA 449F3 производства Германии, исследовали методами ДТА и ТГА. Результаты, полученные с помощью STA 449 F3, были обработаны с использованием программного обеспечения NETZSCH Proteus. Исследования проводились в среде азота, в диапазоне температур от комнатной до 600°C (рисунок 2).

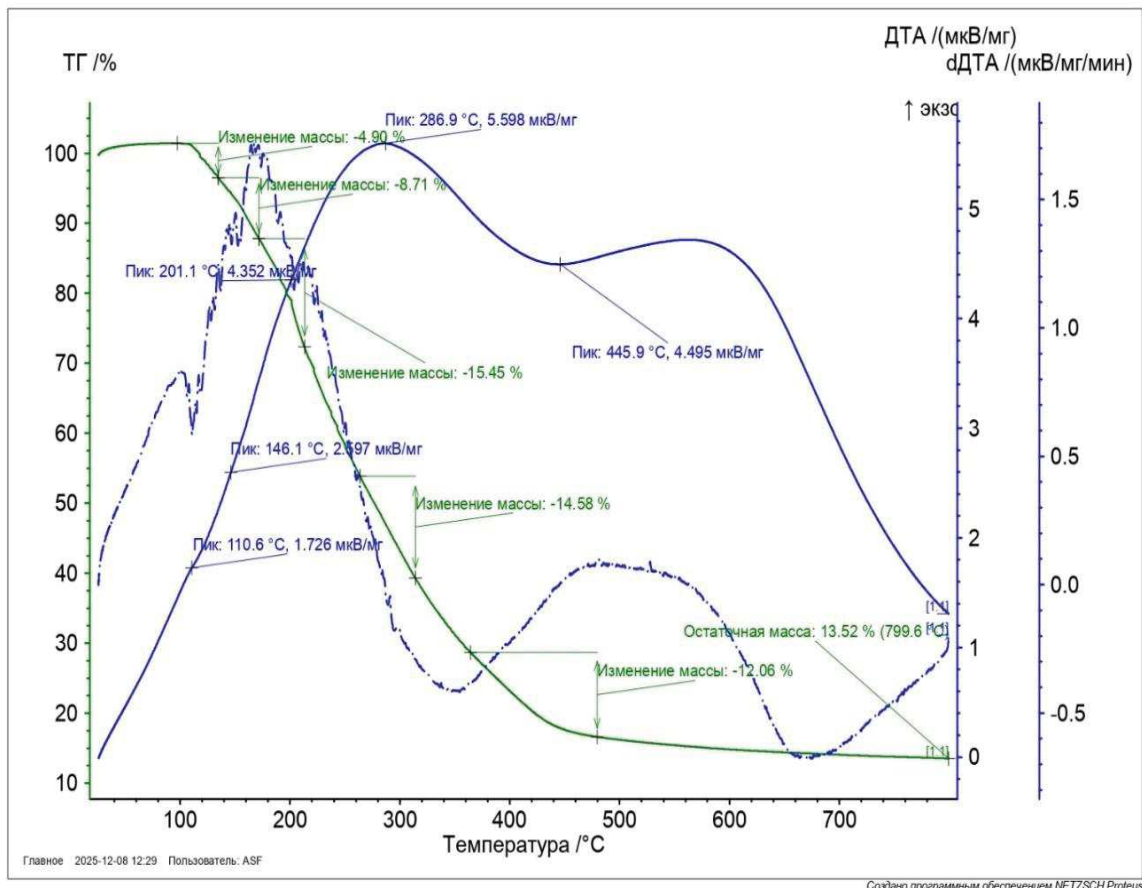


Рисунок 2 – ТГ–ДТГ–ДТА анализ аллилсалицилат–малеинового ангидрида

В области низких температур ($\approx 25\text{--}150^\circ\text{C}$) наблюдаемая на кривой ТГ потеря массы примерно 4,9 %, а на кривой ДТА слабый экзотермический эффект при $110,6^\circ\text{C}$ связываются с удалением адсорбированной влаги и низкомолекулярных остатков. На этом этапе химическая целостность макромолекулярной цепи сохраняется.

В интервале температур $150\text{--}220^\circ\text{C}$ пик на кривой ДТА при $146,1^\circ\text{C}$ и соответствующая потеря массы 8,7% объясняются термической нестабильностью ангидридных и эфирных групп, происходящих от малеинового ангидрида, и указывают на протекание процессов внутренней релаксации в полимерной структуре.

В области $220\text{--}300^\circ\text{C}$ выраженный экзотермический эффект, зафиксированный при $201,1^\circ\text{C}$, связан с разложением эфирных и фенольных $-\text{OH}$ групп, относящихся к фрагментам аллилсалицилата. Наблюдаемая на этом этапе потеря массы около 15,5% отражает термическое поведение функциональных групп сополимера и косвенно подтверждает наличие фенольных $-\text{OH}$ групп. Наиболее интенсивный термический процесс наблюдается при $286,9^\circ\text{C}$ и характеризуется деструкцией макромолекулярного скелета сополимера. На этом этапе

происходит разрыв основных цепных связей полимера, и практический предел его термической стабильности определяется примерно в диапазоне 280–300°C.

При более высоких температурах ($\geq 450^\circ\text{C}$) происходят процессы разложения ароматических структур и углеобразования. То, что остаточная масса при 800°C составляет 13,52%, свидетельствует о наличии в сополимере ароматических фрагментов и формировании структуры, склонной к карбонизации при высоких температурах.

В целом результаты ТГ–ДТА подтверждают, что сополимер аллилсалицилат–малеиновый ангидрид является функциональным материалом, содержащим эфирные, ангидридные и фенольные –ОН группы, характеризуется стадийной деструкцией и сохраняет термическую стабильность примерно до 300°C.

На основании ТГ/ДТА анализа установлено, что сополимер на основе аллилсалицилата претерпевает стеклование при температуре 110,6°C, что свидетельствует об аморфной структуре полимера и пригодности его термических свойств для практических применений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thermal and mechanical performance of maleic anhydride/benzoyl peroxide-modified PLA/PCL biocomposites / A. Unamuno Garay [et al.] // *Polymers*. – 2025. – Vol. 17. – P. 2540.
2. Zengin H. Effect of the size of the molecular mass of some amine groups modified to maleic anhydride-alt-1-octadecene copolymer on thermal stability // *Cumhuriyet Science Journal*. – 2024. – Vol. 45, Issue 3. – P. 530–536.
3. Comparative analysis of thermal decomposition kinetics of copolymers based on polyethylene glycol fumarate with methacrylic acid / U. B. Tuleuov [et al.] // *Eurasian Journal of Chemistry*. – 2023. – Vol. 28, Issue 2. – P. 76–85.
4. Research of thermal decomposition processes of copolymers based on poly(propylene glycol fumarate phthalate) with acrylic acid / A. Zh. Sarsenbekova [et al.] // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15, Issue 7. – Article 1725.
5. Schoukens G., Samyn P. Thermo-analytical study on transitions in styrene–maleic anhydride copolymers with low- and high-molecular weights // *Thermochimica Acta*. – 2014–2015. – Vol. 580. – P. 28–37.