

УДК 544.25:66.022.362

С. А. Кувшинова, Д. С. Фокин, И. В. Новиков, К. М. Литов, В. А. Бурмистров

**4-(4'-АЛКОКСИБЕНЗОИЛОКСИ)КОРИЧНЫЕ КИСЛОТЫ: СИНТЕЗ,
ПОЛИМОРФИЗМ, ПРИМЕНЕНИЕ**

**4(4'-ALKOXYBENZOILOXY)CINNAMIC ACIDS: SYNTHESIS,
POLYMORPHISM, APPLICATION**

Ивановский государственный химико-технологический университет,
кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений
153460 Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7
E-mail: burmistrov@isuct.ru

Разработаны оптимальные условия синтеза трех гомологов 4-(4'-алкоксибензоилокси)коричных кислот. Методами элементного анализа и спектроскопии ЯМР ¹H проведена их структурная идентификация. Впервые изучены мезоморфные свойства синтезированных соединений методами поляризационной термомикроскопии и дифференциально-сканирующей калориметрии. Исследована светотермостабилизирующая эффективность 4-(4'-алкоксибензоилокси)коричных кислот в композициях на основе полиэтилена.

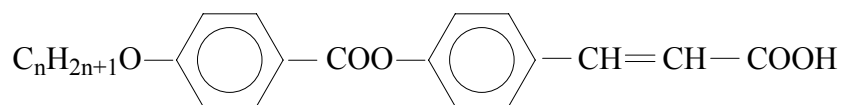
Optimum conditions of synthesis of three 4(4'-alkoxybenzoiloxy)cinnamic acids homologs were developed. Their structural characterization was carried out by the methods of element analysis and ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy. Mesomorphic properties of the synthesized compounds were studied by polarizing thermomicroscopy and differential scanning calorimetry. Light-thermostabilizing efficiency of 4(4'-alkoxybenzoil-oxy)cinnamic acids in compositions based on polyethylene was investigated.

Ключевые слова: синтез, полиморфизм, мезоморфные свойства, поляризационная термомикроскопия, дифференциально-сканирующая калориметрия

Key words: synthesis, polymorphism, mesomorphic properties, polarizing thermomicroscopy, differential scanning calorimetry

Интерес к мезогенным соединениям с химически активными терминальными заместителями обусловлен двумя причинами. Во-первых, они могут быть легко подвергнуты химической модификации, резко расширяющей круг мезоморфных структур. Во-вторых, в мезогенах, образованных подобными молекулами, возможно осуществление специфических взаимодействий, способных придать им новые свойства. Наиболее широкими возможностями в этом смысле обладают бензойные и коричные кислоты, которые способны к самосборке за счет водородных связей с участием карбоксильных групп [1].

Исходя из этого, в данной работе синтезированы три гомолога 4-(4'-алкоксибензоилокси)коричных кислот общей формулы:



К-6 (n = 6); К-9 (n = 9); К-11 (n = 11).

Синтез указанных соединений включал следующие стадии: синтез хлорангидридов 4-алкоксибензойных кислот, конденсация их с 4-гидроксибензальдегидом и взаимодействие полученных 4-формилфениловых эфиров 4'-алкоксибензойных кислот с малоновой кислотой. Оптимальными условиями для получения коричных кислот К-6, К-9, К-11 являются температура 60 °С, время 6 ч, растворитель ДМФА и количество малоновой кислоты 1,5 моль на 1 моль альдегида. При повышении температуры синтеза выше 120 °С происходит полимеризация коричных кислот за счет двойных С=С связей с образованием олигомерных структур. При этом в спектре ЯМР¹Н появляются сигналы в области 3,6 и 1,7 м.д., характерные для полимеров.

Очистка синтезированных бензоилоксикоричных кислот осуществлялась перекристаллизацией из уксусной кислоты и этанола с последующим вакуумированием до постоянства температур просветления и отсутствия в спектрах ЯМР¹Н сигналов примесей.

Структура 4-(4'-алкоксибензоилокси)коричных кислот установлена методами элементного анализа (табл. 1) и спектроскопии ЯМР¹Н (см. экспериментальную часть). Параметры экспериментальных спектров ЯМР¹Н удовлетворительно соответствуют характеристикам, рассчитанным с использованием литературных данных [2].

Таблица 1

Данные элементного анализа и температуры фазовых переходов
4-(4'-алкоксибензоилокси)коричных кислот К-6, К-9, К-11

Соединение	Температуры фазовых переходов			Данные элементного анализа			
	С→N	N→S	N→I	формула	найдено/вычислено, %		
					С	Н	О
К-6	174,2	–	263,0	C ₂₂ H ₂₄ O ₅	70/71,74	5,9/6,52	24,1/21,74
К-9	156,0	195,3	244,2	C ₂₅ H ₃₀ O ₅	71,56/73,17	6,85/7,32	21,59/19,51
К-11	148,3	216,8	240,9	C ₂₈ H ₃₅ O ₅	72,74/73,97	7,21/7,76	20,05/18,26

Методом поляризационной термомикроскопии определены температуры фазовых переходов соединений К-6, К-9, К-11 (табл. 1). При этом текстуры мезофаз характерны для нематических и смектических жидких кристаллов.

Как показало изучение фазовых переходов синтезированных гомологов 4-(4'-алкоксибензоилокси)коричных кислот, температурный интервал и тип мезофазы зави-

сят от длины алкильной цепи концевого заместителя. Для соединения К-6 с числом углеродных атомов 6 характерно нематическое энантиотропное состояние. Кислоты К-9, К-11 образуют нематическую и смектическую фазы.

Для подтверждения данных, полученных методом поляризационной термомикроскопии, и изучения термодинамики фазовых переходов нами проведено исследование алкоксибензоилоксикоричных кислот К-6, К-9, К-11 методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Измерение проводили в интервале температур от 100 до 300°C со скоростью 10 °C/мин.

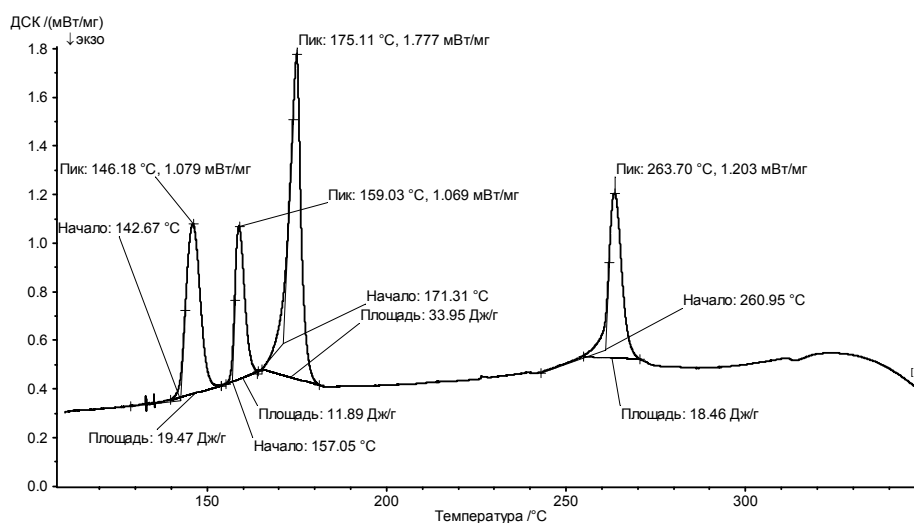


Рис. 1. Кривая ДСК для соединения К-6

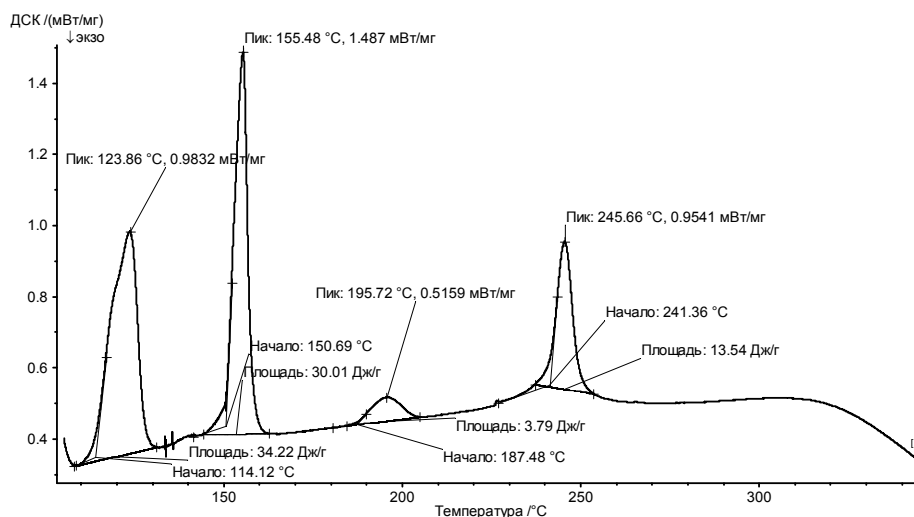


Рис. 2. Кривая ДСК для соединения К-9

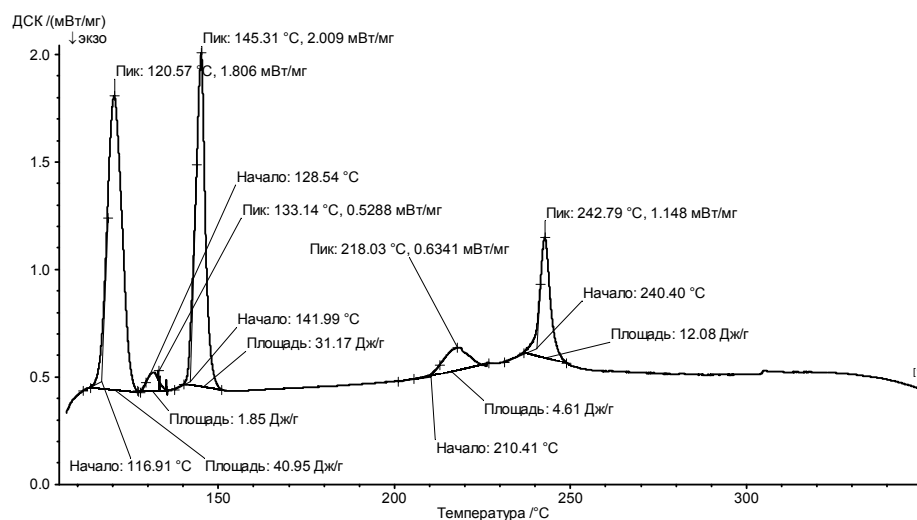


Рис. 3. Кривая ДСК для соединения К-11

На рис. 1 – 3 приведены кривые ДСК для соединений К-6 (рис. 1), К-9 (рис. 2) и К-11 (рис. 3).

На кривой ДСК для К-6 (рис. 1) отчетливо видно несколько фазовых переходов. Два эндотермических пика при 146,2 °С ($\Delta H = 19,5$ Дж/г) и 159,0 °С ($\Delta H = 11,9$ Дж/г) соответствуют различным кристаллическим модификациям. Пик при 175,1 °С ($\Delta H = 34,0$ Дж/г) можно отнести к переходу из кристаллического состояния в нематическое. Пик при 263,7 °С ($\Delta H = 18,5$ Дж/г) образуется при переходе из нематического состояния в изотропно-жидкое.

На кривых ДСК для кислот К-9 (рис. 2) и К-11 (рис. 3) кроме пиков, соответствующих переходам из кристаллического состояния в мезоморфное (155,5 °С, $\Delta H = 30,0$ Дж/г для К-9 и 145,3 °С, $\Delta H = 31,2$ Дж/г для К-11) и из мезоморфного состояния в изотропно-жидкое (245,7 °С, $\Delta H = 13,5$ Дж/г для К-9 и 242,8 °С, $\Delta H = 12,1$ Дж/г для К-11), имеются пики при 195,7 °С ($\Delta H = 3,8$ Дж/г) для К-9 и при 218,0 °С ($\Delta H = 4,6$ Дж/г) для К-11, которые на основании наблюдения текстур методом поляризационной термомикроскопии соответствуют переходу из нематического состояния в смектическое.

Для всех изученных соединений данные по температурам фазовых переходов, полученные методом поляризационной термомикроскопии, близки к результатам исследования методом ДСК.

С целью расширения возможных областей применения жидких кристаллов 4-(4'-гексилоксибензоилокси)коричная кислота К-6 была испытана в качестве модификатора полиэтилена высокого давления (ПЭВД).

Следует отметить, что молекулярная анизотропия предполагает возможность эффективных ориентационных корреляций макромолекул полимеров и стержнеобразных мезогенов и, тем самым, воздействия последних на полимерную матрицу во время фазовых и релаксационных переходов. Мезогенные модификаторы могут играть роль как дополнительных центров кристаллизации, так и ориентантов сегментов макромоле-

кул, понижать предел вынужденной эластичности полимера [3], снижать время релаксации и объем кинетических единиц, участвующих в релаксационных процессах [4].

В настоящей работе нами было проведено сравнительное исследование эффективности использования соединения К-6 в качестве светотермостабилизатора полиэтилена высокого давления. Предварительно нами были получены электронные спектры поглощения и коэффициенты экстинкции, исследуемых соединений, которые приведены ниже:

	λ , нм	ε
К-6	283,50	48371,13
К-9	283,00	48213,92
К-11	283,50	47392,83

Наличие сильного поглощения в ближней ультрафиолетовой области позволяет предположить, что при введении в полимерную композицию эти вещества будут экранировать полимерную матрицу от наиболее опасной части солнечного излучения.

Мезоген К-6 был испытан как светотермостабилизатор ПЭВД в сравнении с промышленными стабилизаторами «Беназолом П» и «Ирганоксом» [5]. Светотермостабилизирующую активность исследуемого вещества оценивали по величине относительного изменения прочности и относительного удлинения полимерного образца, подвергнутого светотепловому старению согласно ГОСТ 8979-85. Жидкокристаллический модификатор вводили в полимерную композицию в количестве 0,1 и 0,2 мас. ч. на 100 мас. ч. ПЭВД, а промышленные стабилизаторы – в количестве 0,5 мас. ч. на 100 мас. ч. ПЭВД.

Таблица 2

Физико-механические показатели пленок ПЭВД с промышленными и мезогенными стабилизаторами

Показатель	ПЭВД + 0,1 м.ч. К-6	ПЭВД + 0,2 м.ч. К-6	ПЭВД + 0,5 м.ч. Беназол П + 0,5 м.ч. Ирганокс
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа			
– при нормальных условиях	13,0	11,6	11,9
– после светотеплового старения	14,3	12,6	12,1
Устойчивость к светотепловому старению, %	109,5	108,7	101,7
Относительное удлинение при разрыве, %			
– при нормальных условиях	418	476	492
– после светотеплового старения	106	154	92
Устойчивость к светотепловому старению, %	25,4	32,3	18,7

Сопоставление экспериментальных данных показывает (табл. 2), что коричная кислота К-6 является эффективным универсальным стабилизатором для ПЭВД, так как она позволяет увеличить прочность на разрыв пленок ПЭВД после светотеплового ста-

рения на 7 – 8 %, а эластичность полимерного материала на 36 – 73 %. Эти результаты достигнуты при концентрации К-6 в 5 раз меньше по сравнению с промышленными стабилизаторами.

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что молекулярно анизотропные мезогенные соединения могут быть перспективными компонентами полимерных композиций на основе полиолефинов.

Экспериментальная часть

4-(4'-гексилоксибензоилокси)коричная кислота. 2,7 г (0,01 моль) 4-формилфенилового эфира 4'-гексилоксибензойной кислоты [6] и 1,74 г (0,015 моль) малоновой кислоты выдерживали в 50 мл сухого пиридина при 60 °С в течение 6 ч. Реакционную смесь выливали в ледяную воду, осадок отфильтровывали, промывали водой, перекристаллизовывали из этанола. Выход 2,12 г (68 %).

Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 4,05т (2H, -CH₂-O-); 0,88т (3H, CH₃-); 1,05 – 2,11м (8H, -(CH₂)₄-); 6,42д (2H, -CH=CH-); 7,02д (2H, Ar); 7,30д (2H, Ar); 7,56д (2H, Ar); 8,19д (2H, Ar); 11,0с (1H, -OH).

Соединения К-9 и К-11 получены аналогично.

Спектры ЯМР¹H измерены в CDCl₃ на спектрометре Bruker-AC 200 с рабочей частотой 200,13 МГц; химические сдвиги ¹H определяли относительно ТМС.

ЭСР рассматриваемых соединений получены на спектрометре VV/VIS Lambda 20 в хлороформе.

Для измерения температур фазовых переходов и изучения текстур полученных соединений использовали поляризационный микроскоп Полам Р-211, снабженный термостолотиком. Погрешность измерения температур фазовых переходов ± 0,2 °С

Кривые ДСК записывали с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 Phoenix.

Приготовление композиций из полиэтилена. На вальцы, разогретые до температуры 160 °С, загружали полиэтилен, стабилизатор и стеариновую кислоту в качестве смазки и вальцевали до получения однородного по структуре и цвету полотна, из которого прессовали пластины для физико-механических испытаний при t = 140 °С и давлении 5 МПа в течение 2 минут с последующим охлаждением в прессе. Получали образцы толщиной 0,2 ± 0,02 мм. В процессе получения пленок ПЭНД и ПЭВД, вальцевания и последующего калибрования под давлением не обнаружено выпотевания и летучести стабилизаторов.

Проведение испытаний образцов и расчет прочностных характеристик. Полученные образцы помещали под лампу ДРТ-375 мощностью 375 Вт на расстоянии 20 см. Светотепловое старение проводили при 70 °С в течение 72 часов согласно ГОСТ 8979-85.

Из исходных (до старения) и подвергнутых старению пленок полимера вырезали образцы размером 100×10 мм. Стандартные образцы зажимали в разрывной машине РМ-30-1 и определяли нагрузку, при которой происходит разрыв образца F_i и приращение длины рабочего участка образцов, измеренное в момент его разрыва Δl_i по ГОСТ 14236-86.

Прочность при разрыве (разрушающее напряжение при растяжении) рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{F_i}{A_i},$$

где F_i – разрывная нагрузка; A_i – сечение образца.

Определяли среднее из 30 результатов. Относительное удлинение (ε_r , %) при разрыве определили по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l_i}{l_i} \cdot 100\%,$$

где l_i – начальный размер i -го образца.

Определяли среднее из 30 результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Минобразования и науки РФ (РНП.2.2.1.1.7280) и гранта РФФИ 07-03-13509-офи_ц.

Список литературы

1. *Paleos C. M., Tsiorvas D.* // *Liq. Cryst.* 2001. Vol. 28. P. 1127 – 1161.
2. *Ионин Б. И., Ершов Б. А., Кольцов А. И.* ЯМР спектроскопия в органической химии. Л.: Химия, 1983. 272 с.
3. *Морыганова Ю. А., Кувшинова С. А., Завадский А. Е. и др.* // Тез. докл. междунар. конф. «Композит – 2004». Саратов, 6 – 9 июля 2004. С. 37.
4. *Burmistrov V. A., Kuvshinova S. A., Moryganova Y. A. et al.* // *The III-d China-Russia-Korea International Symposium on Chemical Engineering and new Materials Science.* Korea, October 7 – 9, 2004. P. 31 – 34.
5. *Химикаты для полимерных материалов. Справочник / Под ред. Б. М. Горбунова.* М.: Химия, 1984. 127 с.
6. *Александрійский В. В., Кувшинова С. А., Бурмистров В. А.* // *Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол.* 2002. Т. 45. Вып. 2. С. 14 – 16.

Поступила в редакцию 17.04.2008 г.