

УДК 678.742.2:678.048:532.783

Д. С. Фокин, С. А. Кувшинова, Д. М. Васильев, В. А. Бурмистров*

**СВЕТОТЕРМОСТАБИЛИЗИРУЮЩАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕЗОГЕННЫХ
ДИЗАМЕЩЕННЫХ АЗОБЕНЗОЛОВ В КОМПОЗИЦИЯХ НА ОСНОВЕ
ПОЛИЭТИЛЕНА**

**LIGHT-THERMOSTABILIZING EFFICIENCY OF MESOGENIC
DISUBSTITUTED AZOBENZENES IN COMPOSITIONS BASED
ON POLYETHYLENE**

Ивановский государственный химико-технологический университет,
кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений,
Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7

*Ивановский научно-исследовательский институт пленочных материалов
и искусственных кож технического назначения,
153020 Иваново, ул. 12-я Сосневская, 5

Синтезировано четыре жидкокристаллических соединения с химически активными терминальными заместителями. Получены электронные спектры исследуемых веществ. Показана высокая светотермостабилизирующая эффективность исследуемых веществ в композициях на основе полиэтилена.

Ключевые слова: мезогены, полиэтилен, светотермостабилизаторы, относительное удлинение при разрыве, разрушающие напряжения при растяжении.

Four liquid crystalline compounds with chemical active terminal substitutes were synthesized. The electronic spectras for these substances were obtained. High light-thermostabilizing efficiency of mesogenic compounds in composition based on polyethylene was shown.

Key words: mesogens, polyethylene, light-thermostabilizers, elongation at failure, bursting stress at stretching.

С каждым годом расширяются области применения полиэтилена и материалов на его основе и усложняются требования, предъявляемые к условиям его переработки и эксплуатации. Весьма актуальной является задача продления срока службы материалов на основе полиэтилена, поскольку при переработке и эксплуатации они подвергаются различным воздействиям, приводящим к ухудшению их свойств и, в конечном счете, к разрушению [1]. Поэтому в композиции на основе полиэтилена вводят разнообразные свето- и термостабилизаторы [2].

Если рассмотреть область стабилизаторов, ингибирующих деградацию полиэтилена в различных условиях, то к настоящему времени их круг хорошо известен, как в структурном, так и в функциональном отношении – доноры и акцепторы, обрывающие цепь, пероксиданты, антиоксиданты стехиометрического и каталитического действия, дезактиваторы металлов переменной валентности, экраны и фильтры от УФ-излучения. Возможные молекулярные структуры УФ-стабилизаторов также в значительной степе-

ни детерминированы. К примеру, наиболее часто используемые светостабилизаторы являются производными бензотриазола и бензофенона [3].

В связи с этим, на наш взгляд, успех в области разработки и внедрения модификаторов для полиэтилена может быть достигнут лишь за счет реализации принципиально иных подходов и механизмов действия добавок, как правило, присущих закономерностям супрамолекулярной химии. Это позволит не только диверсифицировать структурный ряд добавок к полимерам, но и создать эффективные, универсальные многофункциональные модификаторы, совмещающие различные механизмы воздействия на полимерную матрицу.

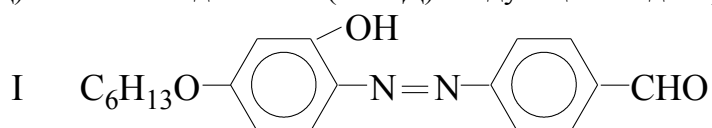
Ранее нами были исследованы физико-химические свойства 4-алкокси-4'-формилазобензолов [4]. Было обнаружено влияние копланарности жесткого ядра мезогенных формилазобензолов на конформационную подвижность алифатических заместителей. Эта особенность мезогенных соединений, по-видимому, может проявиться и в смесях на основе полимеров.

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 макромолекул.

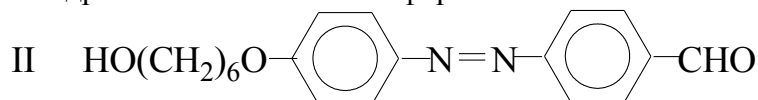
Было показано [5], что мезогенный модификатор обеспечивает понижение предела вынужденной эластичности полимера и значительное увеличение склонности к образованию «шейки». Учитывая, что это явление обусловлено переориентацией как сегментов макромолекул в аморфной фазе, так и кристаллических надмолекулярных структур, можно предположить, что мезоген способствует протеканию этих процессов за счет ориентационных корреляций с алифатической матрицей.

Предварительными экспериментами установлено [6], что введение мезогенных модификаторов снижает времена релаксации и объем кинетических единиц, участвующих в релаксационных процессах.

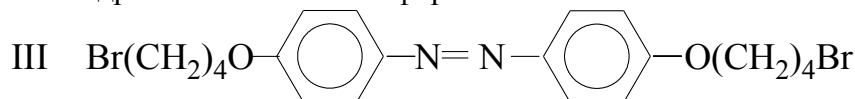
В настоящей работе нами было проведено сравнительное исследование эффективности использования в качестве светотермостабилизаторов полиэтилена низкого (ПЭНД) и высокого давления (ПЭВД) следующих жидкокристаллических веществ:



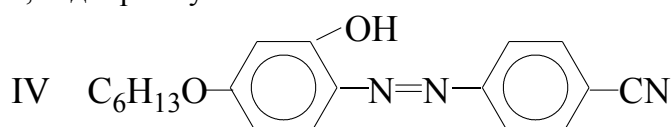
2-гидрокси-4-гексилокси-4'-формилазобензол



4-ω-гидроксигексилокси-4'-формилазобензол



4,4'-дибромбутилоксиазобензол



2-гидрокси-4-гексилокси-4'-цианазобензол.

Мезогены **I** и **IV** синтезированы взаимодействием калиевых солей 2,4-гидрокси-4'-формилазобензола и 2,4-гидрокси-4'-цианазобензола соответственно с йодистым гексилем в диметилформамиде в присутствии поташа [7]. Соединение **II** получено алкилированием 4-гидрокси-4'-формилазобензола 1-хлоргексаном в диметилформамиде в присутствии поташа [8]. Модификатор **III** синтезирован взаимодействием 4,4'-дигидроксиазобензола с 1,4-дибромбутаном в бутаноле в присутствии поташа с последующей отгонкой бутанола с водяным паром [9].

Вышеуказанные мезогены были испытаны как свето- и термостабилизаторы ПЭВД и ПЭНД в сравнении со следующими промышленными стабилизаторами [2]:

1. Advastab-46 – 4-октилокси-2-гидроксибензофенол, светостабилизатор полиолефинов;
2. Тинувин-120 – 4-гидрокси-2,6-дитретбутилфенил-2',4'-дитретбутилбензоат, светостабилизатор полиолефинов;
3. Беназол П – 2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)бензотриазол, светостабилизатор полиолефинов;
4. Стеарат кадмия, термостабилизатор полиолефинов.

Предварительно нами были исследованы электронные спектры поглощения мезогенов, максимумы поглощения и молярные коэффициенты экстинкции которых приведены в табл. 1. Наличие сильного поглощения в ближайшем ультрафиолете позволяет предположить, что при введении в полимерную композицию эти вещества могут экранировать полимерную матрицу от наиболее опасной части солнечного излучения. Анализ данных, представленных в табл. 1, показывает, что параметры спектров соединений **II** и **III** (λ_{\max} и ϵ) практически одинаковы, что вполне закономерно, учитывая почти полную идентичность их хромофорных систем. В отличие от этого, замещение в ароматическом кольце (вещество **I**) сопровождается существенным изменением значений λ_{\max} и ϵ . В этом случае ОН – группа играет роль типичного аукохрома, обеспечивающего батохромный сдвиг и гиперхромный эффект. Определенный вклад в спектральный эффект латерального заместителя в этом случае, по-видимому, вносит и внутримолекулярная водородная связь с образованием квазиароматического шестичленного цикла [10].

Кроме этого, соединения с внутримолекулярной водородной связью являются эффективными поглотителями падающего света. При поглощении фотона молекула абсорбента переходит в электронно-возбужденное состояние, энергия возбужденных электронов рассеивается в виде тепла.

Таблица 1

Характеристики электронных спектров поглощения исследуемых веществ

Мезоген	λ_{\max} , нм	ϵ
I	400,6	3467,36
II	369,00	18536,92
III	356,50	13193,75

Светотермостабилизирующую активность исследуемых веществ и промышленных стабилизаторов оценивали по величине относительного изменения прочности полимерного образца, подвергнутого светотепловому старению согласно ГОСТ 8979-85. Мезогены **I** – **III** испытывали в композициях на основе ПЭНД, соединение **IV** – в композиции на основе ПЭВД. Жидкокристаллические модификаторы вводили в полимерные композиции в количестве 0,1 мас. ч. на 100 мас. ч. полиэтилена.

Таблица 2

Физико-химические показатели образцов из полиэфирна, модифицированных промывочными и резогеновыми модификаторами

Показатели	ПЭНД + Стеарат Сd 1 м. ч.	ПЭНД + Бензол П 1 м. ч.	ПЭНД + Стеарат Cd 1,5 м. ч. + Тинувин-120 0,5 м. ч.	ПЭНД + I	ПЭНД + II	ПЭНД + III	ПЭНД + IV
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	14,8	28,6	13,0	29,8	29,4	28,3	11,1
- при нормальных условиях	12,3	23,9	10,3	27,6	34,2	34,4	10,6
- после светотеплового старения							
Устойчивость к старению, %	83,1	83,6	79	92,6	116,5	120,1	95,5
Относительное удлинение при разрыве, %							
- при нормальных условиях	302	19	553	19	17	20	244
- после светотеплового старения	44	12	21	15	40	48	126
Устойчивость к старению, %	14,6	63,2	3,8	78,9	235,3	240	51,6

Сопоставление экспериментальных данных показывает (табл. 2), что все мезогенные модификаторы являются эффективными универсальными стабилизаторами для ПЭНД и ПЭВД, так как они позволяют улучшить прочностные характеристики полимерных пленок и эластичность образцов. Особо следует отметить модификаторы **II** и **III**. Они позволяют увеличить прочность на разрыв пленок из ПЭНД после светотеплового старения на 16,5 – 21,7 %, и в 3 – 4 раза улучшить эластичность полимерного материала.

Механизм стабилизирующего действия мезогенных азобензолов может быть комплексным. Известно [3], что металлы переменной валентности и их соединения играют роль катализаторов автоокисления полимеров. На практике для дезактивации металлических примесей используют комплексообразующие соединения, переводящие катализаторы в неактивные формы. Соединения **I** и **IV** имеют электронодонорную оксигруппу и группу –ОН, что позволяет рассматривать их как типичные хелатообразующие агенты. Эти вещества способны координировать ионы переходных металлов, которые катализируют разложение гидроперекисей в полимере, замедляя тем самым процесс старения.

Кроме этого, альдегиды **I** и **II** под действием кислорода воздуха или гидроперекисей могут окисляться с образованием карбоновых кислот, которые в свою очередь также могут связывать ионы металлов.

Необходимо, однако, отметить, что все вышесказанное носит характер предположений, а для однозначных выводов о механизме действия мезогенных модификаторов необходимы специальные исследования. Тем не менее, можно утверждать, что высокая эффективность полученных и испытанных в настоящей работе мезогенных соединений (**I** – **VI**) позволяет рекомендовать их в качестве светотермостабилизаторов полимерных материалов на основе полиэтилена [11 – 13].

Экспериментальная часть

ЭСП синтезированных мезогенов получены на спектрофотометре VV/VIS Lambda 20 в хлороформе.

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 давления 5 МПа в течение 2 минут с последующим охлаждением в прессе. Получали образцы толщиной $0,2 \pm 0,02$ см. В процессе получения пленок ПЭНД и ПЭВД, вальцевания и последующего калибрования под давлением не обнаружено выпотевание 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_p , %) 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.

Устойчивость материала (K) к светотепловому старению определяли по формуле:

$$K = \frac{A_0}{A} \cdot 100\%,$$

где A_0 , A – величина показателя до и после старения соответственно.

Относительная погрешность измерения составила 3 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 07-03-13509-офи_ц.

Список литературы

1. Шварц О., Эбелинг Ф.-В., Фурт Б. Переработка пластмасс : пер. с нем. / под ред. А. Д. Паниматченко. СПб. : Профессия, 2005. 315 с.
2. Химикаты для полимерных материалов: Справочник / под. ред. Б. М. Горбунова. М. : Химия, 1984. 127 с.
3. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л.: Химия, 1972. 544 с.
4. Александрыйский В. В., Лобанова С. А., Бурмистров В. А., Койфман О. И. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1994. Т. 37. № 10/12. С. 90 – 94.
5. Морыганова Ю. А., Кувшинова С. А., Завадский А. Е. и др. // Тез. докл. междунар. конф. «Композит – 2004», Саратов, 6 – 9 июля 2004. Саратов, 2004. С. 37.
6. 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.
7. Кувшинова С. А., Завьялов А. В., Александрыйский В. В. и др. // ЖОрХ. 2006. Т. 42. Вып. 3. С. 405 – 407.
8. Кувшинова С. А., Завьялов А. В., Александрыйский В. В. и др. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. Вып. 8. С. 1161 – 1164.
9. Kei Ohishu, J. Okamura // Langmuir. 1999. Vol. 15. P. 2224 – 2226.
10. Граси Н., Скотт Д. Деструкция и стабилизация полимеров. М. : Мир, 1988. 246 с.

11. Патент РФ № 2243210. 2-гидрокси-4-алкокси-4'-формилазобензолы в качестве светотермостабилизаторов для полиэтилена / Бурмистров В. А., Кувшинова С. А., Завьялов А. В. и др. Оpubл. 27.12.2004. Бюл. № 36.
12. Патент РФ № 2284340. Композиция на основе полиэтилена / Кувшинова С. А., Бурмистров В. А., Койфман О. И. Оpubл. 27.09.2006. Бюл. № 27.
13. Патент РФ № 2320685. Композиция на основе полиэтилена низкого давления / Кувшинова С. А., Бурмистров В. А., Койфман О. И. Оpubл. 27.03.2008. Бюл. № 9.

Поступила в редакцию 22.04.2009 г.

Dm.S. Fokin, S.A. Kuvshinova, D.M. Vasilev, V.A. Burmistrov,

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, F.Engels prospect, 7, 153000, Ivanovo, Russian Federation.

Сведения об авторах

1. Фокин Дмитрий Сергеевич, 153027 г. Иваново, ул. 7-я Санаторная, д. 29, кв. 20, тел. (4932) 33-27-09, ИГХТУ, аспирант.
2. Кувшинова Софья Александровна, 15300 г. Иваново, ул. 10 Августа, д. 42, кв. 50, тел. (4932) 41-61-12, ИГХТУ, ст.н.с.
3. Васильев Денис Михайлович, Ивановский научно-исследовательский институт пленочных материалов и искусственных кож технического назначения, зам. директора по науке.
4. Бурмистров Владимир Александрович, 153012 г. Иваново, ул. Суворова, д. 42, кв. 67, тел. (4932) 41-66-93, e-mail: burmistrov@isuct.ru, ИГХТУ, д.х.н., проф.