

УДК 541.64

О. В. Шевченко, К. В. Буренкова

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра органічної та фармацевтичної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна; e-mail: ovchev@ukr.net

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІСТИРОЛУ МОДИФІКОВАНОГО КОБАЛЬТ 5-МЕТИЛ-5-ГЕКСЕН-2,4- ДИОНАТОМ

Досліджена термоокиснювальна деструкція зразків полістиролу, які модифіковані кобальт 5-метил-5-гексен-2,4-діонатом у різний спосіб: реакцією кополімеризації стиролу з металомономером та комплексоутворенням солі кобальту з полістиролом, що містить β -дикетонні групи. Встановлено, що незалежно від методу синтезу модифікований полістирол має більшу термічну стійкість порівняно зі зразком, отриманим за допомогою традиційного ініціатора – бензоїл пероксиду. Обговорюються причини збільшення термостійкості під впливом модифікатора.

Ключові слова: модифікований полістирол, стабілізація, ненасичені β -дикетонати металів, термоокиснювальна деструкція.

Стійкість полімерних матеріалів під дією великих температур досліджують або в інертній атмосфері (термодеструкція) або в атмосфері повітря чи кисню (термоокиснювальна) деструкція. Останній варіант є найбільш цікавим, оскільки він моделює умови використання та перероблення полімерних виробів. Окрім природи полімеру, на стійкість до термоокиснювальної деструкції впливають: спосіб отримання, молекулярна маса, надмолекулярна структура, будова кінцевих груп, наявність різноманітних добавок тощо [1]. Тому при розробці підходів до способів стабілізації полімерів необхідно враховувати всі вищеперелічені фактори. Слід зауважити, що термоокиснювальна деструкція відбувається за радикальним механізмом.

Як добавки для підвищення термоокиснювальної стійкості використовують різноманітні органічні сполуки, в тому числі і такі, що містять метал [2], серед них і β -дикетонати металів [3-5]. Проте, по-перше, кількість таких публікацій є малочисельною; по-друге, в цих дослідженнях ацетилацетонати вводили, як механічні добавки, в готовий полімер. Загальновідомо, що введення будь-яких додаткових компонентів у такий спосіб призводить до утворення гетерогенності в системі. При цьому через значну в'язкість в процесі переробки полімеру, можуть утворюватися зони з низьким вмістом цих добавок, що в подальшому призводить до зниження термостабільності. Найбільш доцільним є стабілізація полімерів за рахунок стабілізаторів, які вбудовані в полімерний ланцюг і є частиною макромолекули. В такому випадку недоліки, описані вище, відсутні.

В роботі [6] нами була досліджена термічна стійкість поліметилметакрилату, який містив у ланцюгу ковалентно закріплені ненасичені β -дикетонати перехідних металів. Це виявилось можливим внаслідок їх участі як поліфункціональних компонент радикальної полімеризації: мономерів, ініціаторів та інгібіторів

одночасно. При цьому було виявлено стабілізуючу дію хелатних фрагментів на полімер. Згодом нами також були синтезовані β -дикетонатвмісні полістироли (ПС) на основі кобальт 5-метил-5-гексен-2,4-діонату (МГД-Со). Модифікацію ПС здійснювали двома різними методами. Перший – радикальною кополімеризацією металомономеру зі стиолом, при цьому він також проявляв додатково ініціюючу та інгібуючу дію [7]. Другий спосіб – комплексоутворенням кополімеру стиолу з ненасиченим β -дикетоном (МГД) із сіллю металу [8]. Дослідження структури отриманих полімерів виявило, що в залежності від способу отримання зразків та валентності металу ПС мають різну надмолекулярну будову [9]. При застосуванні першого методу та другого з Со(III) утворюються макромолекули з певною кількістю розгалужень, тоді як другий метод з Со(II) призводить до утворення металовмісних полістиролів з більш лінійною будовою, в якій наявні петлі невеликих розмірів.

Отже, метою цієї роботи було дослідити стійкість до термоокислювальної деструкції полістиролів, модифікованих МГД-Со, та оцінити вплив будови макромолекули на термогравіметричні параметри ПС.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Дослідження процесу термоокиснювальної деструкції проводилося методом динамічної термогравіметрії на дериватографі Derivatograph Q-1500D System F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey в температурному інтервалі 20-700°C в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деструкції. Швидкість нагрівання – 10 град/хв. Наважка зразків складала 50 мг. Зразки попередньо подрібнювали в умовах, що виключають механодеструкцію. На підставі аналізу кривих ДТГ, ДТА і ТГ були розраховані термогравіметричні характеристики: T_n і T_k – температури початку та кінця термоокиснювальної деструкції, відповідно; T_{max} – температура, при якій спостерігається максимальна швидкість розкладання (визначається за основним піку на кривій ДТГ); T_{100}^k – температура, при якій маса зразка не змінюється. Параметри T_n , T_k , T_{100}^k визначалися методами: за кривою ДТГ, де ці параметри автоматично визначалися приладом, і по кривій ТГ (методика визначення описана в роботах [6, 10]). Другий метод передбачає проведення дотичних на початковій і завершальній ділянці кривої ТГ і їх перетин з дотичною до кривої на ділянці з максимальною швидкістю розкладання. При цьому допускається, щоб крива ТГ на початковому ділянці (при малих температурах) мала невеликий лінійний нахил, пов'язаний з втратою зразком слідів вихідних мономерів і розчинників. Знайдені цим методом параметри корелювали з кривою ДТА: T_n відповідає початку екзотермічного піку, пов'язаного з руйнуванням полімерної матриці, а T_k відповідає завершенню основного екзотермічного піку піролізу.

Методики синтезу зразків 1-7 (табл. 1) описані у роботі [7], зразків 8, 9 у роботі [8], мономерного МГД-Со (зразок 10) – в [11].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

В табл. 1 наведені умови отримання зразків ПС, модифікованих МГД-Со, та вміст металу (w_{Co}) в них. Зразок 1 слугував зразком порівняння, він отриманий за присутності традиційного радикального ініціатору – бензоїл пероксиду (ПБ). Зразки

2-6 синтезовані полімеризацією стиролу за присутності МГД-Со при різних температурах та концентраціях хелата. Зразки 8, 9 макрохелати МГД-Со, які утворилися внаслідок реакції комплексоутворення між β-дикетоном, закріпленим на полістиролі, та сіллю Со(II) (зразок 8) та Со(III) (зразок 9). Зразок 10 представляє собою мономерний хелат МГД-Со(II).

Таблиця 1

Умови отримання полістиролів, модифікованих МГД-Со,
та вміст металу в них

Table 1

The conditions for the production of polystyrenes modified by MHD-Co
and the amount of metal in them

№ зразка	Ініціатор	$C_{in} \cdot 10^2$ моль/л	$t_{пол}$, °C	w_{Co} , %
1	ПБ	1,0	95	—
2	МГД-Со	1,0	95	0,47
3		0,5	95	0,19
4		0,1	95	0,05
5		1,0	90	0,22
6		1,0	80	0,26
7		ПБ+МГД-Со	$C_{пб} = c_{МГД-Со} = 1,0$	85
8	Макрохелат Со(II) утворений за методом комплексоутворення			0,80
9	Макрохелат Со(III) утворений за методом комплексоутворення			0,88
10	Мономерний хелат МГД-Со(II)			

У табл. 2 представлені розраховані двома методами термогравіметричні характеристики ПС і положення екзотермічних піків на кривій ДТА. На рис.1-5 наведені криві ДТГ, ТГ та ДТА для деяких зразків.

Як видно з табл. 2, зіставлення термогравіметричних параметрів зразка 1 (ПС, отриманий при ініціюванні ПБ) і зразка 2 (ПС, отриманий при ініціюванні МГД-Со з тією ж концентрацією) показало, що для хелатного ініціатора всі термогравіметричні характеристики вищі. При цьому T_n зростає на 10-15°C, T_k – на 10-20°C, T_{100}^k – на 30°C, T_{max} – на 10°C. Криві ДТА цих зразків мають три екзотермічні максимуми. Форми цих максимумів схожі. Відомо, що при нагріванні ПС вище 250°C відбувається накопичення пероксидних сполук. Цьому процесу відповідає пік при 314°C. Можна припустити, що наступний за ним вузький екзопік обумовлений розкладанням пероксидів, що утворюються. А екзопік при 511°C, якому відповідає пік на кривій ДТГ при 505°C, зазвичай пов'язаний з розкладанням вуглецевого скелета і супроводжується незначною втратою маси зразка. Для зразків 1 і 2 перші два піки не змінили свого положення та інтенсивності, а третій – високотемпературний максимум для зразка 1 має значно вище значення, ніж для зразка 2. Інтенсивність високотемпературного піку для останнього на ~ 50% більша, ніж для зразка 1.

Таблиця 2

Термогравіметричні параметри полістиролів,
модифікованих МГД-Со різними методами

Table 2

Thermogravimetric parameters of polystyrenes
modified by MHD-Co by various methods

№ зразка	Розраховано за ДТГ				Розраховано за ТГ			Положення екзотермічних максимумів на кривій ДТА, °С
	T _п	T _к	T ₁₀₀ ^к	T _{max}	T _п	T _к	T ₁₀₀ ^к	
1	260	380	545	340	290	370	540	314, 370, 511 (сл.)
2	275	390	575	350	300	390	570	315, 374, 425 (с.)
3	280	390	580	355	305	390	560	314, 375, 422, 491 (сп.)
4	265	390	560	355	300	390	550	310, 375, 500 (сл.)
5	275	390	550	350	290	385	550	320, 372, 425 (с.)
6	275	380	550	345	300	380	550	312, 372, 432 (с.)
7	280	385	570	345	295	380	570	309, 372, 435 (с.)
8	285	410	540	355, 370	315	390	570	Інт. шир. макс. 414-515
9	300	410	520	360	310	415	570	Інт. шир. макс. 420-535

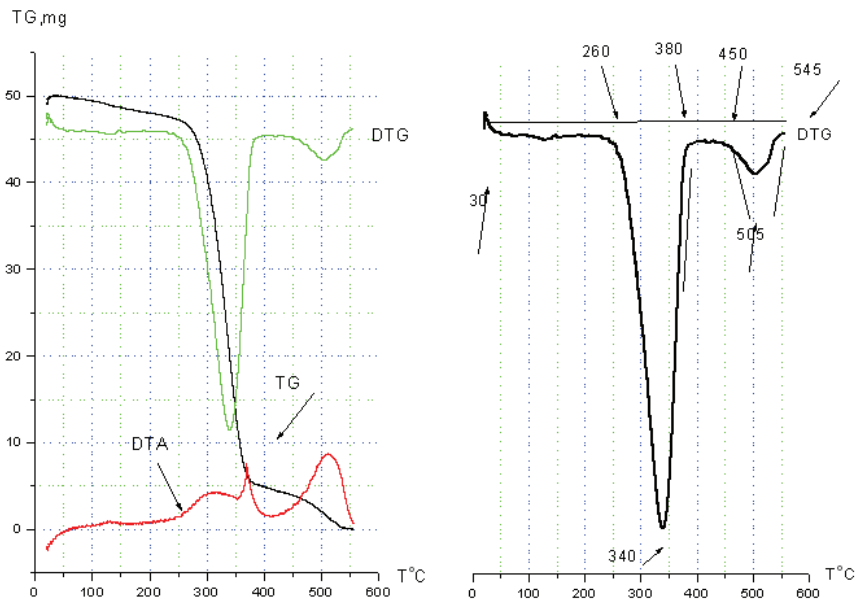


Рис. 1. Графічне зображення ДТГ, ТГ та ДТА зразку 1.

Fig. 1. Graphic image DTG, TG and DTA of specimen 1.

Залежність термогравіметричних характеристик від концентрації ініціатора МГД-Со (зразки 2 – 4) мало виражена. Спостерігається лише тенденція до зменшення всіх температур розкладання зі зменшенням концентрації хелату. Отже, незалежно від вмісту кобальту в зразках (див. табл.1), здатність до термоокиснювальної деструкції залишається практично однаковою. Але на кривих ДТА чітко видно, що положення високотемпературного екзопіку зі зменшенням концентрації зсувається в область високих температур і для концентрації МГД-Со $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л наближається до положення, знайденого для зразка 1. При цьому інтенсивність цього піку закономірно знижується в ряду: $2 > 3 > 4$.

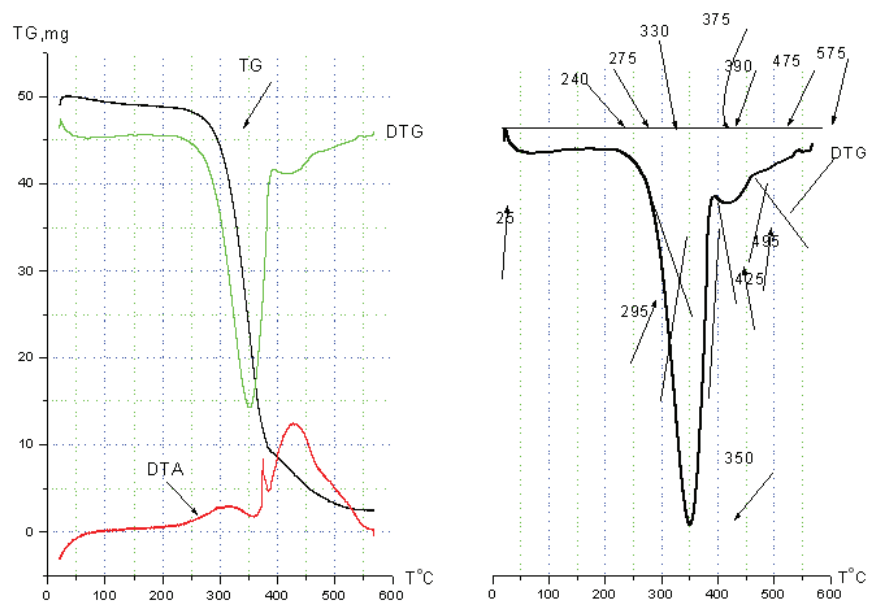


Рис. 2. Графічне зображення ДТГ, ТГ та ДТА зразку 2.

Fig. 2. Graphic image DTG, TG and DTA of specimen 2.

Вплив температури, при якій отримані ПС, за однакових концентрацій ініціатора МГД-Со досліджено на зразках 2, 5, 6. Можна констатувати відсутність будь-якого впливу температури при якій отримані зразки, на термоліз. Положення та інтенсивність піків на кривих ДТА у всіх зразках однакові. Зразок 7, синтезований при ініціюванні сумішшю ПБ+МГД-Со з еквімолярними концентраціями, показав проміжні результати між даними для окремих ПБ і МГД-Со. Але положення та інтенсивність піків ДТА такі самі, як у зразка 2. Слід зауважити, що для ініціатора-суміші крива ДТГ має досить складний характер. Такий вигляд кривої термоокиснювальної деструкції є характерним для неоднорідних систем з розділеними фазами. Раніше на прикладі застосування ініціаторів у вигляді ПБ + флуоровані

ацетилацетонати феруму, купруму, мангану було показано [12], що можливі різні варіанти механізму полімеризації. Один з них – коли металохелат пришвидшує розкладання ПБ і при цьому полімеризація відбувається лише за рахунок фенільних радикалів, при цьому ацетилацетонат виконує функцію інгібітора. Можливо, одночасний перебіг кількох процесів і призводить до тих особливостей, які спостерігаються для ініціатора-суміші.

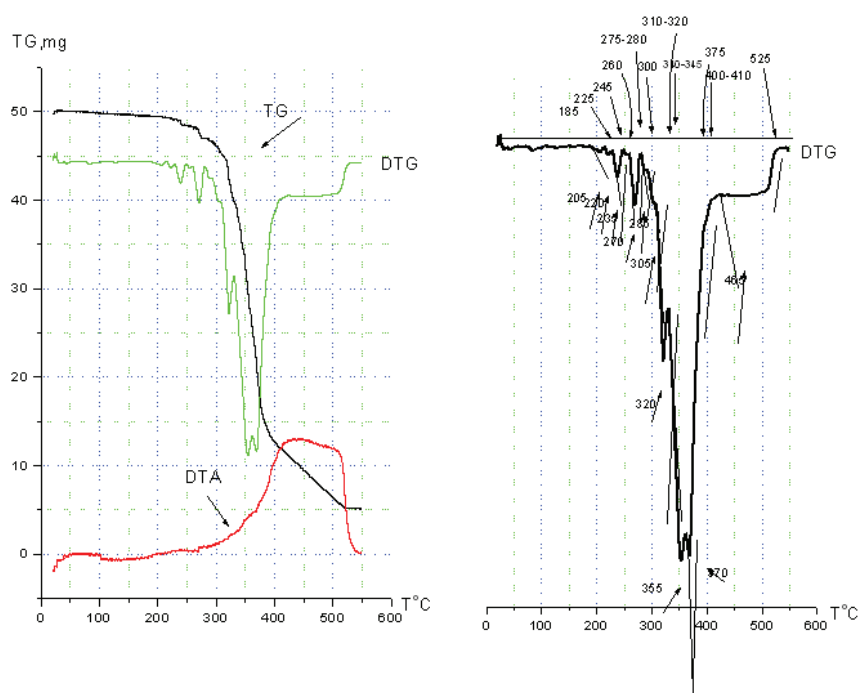


Рис. 3. Графічне зображення ДТГ, ТГ та ДТА зразку 8.

Fig. 3. Graphic image DTG, TG and DTA of specimen 8.

В ході досліджень полімеризації вінілових мономерів за присутності ненасичених кобальт β -дикетонатів було показано, що входження хелату в ланцюг як комономера забезпечує в подальшому його функцію макроініціатора (МІ). Уже в процесі синтезу МІ відбувається прищеплення вихідного мономеру до хелатних груп, що призводить до утворення розгалужень на β -дикетонатвмісному полістиролі [7]. Крім того, ініціююча та інгібуюча функції металокомплексу сприятимуть його входженню в полімерний ланцюг, у вигляді кінцевих груп, та запобігатиме утворенню подвійних зв'язків на кінцях макромолекул, як це зазвичай відбувається внаслідок диспропорціонування при використанні традиційних радикальних ініціаторів. Отже два вищевказаних фактори: розгалужена будова модифікованого ПС та наявність кінцевих β -дикетонатних груп є найбільш вірогідними причинами підвищення термічної стійкості зразків 2-7.

Зразки полістиролів **8** і **9**, як зазначено вище, були отримані іншим шляхом – реакцією комплексоутворення, тобто фактично являють собою полімерні хелати кобальту. При цьому термогравіметричні параметри T_{II} , T_K , T_{max} для них є вищими, ніж для зразка **2**, а по T_{100}^K – нижчими. Криві ДТА для цих зразків (рис. 3, 4) повністю відрізняються від решти, що отримані реакцією кополімеризації. Тут спостерігається інтенсивний широкий максимум в інтервалі 414-515 (зразок **8**) і 420-535°C (зразок **9**). Оскільки вищезазначені зразки це полімерні хелати кобальту(II, III), то цікаво було зіставити їх із мономерним аналогом МГД-Со.

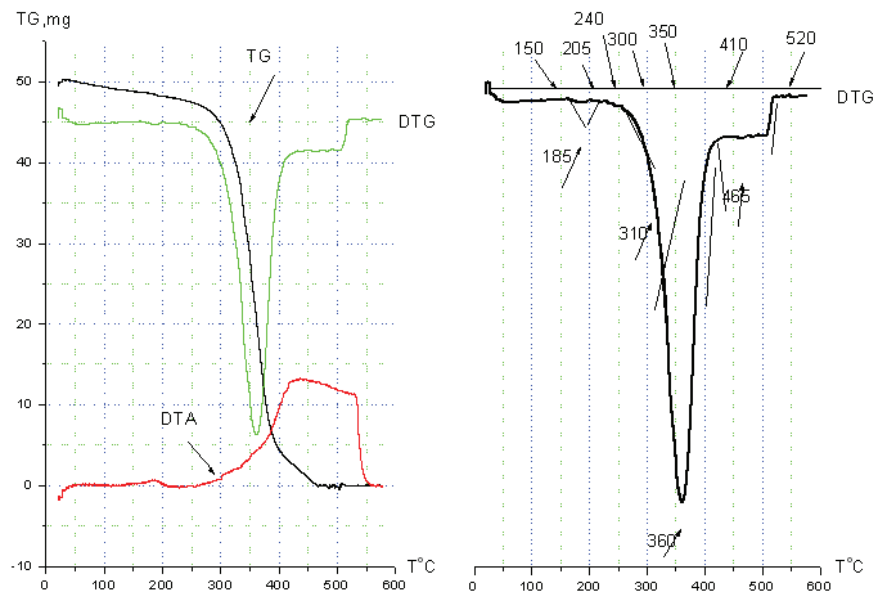


Рис. 4. Графічне зображення ДТГ, ТГ та ДТА зразку **9**.

Fig. 4. Graphic image DTG, TG and DTA of specimen **9**.

Для МГД-Со (рис. 5) втрата маси починається з температури 55°C. Це пов'язано з процесом сублимації, який для вініл- β -дикетонатів починається вже при температурах $\sim 50^\circ\text{C}$ [13, 14]. В інтервалі 90-160°C втрачаються дві молекули кристалізаційної води. При цьому маса зменшується на 10,2%, що відповідає розрахунку. Відповідно до ТГ, приблизно при 200°C починається активне розкладання хелату. На кривій ДТГ спостерігається інтенсивний максимум при 320°C, що відповідає відщепленню одного ліганда. За тієї ж температури на кривій ДТА спостерігається інтенсивний широкий екзоефект, максимум якого встановити важко, він закінчується при 680°C. За температури 670°C припиняється втрата ваги (крива ТГ). Отримані температурні характеристики по процесах сублимації, дегідратації і відщеплення ліганда близькі до аналогічних параметрів для кобальт(II) 7-октен-2,4-діонату [14], проте температура закінчення термолізу для МГД-Со значно вища. Але найцікавішим є факт збігу за формою і інтенсивності кривих ДТА для

зразків **8**, **9** і мономерного хелату **10**, що підтверджує знаходження у ланцюгу значної кількості фрагментів МГД-Со. Лише екзомаксимум для мономерного МГД-Со є ширшим (432-622°C).

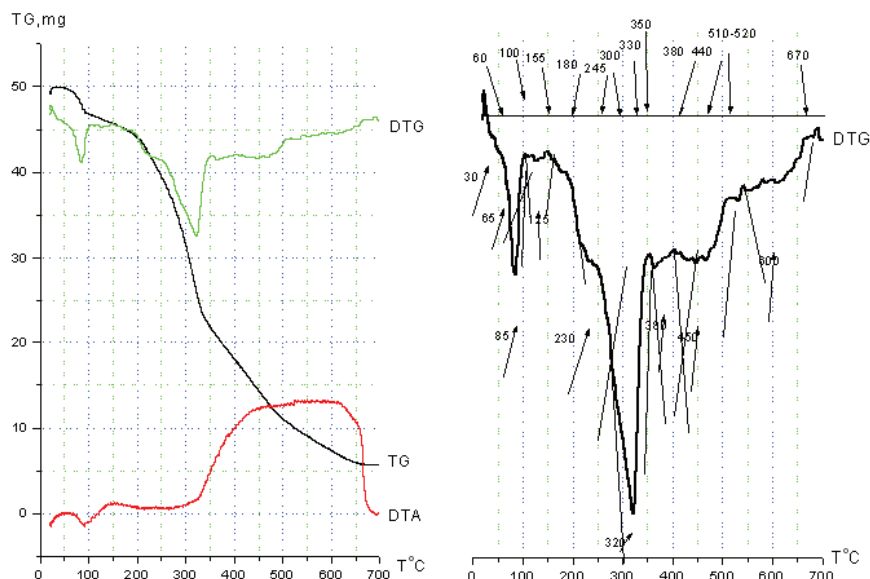


Рис. 5. Графічне зображення ДТГ, ТГ та ДТА зразку **10**.

Fig. 5. Graphic image DTG, TG and DTA of specimen **10**.

Зразки **8** та **9** також можуть виявляти властивості МІ [8], але для цього вони мають бути розчинені в цьому ж або іншому мономері, а потім заполімеризовані. Тобто прищеплені полімери з них можна отримати лише в дві стадії. Проте макрохелат Со(III) (зразок **9**) від початку має розгалуження, обумовлені наявністю міжмолекулярної взаємодії при синтезі цього макрокомплексу, тоді як зразок **8**, що містить Со(II) утворений за рахунок внутрішньомолекулярної взаємодії β-дикетонних груп. Для координаційного насичення хелатні центри з Со(II) включають молекули розчинника (діоксан), який вивільняється на початку деструкції, тому криві ДТГ зразку **8** мають більш складний характер, порівняно зі зразком **9**. В будь-якому випадку, схожість термічної поведінки зразків **8**, **9** з мономерним комплексом МГД-Со вказує, що саме фактор наявності металокомплексних груп у достатньо великій кількості (див. w_{Co} в табл. 1) відіграє ключову роль при термічному розкладанні модифікованого ПС. Зважаючи на радикальний механізм деструкції, можна передбачити участь β-дикетонатних фрагментів у зв'язуванні радикалів, які сприяють розкладанню (фактично інгибуванню), тим самим сприяючи збільшенню стійкості ПС до термоокиснювального розкладу.

Таким чином, в ході проведених досліджень було показано, що не зважаючи на метод модифікації ПС ненасиченим β-дикетонатом МГД-Со, входження метало-

комплекса до складу ланцюга, не тільки не погіршує, а й суттєво покращує стійкість цього полімерного матеріалу до термоокиснювальної деструкції. До аналогічних висновків дійшли автори роботи [5], досліджуючи вплив β-дикетонату міді та термостійкість поліуретанів, але на відміну від модифікації ненасиченими сполуками, хелат не входив до складу макромолекули, а вводився в полімер у вигляді окремої фази, що як вже було сказано, має недоліки.

Зважаючи на різну будову β-дикетонатвмісних ПС, отриманих в різний спосіб, механізми розкладання зразків є різними, про що свідчить вигляд кривих ДТГ. Проте ефект збільшення термічної стійкості залишається незмінним. Основними факторами, що його обумовлюють можна вважати участь β-дикетонатних груп в інгібуванні радикалів, що виникають в ході розкладання та особлива будова полімерних ланцюгів, які утворюються під впливом ненасичених β-дикетонатів як поліфункціональних компонентів радикальної полімеризації.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Шляпников Ю.А., Кириюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. – М.: Химия, 1986. – 253 с.
2. Рубан Х.В., Заиков Г.Е. Влияние добавок металлов и их производных на термораспад полимеров // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. №4. – С. 373-382.
3. Крюк Т. В., Михальчук В. М., Николаевский А.Н. Влияние ацетилацетонатов на свойства сетчатых эпоксидных полимеров в процессе термоокислительной деструкции // Пластические массы. – 2001. – № 6. – С.12-14.
4. Troitskii B.V., Domrachev G.A., Khokhlova L.V., Denisova V.N., Novikova M.A., Khorshev S.Ya. Effect of Metal Diketonates on Thermooxidative Destruction of Copolymers of Methyl Methacrylates with Methacrylic Acid. // J. Gen. Chem. – 2004. – Vol. 74, N 5. – P. 684-686. <https://doi.org/10.1023/B:RUGC.0000039078.01821.9a>
5. Козак Н. В., Мніх Н. В., Косянчук Л. Ф., Несцеренко Г.М., Нізельський Ю.М. Вплив біс(етилацетоацетату міді(2+)) на рухливість парамагнітного зонда ТЕМПО та термоокиснювальну деструкцію напів-ВПС на основі поліуретану та поліметилметакрилату // Укр. хім. журн. – 2005. – Т. 71, № 7-8. – С. 122-127.
6. Voloshanovskii I.S., Shevchenko O.V., Burenkova E.V., Berbat T.I. Thermooxidative degradation of poly(methyl methacrylates) containing β-diketonate fragments // Rus. J. Gen. Chem. – 2008. – Vol. 78, N 7. – P. 1398-1401. <https://doi.org/10.1134/S1070363208070190>
7. Волошановський І.С., Шевченко О.В., Буренкова Е.В. Особенности радикальной полимеризации стирола в присутствии полифункционального компонента процесса – метакрилоацетоната кобальта (II) // Полімерний журн. – 2011. – Т. 33, № 1. – С. 76-81.
8. Шевченко О.В., Буренкова Е.В., Волошановський І.С. Комплексообразование – способ синтеза макроинициаторов, содержащих в цепи фрагменты β-дикетоната кобальта // Вопросы хим. и хим. технол. – 2010. – № 5. – С. 31-34.
9. Шевченко О.В., Волошановський І.С., Гомза Ю.П., Буренкова Е.В. Зависимость структурных особенностей полимерных β-дикетонатов кобальта от способа их получения // Полімерний журн. – 2012. – Т. 34, № 2. – С. 148-154.
10. Павлова С.С., Журавлева И.В., Толчинский Т.И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1983. – 117 с.
11. Волошановський І.С., Шевченко О.В., Бережницкая А.С., Краснова Е.А. Комплексы меди (II), никеля (II), кобальта (II) с непредельными β-дикетонами // Укр. хім. журн. – 2001. – Т. 67, № 5. – С. 5-10.
12. Волошановський І.С. Кинетические особенности полимеризации виниловых мономеров, инициированной системами β-дикетонаты – бензоилпероксид // Укр. хім. журн. – 2000. – Т. 66, № 2. – С. 44-48.
13. Мовчан Т.И., Соловьева Т.И., Петрова Л.А., Волошановський І.С., Белов Г.П., Помогайло А.Д. Термическая устойчивость метакрилоацетонатов и полиметакрилоацетонатов переходных металлов // Известия РАН, сер. хим. – 1994. – № 1. – С. 43-47.
14. Шевченко О.В., Мамонтов В.П., Краснова Е.А., Волошановський І.С. Термическая устойчивость винил-β-дикетонатов Cu (II), Ni (II), Co (II) в твердой фазе и растворах // Вісник ОНУ. Хімія. – 2004. – Т. 8, № 8. – С. 159-168.

Стаття надійшла до редакції 07.01.2020

О. В. Шевченко, Е. В. Буренкова

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра органической и фармацевтической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина; e-mail: ovchev@ukr.net

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИСТИРОЛА, МОДИФИЦИРОВАННОГО 5-МЕТИЛ-5- ГЕКСЕН-2,4-ДИОНАТОМ КОБАЛЬТА

Исследована термоокислительная деструкция образцов полистирола, модифицированного 5-метил-5-гексен-2,4-дионатом кобальта, разными способами: реакцией сополимеризации стирола с металломономером и комплексообразованием соли кобальта с полистиролом, содержащим β -дикетонные группы. Установлено, что независимо от метода синтеза, модифицированный полистирол обладает большей термической устойчивостью в сравнении с образцом, полученным с помощью традиционного инициатора – пероксида бензоила. Обсуждены причины увеличения термоустойчивости под влиянием модификатора.

Ключевые слова: модифицированный полистирол, стабилизация, ненасыщенные β -дикетонаты металлов, термоокислительная деструкция.

O. V. Shevchenko, K. V. Burenkova

I.I. Mechnikov Odesa National University,
Department of Organic and Pharmaceutical Chemistry,
Dvorianska St., 2, Odesa, 65082, Ukraine; e-mail: ovchev@ukr.net

THERMOGRAVIMETRIC STUDIES OF POLYSTYRENE OF MODIFIED COBALT 5-METHYL-5-HEXEN-2,4- DIONATE

Thermogravimetry was used to study polystyrene samples modified with cobalt 5-methyl-5-hexene-2,4-dionate (MHD-Co) in two ways. The first method consists in copolymerizing styrene with the metal monomer MHD-Co, which simultaneously acts as an initiator and an inhibitor in this process, namely it exhibits a multifunctional effect in radical copolymerization with vinyl monomers. The polystyrene obtained in this way contains $\leq 0,5\%$ cobalt in the form of β -diketonate groups covalently linked to the macromolecule, which are located both at the ends and in the middle of the polymer chain. Such polymers can be macroinitiators and graft side chains already at the stage of their synthesis; therefore, they have a branched structure of macrochains. The second modification method consists in the preliminary preparation of a styrene copolymer with unsaturated β -diketone followed by the complexation reaction of the obtained macroligand with a metal salt. In this case, when using the Co (III) salt, polymer chelates are formed as a result of the interaction of several polymer chains, and in the case of the Co (II) salt, two β -diketone groups inside the same macromolecule form a chelate structure. Moreover, for coordination saturation, metal complexes include solvent molecules. Thus, depending on the production method, polystyrene samples containing cobalt β -diketonate have a different structure, which affects the destruction mechanism, which will be different in each method. However, regardless of the modification method, all the studied samples have increased resistance to thermal oxidative degradation compared to the sample obtained using the traditional initiator benzoyl peroxide. The paper discusses the reasons for increasing the thermal stability of polystyrene containing an organometallic modifier.

Key words: modified polystyrene, stabilization, unsaturated metal β -diketonates, thermal oxidative degradation.

REFERENCES

1. Shlyapnikov Yu.A., Kiryushkin S.G., Marin A.P. *Antiokislitel'naya stabilizatsiya polimerov*. Khimiya, Moscow, 1986, 253 p. (in Russian)
2. Ruban H.V., Zaikov G.E. *Effect of additions of metals and their derivatives upon the thermal degradations of polymers*. Russ. Chem. Rev., 1994, vol. 63, no 4, pp. 357-365. <http://dx.doi.org/10.1070/RC1994v063n04ABEH000089>
3. Kryuk T.V., Mihalchuk V.M., Nikolaevskiy A.N. *Vliyaniye atsetilatsetonotov na svoystva setchatykh epoksidnykh polimerov v protsesse termookislitel'noy destruktzii*. Plasticheskie massyi, 2001, no 6, pp. 12-14. (in Russian).
4. Troitskii B.B., Domrachev G.A., Khokhlova L.V., Denisova V.N., Novikova M.A., Khorshev S.Ya. *Effect of Metal Diketonates on Thermooxidative Destruction of Copolymers of Methyl Methacrylates with Methacrylic Acid*. Russ. J. Gen. Chem., 2004, vol. 74, no 5, pp. 684-686. <https://doi.org/10.1023/B:RUGC.0000039078.01821.9a>
5. Kozak N.V., Mnih N.V., Kosyanchuk L.F., Nesterenko G.M., Nizelskiy Yu.M. *Vpliv bis(etilatsetoatsetatu midi(2+)) na ruhlivist paramagnitnogo zonda TEMPO ta termookisnyuvalnu destruktivnu napiv-VPS na osnovi poliuretanu ta polimetilmetakrilatu*. Ukrainian Chem. J., 2005, vol. 71, no 7-8, pp. 122-127. (in Ukrainian).
6. Voloshanovskiy I.S., Shevchenko O.V., Burenkova E.V., Berbat T.I. *Thermooxidative degradation of poly(methyl methacrylates) containing β -diketonate fragments*. Russ. J. Gen. Chem., 2008, vol. 78, no 7, pp. 1398-1401. <https://doi.org/10.1134/S1070363208070190>
7. Voloshanovskiy I.S., Shevchenko O.V., Burenkova E.V. *Osobennosti radikal'noy polimerizatsii stirola v prisutstvii polifunktional'nogo komponenta protsessa – metakroiloliatsetonata kobalta (II)*. Polimernyy zhurnal, 2011, vol. 33, no 1, pp. 76-81. (in Russian).
8. Shevchenko O.V., Burenkova E.V., Voloshanovskiy I.S. *Komplekso-obrazovanie – sposob sinteza makroinitsiatorov, sodержaschih v tsepi fragmenty b-diketonata kobalta*. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 2010, no 5, pp. 31-34. (in Russian).
9. Shevchenko O.V., Voloshanovskiy I.S., Gomza Yu.P., Burenkova E.V. *Zavisimost strukturnih osobennostey polimernykh b-diketonatov kobalta ot sposoba ih polucheniya*. Polimernyy zhurnal, 2012, vol. 34, no 2, pp. 148-154. (in Russian).
10. Pavlova S.S., Zhuravleva I.V., Tolchinskiy T.I. *Termicheskyy analiz organicheskikh i vyisokomolekulyarnykh soedineniy*. Khimiya, Moscow, 1983. 117 p. (in Russian).
11. Voloshanovskiy I.S., Shevchenko O.V., Berezhnitskaya A.S., Krasnova E.A. *Komplekseyi medi (II), nikel'ya (II), kobalta (II) s nepredelnyimi b-diketonami*. Ukrainian Chem. J., 2001, vol. 67, no 5, pp. 5-10. (in Russian).
12. Voloshanovskiy I.S. *Kineticheskie osobennosti polimerizatsii vinilovykh monomerov, initsirovannoy sistemami b-diketonaty – benzoilperoksid*. Ukrainian Chem. J., 2000, vol. 66, no 2, pp. 44-48. (in Russian).
13. Movchan T.I., Soloveva T.I., Petrova L.A., Voloshanovskiy I.S., Belov G.P., Pomogaylo A.D. *Termicheskaya ustoychivost metakroil-atsetonotov i polimetakroiloliatsetonotov perekhodnykh metallov*. Izvestiya RAN, ser. him., 1994, no 1, pp. 43-47. (in Russian).
14. Shevchenko O.V., Mamontov V.P., Krasnova E.A., Voloshanovskiy I.S. *Termicheskaya ustoychivost vinil-b-diketonatov Cu (II), Ni (II), Co (II) v tverdoy faze i rastvorah*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2004, vol. 8, no 8, pp. 159-168. (in Russian).