

УДК 678.743.22:532.783

С. А. Кувшинова, А. О. Гаврилова, О. В. Потемкина\*, Е. С. Сырбу,  
В. А. Бурмистров, О. И. Койфман

**ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ МЕЗОГЕННЫХ  
ФЕНИЛБЕНЗОАТОВ, АЗО- И АЗОКСИБЕНЗОЛОВ С ПОЛЯРНЫМИ  
ТЕРМИНАЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ**

**THERMAL ANALYSIS OF SOME MESOGENIC PHENYLBENZOATES,  
AZO- AND AZOXYBENZENES WITH POLAR TERMINAL SUBSTITUENTS**

Ивановский государственный химико-технологический университет,  
НИИ Макрогетероциклических соединений, 153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7  
\*Ивановский институт государственной противопожарной службы МЧС РФ,  
153040 Иваново, пр. Строителей, 33. E-mail: gav.anna@list.ru

*Проведен термический анализ семи мезогенных фенилбензоатов, азо- и азоксибензолов с полярными химически активными терминальными заместителями (–OH, –CHO, –CN и др.). Установлено, что температуры фазовых переходов, определенные методом ДТА, удовлетворительно соответствуют термомикроскопическим данным. Проведена оценка термической устойчивости исследуемых веществ.*

**Ключевые слова:** мезогены, активные функциональные группы, синхронный термический анализ, термическая устойчивость, модификаторы полимерных материалов.

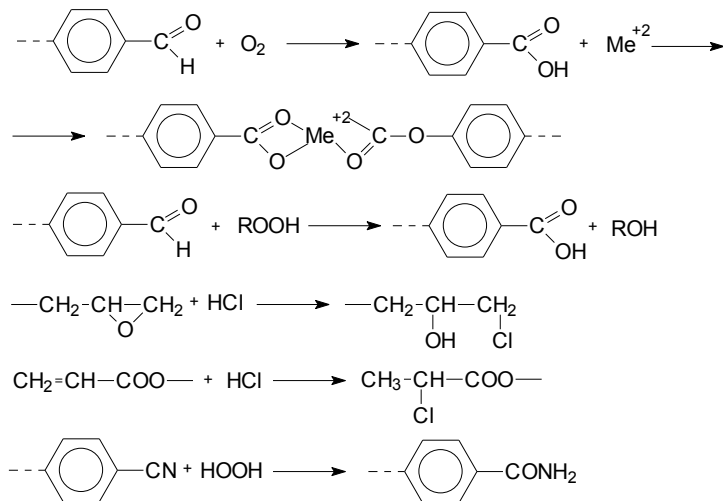
*Thermal analysis of seven mesogenic phenylbenzoates, azo- and azoxybenzenes with polar terminal substituents (–OH, –CHO, –CN, etc.) was carried out. It was found that the phase transition temperatures, determined by DTA method, are in satisfactory agreement with the thermo-microscopic data. Thermal stability of the studied substances was estimated.*

**Key words:** mesogens, active functional groups, simultaneous thermal analysis, thermal stability, polymer modifiers.

### Введение

Одной из перспективных областей применения мезогенных соединений является модификация полимерных материалов [1—3]. Особый интерес вызывают соединения с полярными химически активными заместителями, что обусловлено, на наш взгляд, двумя основными причинами. Во-первых, геометрически анизотропные мезогены способны к сильным межмолекулярным взаимодействиям с полимерной матрицей, что позволяет им эффективно встраиваться в надмолекулярные структуры полимера и оказывать существенное влияние при фазовых и релаксационных переходах [1], обеспечивая эффект так называемой «структурной» стабилизации. Во-вторых, наличие активных функциональных групп может приводить к химическому взаимодействию с отдельными фрагментами молекулы высокомолекулярного соединения или наполнителя, а также с низкомолекулярными продуктами деструкции полимеров. Так, альдегидная группа способна координировать ионы металлов и взаимодействовать с гидроперекисями, что позволяет рассматривать ее как дезактиватор металлов переменной валентности и ис-

точников свободных радикалов [4], которые являются инициаторами деструкции полимера [5]. Эпоксидная и акрилоильная группы являются эффективными акцепторами хлористого водорода в процессе старения ПВХ [6], а нитрильная группа способна взаимодействовать с гидроперекисями с образованием амидов [7]. Схемы перечисленных процессов приведены ниже.



В то же время синтез, очистка и изучение реакционноспособных мезогенов наталкиваются на ряд экспериментальных трудностей, связанных с возможностью протекания реакций функциональных групп, особенно при повышенных температурах, т. е. в условиях образования жидкокристаллических фаз. Знание особенностей поведения анизотропных соединений с полярными заместителями при высоких температурах необходимо также при исследовании систем мезоген – полимер, так как переработка полимерных композиций осуществляется, как правило, при температурах, значительно превышающих область существования мезофазы [8]. В связи с этим термический анализ мезогенных веществ с реакционноспособными заместителями, такими как –ОН, –СНО, –СN, СH<sub>2</sub>=СН–СОО– и др., привлекает заметное внимание и является важным в плане оценки возможности их использования в качестве модификаторов полимерных материалов.

### Экспериментальная часть

Современным и надежным методом изучения термических характеристик является синхронный термический анализ (СТА), сочетающий методы дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) в одном измерении. Преимущества СТА очевидны. Часто материалы, имеющиеся в распоряжении для тестирования, являются дорогостоящими или сложными в изготовлении. Исследование методом СТА дает возможность получить информацию об энергетических преобразованиях и изменении массы одного и того же образца за одно испытание в идентичных условиях. При этом и время, необходимое для тестирования, также уменьшается вдвое. Кроме того, при использовании двух различных приборов или двух образцов никогда нельзя исключить влияния различных условий измерений и/или подготовки образцов. Использование СТА гарантирует соответствие характеристик температур для ТГ и ДСК измерений.

СТА исследуемых соединений проведен на приборе NETZSCH STA A-0177-M, который объединяет преимущества высокоточных и высокочувствительных термовесов

с дифференциальным сканирующим калориметром. Легко заменяемые печи и держатели образцов позволяют настроить систему для различных измерений (ТГ, ТГ-ДТА и ТГ-ДСК) в широком температурном диапазоне (–120...1650 °С). Вакуум-плотная конструкция позволяет проводить измерения в определенной атмосфере (беспримесной инертной, вакууме, воздухе, кислороде, азоте). Мы проводили тестирование образцов в динамическом режиме в алюминиевых тиглях в токе аргона. Скорость подъема температуры составляла 5,0 °К/мин, навеска 2—5 мг. Математическую обработку экспериментальных данных проводили с использованием компьютерной программы NETZSCH Proteus Analysis. Методики синтеза и температуры фазовых переходов объектов исследования приведены в работах [3, 9, 10].

### Результаты и их обсуждение

В качестве объектов исследования были выбраны некоторые фенолбензоаты, азо- и азоксибензолы с полярными терминальными заместителями, структурные формулы и температуры фазовых переходов которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

#### Объекты исследования

№	Соединения	Температуры фазовых переходов, °С±0,2	
		C → N	N → I
<b>Азо-, азоксибензолы</b>			
I		70,2	101,0
II		-	95,0
III		111,3	138,0
<b>Фенилбензоаты</b>			
IV		52,3	72,1
V		104,2	155,6
VI		91,3	116,3
VII		41,5	67,3

На рисунках 1 и 2 приведены дериватограммы (кривые ТГ и ДСК) 4-(10-гидроксидецилокси)-4'-цианоазоксибензола (III) и 4-(2,3-эпоксипропоксипропилокси)-4'-цианоазобензола (I). Анализ этих зависимостей показывает, что на кривой ДСК четко фиксируются *эндо*-пики, вызванные плавлением мезогена. Следует отметить, что температуры плавления всех исследуемых мезогенов, оцененные по кривой ДСК, хорошо соответствуют результатам термомикроскопических исследований (табл. 1).

Что касается фазового перехода нематическая фаза – изотропная жидкость, то его удалось обнаружить лишь для (I) и (III) (рис. 1). Это может быть связано с двумя причинами. Во-первых, со значительно меньшим тепловым эффектом этого перехода по сравнению с плавлением мезогенов, во-вторых, с наложением слабых *эндо*-пигов на мощные *экзо*-пики, вызванные деструкцией образцов и сопровождающиеся заметной потерей массы.

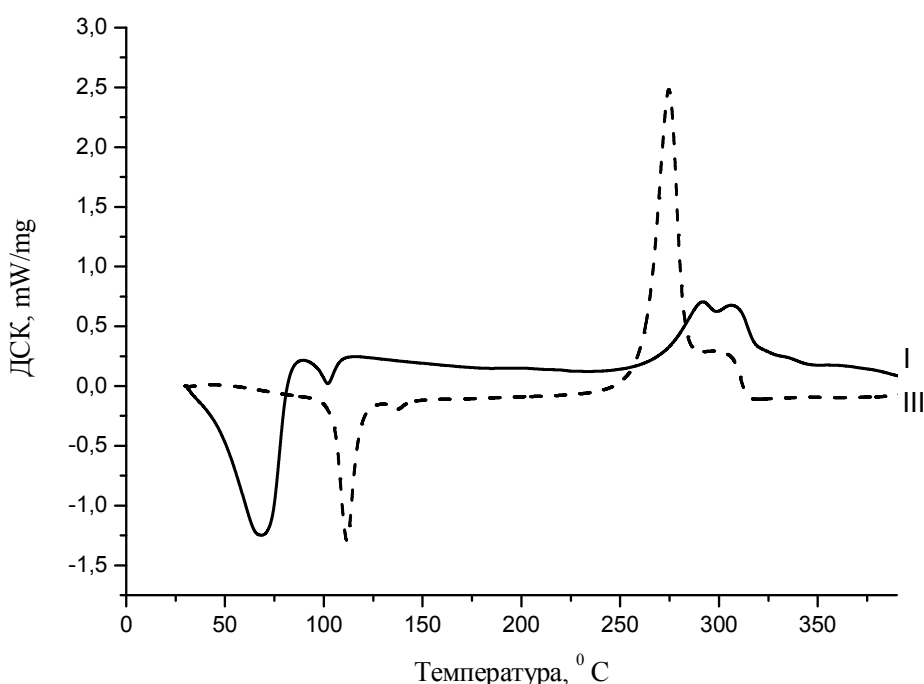


Рис. 1. Дериватограммы 4-(2,3-эпоксипропоксипропилокси)-4'-цианоазобензола (I), 4-(10-гидроксидецилокси)-4'-цианоазоксибензола (III)

Кривые ТГ (рис. 2) были использованы для оценки температуры начала разложения образца  $T_n$ , соответствующей потере массы 1 %; температур, соответствующих потере 30 %, 50 % и 70 % массы; конечной температуре разложения вещества; эффективной энергии активации термодеструкции  $E_{эфф}$ . (табл. 2). Эти результаты свидетельствуют о заметном влиянии мостиковой группы и терминальных заместителей мезогенов на их термостойкость. Для сравнения был проведен анализ промышленных светостабилизатора полимеров Бензола II и термостабилизатора поливинилхлорида Вигостаба БКЦ (табл. 2).

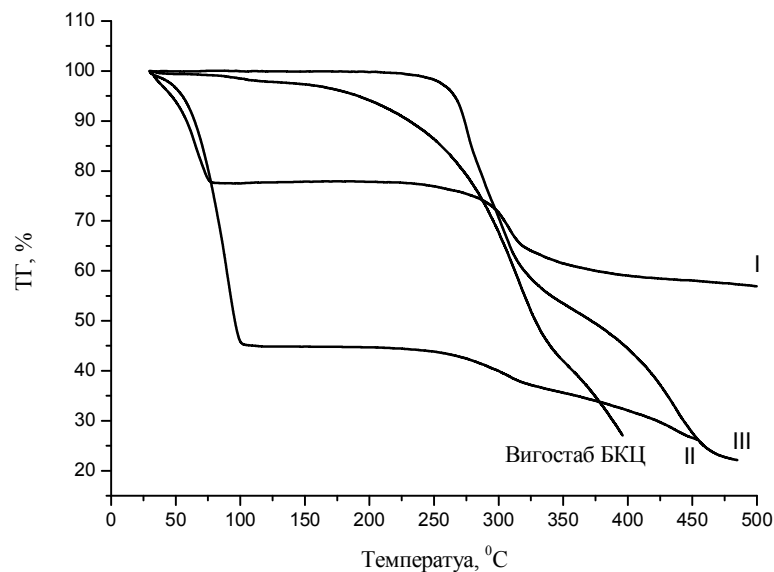


Рис. 2. Кривые ТГ промышленного стабилизатора Вигостаб БКЦ и мезогенных модификаторов (I—III)

Таблица 2

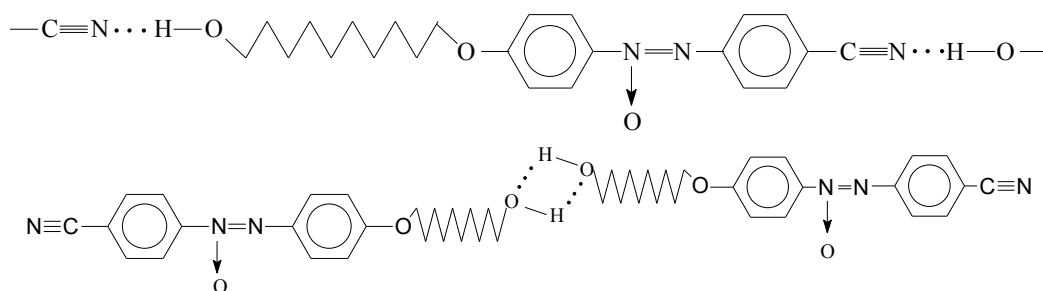
**Термические характеристики мезогенных модификаторов и промышленных стабилизаторов**

№ соединения	$T_{н.}, ^\circ\text{C}$	$T_{30\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{70\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{к.}, ^\circ\text{C}$	$E_{эфф.}, \text{кДж/моль}$
I	289,9	304,5	375,5	-	478,2	128,53
II	273,3	422,7	369,7	422,7	447,8	111,36
III	268,1	301,1	371,6	443,3	457,5	89,28
IV	185,7	196,2	301,8	327,8	332,0	66,31
V	179,3	-	-	-	364,7	62,17
VI	337,5	389,3	413,8	446,2	458,3	75,29
VII	297,6	331,3	354,4	385,4	401,6	77,94
Беназол II	242,3	260,2	275,8	311,5	316,7	38,84
Вигостаб БКЦ	257,5	295,8	328,5	388,5	325,9	44,66

Исследованные модификаторы могут быть расположены в следующем ряду по устойчивости к действию температуры: промышленные стабилизаторы < фенолбензоаты (IV—VII) < азо-, азоксибензолы (I—III). Мезогенные альдегиды (IV) и (V) хотя и обладают сравнительно невысокой термостабильностью, но тем не менее даже они превосходят по аналогичным показателям промышленные стабилизаторы. Замена альдегидной группы на глицидилный (VII) и на акрилоильный (VI) заместители приводит к заметному повышению устойчивости к термической деструкции, тогда как наибольшими значениями  $T_{н.}$ ,  $T_{к.}$  и  $E_{эфф.}$  среди исследуемых фенолбензоатов обладает мезоген (VI).

Самой высокой среди исследуемых мезогенов термической устойчивостью обладает 4-(10-гидроксидецилокси)-4'-цианоазоксибензол (III), о чем свидетельствуют самые высокие  $T_{н.}$ ,  $T_{к.}$  и  $E_{эфф.}$ . Данный экспериментальный факт можно объяснить возникновением достаточно прочных межмолекулярных водородных связей. В этом слу-

чае возможны два типа взаимодействия: «голова к хвосту» или «хвост к хвосту» – цепочная ассоциация или димеризация.



В обоих случаях должно наблюдаться увеличение эффективной анизотропии молекулярной поляризуемости и, как следствие, повышение термостабильности мезофазы и устойчивости к термической деструкции.

Таким образом, проведенный термический анализ фенолбензоатов, азо-, азоксибензолов с полярными заместителями позволил установить, что все исследованные мезогены (I—VII) обладают термической устойчивостью, не только значительно превышающей аналогичные показатели промышленных стабилизаторов, но и температуры переработки большинства высокомолекулярных соединений и, следовательно, могут быть рекомендованы в качестве модификаторов полимерных материалов, в частности, в композициях на основе полиолефинов, каучуков или поливинилхлорида.

*Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 24 и Гранта РФФИ № 12-03-00370-а.*

#### Список использованной литературы

1. Бурмистров В. А., Кувшинова С. А., Койфман О. И. // Исследования и разработки в области нанотехнологий / под ред. В. И. Светцова. ИГХТУ : Иваново, 2009. С. 130—156.
2. Завьялов А. В. Синтез, мезоморфные и физические свойства мезогенных бифенилов и азобензолов с активными терминальными и латеральными заместителями: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Специальность – 02.00.04. Иваново, 2005. 18 с.
3. Фокин Дм. С. Физико-химические свойства и применение мезогенных производных фенолбензоата, азо- и азоксибензолов с полярными терминальными заместителями: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Специальность – 02.00.04. Иваново, 2011. 16 с.
4. Заиков Г. Е. Деструкция и стабилизация полимеров. М. : МИТХТ, 1990. 251 с.
5. Общая органическая химия : пер. с англ. / под ред. Н. К. Кочеткова и др. М. : Химия, 1983. Т. 4. 727 с.
6. Минскер К. С., Колесов С. В., Заиков Г. Е. Старение и стабилизация полимеров на основе поливинилхлорида. М. : Наука, 1982. 272 с.
7. Физер Л., Физер М. Органическая химия / под ред. Н. С. Вульфсона. М. : Химия, 1969. Т. 1. 688 с.
8. Шварц О., Эбелинг Ф.-В., Фрут Б. Переработка пластмасс / под ред. А. Д. Панаматченко. СПб. : Профессия, 2005. 315 с.
9. Александрыйский В. В., Кувшинова С. А., Бурмистров В. А. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2002. Т. 45, вып. 2. С. 14—16.
10. Vohra V. R. Diss. for the degree of Doctor of philosophy (in chemistry). University of Pune, 41108, India.

Поступила в редакцию 30.10.2012 г.