

УДК 678.743.22:532.783

К. М. Литов^{1,2}, С. А. Кувшинова¹, В. А. Бурмистров^{1,3}, О. В. Потемкина⁴,
О. И. Койфман^{1,3}

МЕЗОГЕННЫЕ 4-АЛКОКСИ- И 4-(*n*-ГИДРОКСИАЛКИЛОКСИ)-4'-(2,2-ДИЦИАНОЭТЕНИЛ)АЗОБЕНЗОЛЫ. III. ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ИЗ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

MESOGENIC 4-ALKOXY- AND 4-(*n*-HYDROXYALKYLOXY)-4'-(2,2-DICYANOETHENYL)AZOBENZENES. III. THERMAL STABILITY AND PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF FILMS FROM PLASTICIZED POLYVINYL CHLORIDE

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ Макрогетероциклических соединений, 153000 Иваново, Шереметевский проспект, 7

²Ивановская государственная медицинская академия Минздрава России, 153012 Иваново, Шереметевский проспект, 8

³Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, 153045 Иваново, ул. Академическая, д. 1

⁴Ивановский институт государственной противопожарной службы МЧС РФ, 153040 Иваново, пр. Строителей, 33. E-mail: SEVERUS_87@mail.ru

В данной работе получены пластифицированные поливинилхлоридные пленочные образцы, содержащие анизотропные азобензолы и фенолбензоаты с терминальными заместителями, одним из которых являлся 2,2-дицианоэтиловый фрагмент. Установлено, что пластифицированные поливинилхлоридные пленочные образцы, модифицированные мезогенами, обладают термической устойчивостью, превышающей аналогичные показатели для пленочных образцов, содержащих промышленный стабилизатор, а также хорошими физико-механическими характеристиками.

Ключевые слова: анизотропные соединения, поливинилхлорид, синхронный термический анализ, термостабильность, светотепловое старение, физико-механические характеристики.

The plasticized polyvinylchloride films containing anisotropic azobenzenes and phenylbenzoates with terminal substituents, one of which was the 2,2-dicyanoethyl fragment were obtained. It was found that the plasticized polyvinylchloride films modified by mesogens have better physical-mechanical characteristics than the films containing commercial stabilizer.

Key words: anisotropic compounds, polyvinylchloride, simultaneous thermal analysis, thermal stability, light-thermo ageing, physical-mechanical characteristics.

Введение

Поливинилхлорид (ПВХ) – один из основных базовых промышленных полимеров, что обусловлено его широкими прикладными возможностями и низкой стоимостью. Так, пластифицированный ПВХ (пластикат) является материалом для производства кабельной продукции, шлангов, деталей обуви, пленок, изделий медицинского назначения и т. д. Такая популярность ПВХ обусловлена хорошими физико-

механическими и эксплуатационными свойствами, а также широкими возможностями переработки: экструзия, литье под давлением, каландрование и т. д. [1].

Наряду со многими ценными эксплуатационными свойствами ПВХ имеет ряд недостатков. Наличие в структуре C—Cl связей является основной причиной ограниченной растворимости полимера в органических растворителях, высокой вязкости расплава и сравнительно невысокой термостабильности при температурах, необходимых для его промышленной переработки. Кроме того, температурный интервал перехода ПВХ в вязкотекучее состояние превышает температуру разложения, поэтому возможность переработки ПВХ в изделия обеспечивается, прежде всего, введением в состав композиции стабилизаторов, повышающих термостойкость, и пластификаторов, снижающих температуру текучести [2].

Наиболее эффективные стабилизаторы ПВХ (на основе соединений свинца, кадмия, бария и цинка) относятся к веществам 1-го и 2-го классов опасности [3]. Современные жесткие требования, предъявляемые к безопасности ингредиентов ПВХ — композиций обуславливают необходимость поиска новых типов стабилизаторов, не содержащих токсичных компонентов.

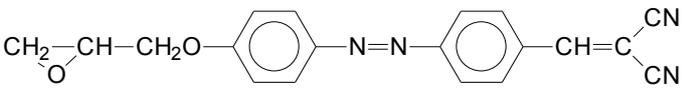
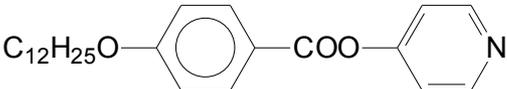
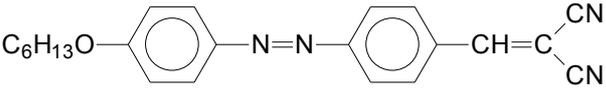
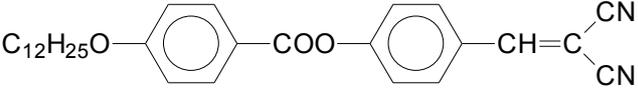
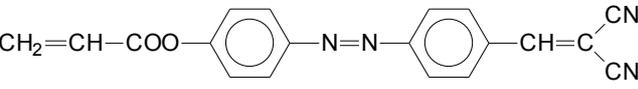
Проведенные ранее исследования [4—8] показали, что достойной альтернативой стабилизаторам на основе стеаратов металлов могут стать органические анизотропные безметалльные соединения с полярными химически активными заместителями, что обусловлено, на наш взгляд, двумя основными причинами. Во-первых, геометрически анизотропные структуры способны к сильным межмолекулярным корреляциям с полимерной матрицей, что позволяет им эффективно встраиваться в надмолекулярные структуры полимера [9] и оказывать существенное влияние при фазовых и релаксационных переходах [10], обеспечивая эффект так называемой «структурной» стабилизации. Во-вторых, наличие активных функциональных групп может приводить к химическому взаимодействию как с отдельными фрагментами высокомолекулярного соединения, или наполнителя, так и с низкомолекулярными продуктами деструкции полимеров [11].

Экспериментальная часть

В настоящей работе было исследовано влияние некоторых анизотропных азобензолов и фенилбензоатов с полярными терминальными заместителями, одним из которых являлся 2,2-дицианоэтиловый фрагмент (I—V), на термоустойчивость и физико-механические характеристики пленок из пластифицированного ПВХ. Структурные формулы объектов исследования приведены ниже.

Мезогены I, II, IV и V получали конденсацией Кневенагеля соответствующих альдегидов [12—14] с малонитрилом в абсолютном этаноле [15]. Соединение II синтезировали конденсацией хлорангидрида 4-додецилоксибензойной кислоты и 4-гидроксипиридина в метиленхлориде при 35—40 °С в течение 5 часов.

Для получения пленок анизотропные стабилизаторы (I—V) в количестве 0,2 мас. ч. на 100 мас. ч. ПВХ растворяли в пластификаторе диоктилфталате (40 мас. ч. на 100 мас. ч. ПВХ) и полученный раствор при перемешивании вводили в порошкообразный ПВХ-С-5079М. Набухание ПВХ-композиции проводили в термошкафу при 100 °С в течение 1 часа. Пленкообразование осуществляли на лабораторных вальцах при 153—155 °С. Образцы сравнения содержали один из самых эффективных термостабилизаторов ПВХ Вигостаб БКЦ (комплексный стабилизатор на основе стеаратов Ba, Cd, Zn) в количестве 2 мас. ч. на 100 мас. ч. ПВХ.

№	Структурная формула	Название
I		4-(2,3-эпоксипропокси)-4'-(2,2-дицианоэтил)азобензол
II		4-додецилокси-4'-пиридинбензоат
III		4-гексилокси-4'-(2,2-дицианоэтил)азобензол
IV		4-додецилокси-4'-(2,2-дицианоэтил)фенилбензоат
V		4-акрилоилокси-4'-(2,2-дицианоэтил)азобензол

Синхронный термический анализ (СТА) пленочных образцов проведен на приборе NETZSCH STA 449F3 STA449F3A-0177-M в динамическом режиме в токе аргона, скорость подъема температуры 5,0 К/мин., навеска 2—5 мг. Газообразные продукты деструкции полимера анализировали методом ИК-спектроскопии на том же приборе.

Светотепловое старение образцов ПВХ-пленок проводили при 70 °С под лампой ДРТ-375 мощностью 375 Вт в течение 72 часов согласно ГОСТ 8979-75 «Кожа искусственная и пленочные материалы. Методы определения устойчивости к тепловому и светотепловому старению».

Для определения физико-механических показателей из исходных (до старения) и подвергнутых старению ПВХ-пленок согласно ГОСТ 8979-75 «Кожа искусственная и пленочные материалы. Методы определения устойчивости к тепловому и светотепловому старению», вырезали образцы размером 100×10 мм, которые фиксировали в зажимах разрывной машины РМ-30-1 и определяли нагрузку, при которой происходит разрыв образца F_i и приращение длины рабочего участка образца, измеренное в момент его разрыва Δl_i .

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

$$\sigma = \frac{F_i}{A_i}, \quad (1)$$

где F_i – разрывная нагрузка, кг, A_i – начальное поперечное сечения образца, мм². Определяли среднее значение из 13—15 результатов.

Относительное удлинение (ε_p , %) при разрыве определяли по формуле:

$$\varepsilon_p = \left(\frac{\Delta l_i}{l_i} \right) \cdot 100, \quad (2)$$

где l_i – начальный размер i – го образца.

Определяли среднее значение из 13—15 результатов.

Устойчивость материала к светотепловому старению определяли по формуле:

$$K = \left(\frac{A}{A_0} \right) \cdot 100, \quad (3)$$

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

Обсуждение результатов

Термостойкость полученных пленочных материалов, т. е. их способность сохранять состав и строение при повышенной температуре, оценивали по значениям температур начала разложения образцов $T_{н.}$, соответствующих потере массы 1 %, и конечным температурам разложения $T_{к.}$, при которых происходит полное разложение образцов, а также эффективной энергии активации термодеструкции $E_{эфф.}$ Эти характеристики получены математической обработкой кривых ТГ и ДСК исследуемых пленок (рис. 1, 2) с помощью компьютерной программы NETZSCH Proteus Analysis.

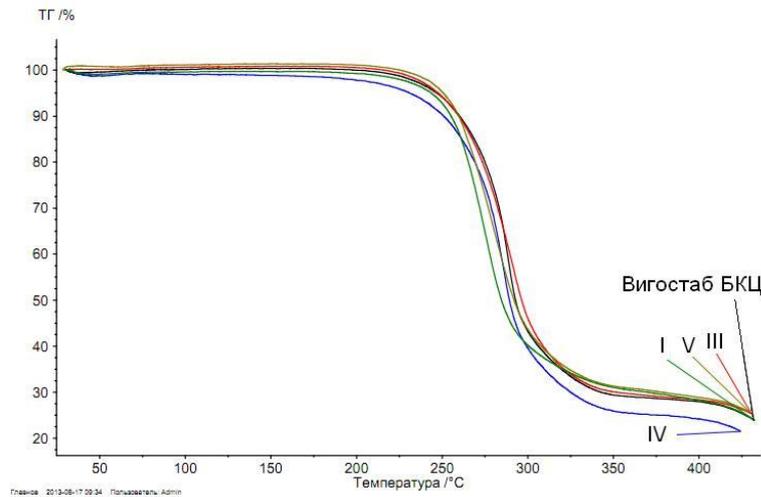


Рис. 1. Кривые ТГ пленочных образцов ПВХ, содержащих Вигостаб БКЦ, азобензола (I, III, V) и фенилбензоат (IV)

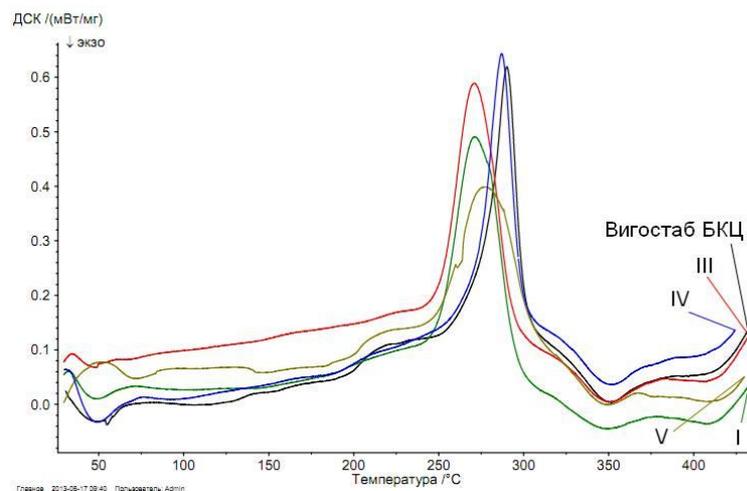


Рис. 2. Кривые ДСК пленочных образцов, содержащих Вигостаб БКЦ, азобензола (I, III, V) и фенилбензоат (IV)

Таблица 1

Термические характеристики ПВХ пленок, содержащих мезогенные модификаторы и промышленный стабилизатор

Наименование образца	$T_n, ^\circ\text{C}$	$T_k, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{эфф.}}, \text{кДж/моль}$
ПВХ пленка с Вигостабом БКЦ	220,7	342,7	117,01
ПВХ пленка с соединением I	229,3	368,9	140,38
ПВХ пленка с соединением II	227,8	351,6	127,36
ПВХ пленка с соединением III	223,1	375,2	145,29
ПВХ пленка с соединением IV	220,6	345,3	137,05
ПВХ пленка с соединением V	234,1	377,6	128,30

Анализ данных, приведенных в табл. 1, свидетельствует, что T_n пленочных образцов мало отличаются друг от друга, в то время как T_k материалов при их стабилизации анизотропными добавками в ряде случаев существенно превышают аналогичный показатель образца сравнения. Следует отметить, что положительная динамика достигается при содержании (I – V) в полимерной композиции в 10 раз меньшем по сравнению с промышленным термостабилизатором Вигостабом БКЦ и сопровождается значительным увеличением $E_{\text{эфф.}}$. Данный экспериментальный факт, на наш взгляд, может быть связан лишь с химическим взаимодействием активных терминальных заместителей мезогенов с выделяющимся при деструкции ПВХ хлористым водородом, что подтверждено методом ИК-спектроскопии.

На рис. 3 представлен 3D ИК-спектр газообразных продуктов деструкции пленочного образца ПВХ, стабилизированного Вигостабом БКЦ, в координатах длина волны — интенсивность — время. Хлористый водород имеет максимум поглощения $\text{HCl}^{35} — 2886,01 \text{ см}^{-1}$, $\text{HCl}^{37} — 2888,39 \text{ см}^{-1}$ [16]. Характерный пик обнаружен и в исследуемых, и в контрольном образцах. Однако интенсивность указанного пика в ИК-спектрах газообразных продуктов, выделяющихся при термодеструкции пленок при их стабилизации анизотропными добавками, значительно ниже по сравнению с контрольным образцом (рис. 4, а, б; табл. 2). Кроме того, значительно увеличивается время появления этого пика. Учитывая тот факт, что полимерные композиции отличаются лишь природой стабилизатора, снижение интенсивности выделения HCl может происходить благодаря термостабилизирующей эффективности анизотропных соединений. При этом возможно присоединение HCl по двойной связи терминального заместителя, взаимодействие его с эпоксидным циклом и т. д., что приводит в целом к увеличению термостойкости полимерного пленочного материала.

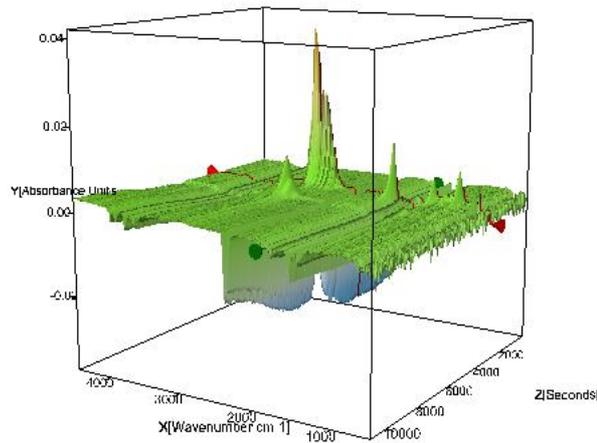


Рис. 3. ИК-спектр газообразных продуктов деструкции пленочного образца ПВХ, стабилизированного Вигостабом БКЦ, в координатах длина волны — интенсивность — время

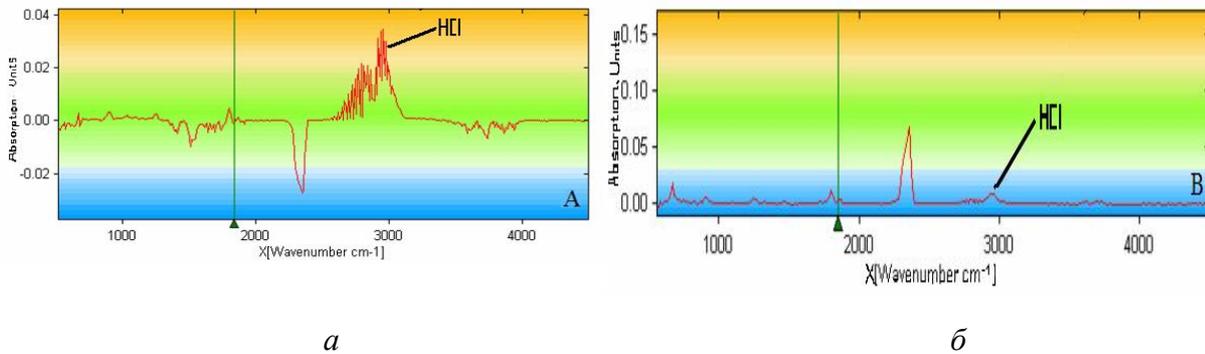


Рис. 4. ИК-спектр продуктов деструкции контрольного (а) и образца, стабилизированного соединением I (б)

Таблица 2

Максимум поглощения, интенсивность и время выделения HCl

Наименование образца	ω , см ⁻¹	Интенсивность пика, ус. ед.	t, сек
ПВХ пленка с Вигостабом БКЦ	2700—3000	0,035	3000
ПВХ пленка с соединением I	2900—3000	0,006	3900
ПВХ пленка с соединением III	2900—3000	0,01	3800
ПВХ пленка с соединением IV	2900—3000	0,01	3800
ПВХ пленка с соединением V	2950—3000	0,015	3700

Положительное влияние (I—V) на термостабильность ПВХ пленок должно сказаться и на их способности к сохранению физико-механических характеристик в процессе переработки и эксплуатации. Для проверки сделанного предположения, иссле-

двумя полимерными материалами были подвергнуты ускоренному светотепловому старению. Эффективность органических стабилизаторов (I—V) оценивали по величине коэффициентов устойчивости по прочности K_{σ} и эластичности K_{ϵ} , которые определяли как процент сохранения свойства после светотеплового старения (табл. 3).

Экспериментально показано, что прочностные характеристики пленочных образцов, полученных при стабилизации ПВХ анизотропными соединениями, после светотеплового старения не уступают аналогичным показателям контрольного образца. При этом органические соединения нетоксичны, их содержание в композиции существенно ниже и они защищают полимер от действия и тепла, и света одновременно, в то время как использование Вигостаба БКЦ требует введения ещё и светостабилизатора.

Таблица 3

Устойчивость по прочности и эластичности пленок ПВХ после светотеплового старения

Наименование образцов		Коэфф. уст. к светотепловому старению	
		K_{σ} , %	K_{ϵ} , %
1	ПВХ пленка с соединением Вигостаб БКЦ	102,0	100,0
2	ПВХ пленка с соединением I	137,2	135,8
3	ПВХ пленка с соединением III	104,6	86,0
4	ПВХ пленка с соединением IV	101,4	84,0
5	ПВХ пленка с соединением V	99,6	100,0

Выводы

Таким образом, проведенные исследования показали, что стабилизация композиций на основе пластифицированного ПВХ органическими анизотропными соединениями, позволяет получать пленочные материалы с хорошими технологическими и физико-механическими свойствами. Исследуемые добавки не содержат токсичных компонентов и могут заменить традиционно используемые стабилизаторы без ухудшения потребительских качеств пленочных материалов.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 24 и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-00370-а).

Список использованной литературы

1. Саммерс Дж., Уилки Ч., Даниэлс Ч. Поливинилхлорид / под ред. Г. Е. Заикова. СПб. : Профессия, 2007. 728 с.
2. Ульянов В. М., Рыбкин Э. П., Гуткович М. В., Пишин Г. А. Поливинилхлорид. М. : Химия, 1992. 288 с.
3. Мухин Ю. Ф., Ефимов А. А., Шестакова Л. М. и др. Современное состояние проблемы стабилизации поливинилхлорида. М. : НИИТЭХИМ, 1988. 20 с.
4. Фокин Дм. С., Кувишинова С. А., Бурмистров В. А., Койфман О. И. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2009. Вып. 2 (28). С. 78—88.

5. Кувшинова С. А., Фокин Дм. С., Васильев Д. М., Бурмистров В. А. // Каучук и резина. 2010. Вып. 5. С. 15—19.
6. Патент РФ № 2284341, МПК С 08 L 27/06, С 08 К 5/23, С 08 К 5/10, С 07 С 245/08, С 07 D 303/23. Композиции на основе поливинилхлорида / С. А. Кувшинова и др.; Заявитель и патентообладатель Иван. гос. хим.-тех. ун-т. – № 2005120282/04; Заявл. 29.06.2005; Оpubл. 27.09.2006. Бюл. № 27.
7. Патент РФ № 2313518, МПК С 07 С 255/54, С 07 D 303/23, С 08 L 27/06. 4-(2,3-эпоксипропокси)-4'-цианобифенил, проявляющий свойства светотермостабилизатора поливинилхлорида / С. А. Кувшинова и др.; Заявитель и патентообладатель Иван. гос. хим.-тех. ун-т. – № 2006138349/04; Заявл. 30.10.2006; Оpubл. 27.12.2007. Бюл. № 36.
8. Патент РФ № 2313543, МПК С 08 L 27/06, С 08 К 5/13. Композиции на основе поливинилхлорида / С. А. Кувшинова и др.; Заявитель и патентообладатель Иван. гос. хим.-тех. ун-т. – № 2006138350/04; Заявл. 30.10.2006; Оpubл. 27.12.2007. Бюл. № 36.
9. Кувшинова С. А., Завадский А. Е., Бурмистров В. А. // Химические волокна. 2010. Т. 42, вып. 1. С. 22—25.
10. *Burmistrov V. A., Kuvshinova S. A., Moryganova Y. A., Zavadsky A. E., Koifman O. I.* // The III China-Russia-Korea International Symposium on chemical Engineering and New Materials Science. Daejeon, Korea. 2004. P. 31—34.
11. Бурмистров В. А. // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 2005. Т. 48, вып. 7. С. 54—61.
12. Бурмистров В. А., Кареев В. Ю., Корженевский А. Б., Койфман О. И. // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 1986. Т. 29, № 4. С. 34—36.
13. Кувшинова С. А., Завьялов А. В., Александрыйский В. В., Бурмистров В. А., Койфман О. И. // ЖОХ. 2004. Т. 40, № 8. С. 1161—1164.
14. Александрыйский В. В., Кувшинова С. А., Бурмистров В. А. // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 2002. Т. 45, №2. С. 14—16.
15. Литов К. М., Кувшинова С. А., Бурмистров В. А., Александрыйский В. В., Потемкина О. В., Койфман О. И. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2013. Вып. 2 (44). С. 5—12.
16. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1966. 411 с.

Поступила в редакцию 26.06.2013 г.