

УДК 678.743.22:532.783

Дм. С. Фокин, С. А. Кувшинова, В. А. Бурмистров, О. И. Койфман

МЕЗОГЕННЫЕ МОДИФИКАТОРЫ ДЛЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

MESOGENIC MODIFYING AGENTS FOR POLYVINYLCHLORIDE

Ивановский государственный химико-технологический университет,
кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений
153460 Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7

Синтезированы эпоксизамещенные модификаторы для поливинилхлорида. Проведены термогравиметрические и дифференциально-термические испытания синтезированных веществ, релаксационные исследования и термический анализ пленок пластифицированного поливинилхлорида, модифицированного мезогенными соединениями. Исследована светотермостабилизирующая эффективность мезогенов в композициях на основе поливинилхлорида.

Ключевые слова: мезогены, поливинилхлорид, светотермостабилизаторы, термический анализ, релаксационные свойства.

Epoxy substituted modifiers for polyvinylchloride were synthesized. Thermogravimetric and differential-thermal tests of synthesized compounds, relaxation study and the thermal analysis of plasticized polyvinylchloride films modified by mesogenic compounds were carried out. The light-thermostabilizing efficiency of mesogenic compounds in PVC compositions was estimated.

Keywords: mesogen, polyvinylchloride, light-thermostabilizers, thermal analysis, relaxation properties.

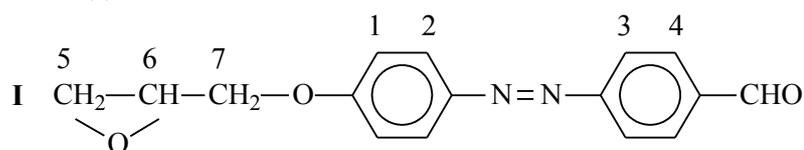
Получение полимерных композиций с требуемым комплексом потребительских свойств является одной из главных проблем полимерной химии и технологии. Эта задача может быть решена как созданием новых высокомолекулярных соединений, так и модификацией хорошо известных многотоннажных полимеров добавками различной природы. Первый путь сопряжен с затратами сил, средств и времени, перестройкой промышленной базы в области синтеза мономеров и высокомолекулярных веществ. В связи с этим, второй подход, связанный с разработкой и внедрением добавок к полимерам (стабилизаторов, антиоксидантов, пластификаторов, пигментов, диспергаторов и др.) представляется более привлекательным, поскольку не связан со столь высокими затратами и может быть реализован в гораздо более сжатые сроки.

Поливинилхлорид (ПВХ) является одним из самых многотоннажных и широко применяемых полимеров [1]. Композиции на основе ПВХ многокомпонентны, они содержат пластификаторы, стабилизаторы, красители, пигменты и т. д. Каждое введенное вещество в результате по-своему влияет на свойства всей композиции в целом. Актуальность проблемы модификации ПВХ является общепризнанной [2].

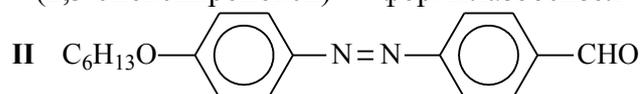
Следует отметить, что и полимеры, и жидкие кристаллы состоят из геометрически анизотропных молекул, что дает мезогенным соединениям возможность образовать

вать термодинамически устойчивые ориентационно упорядоченные фазы, а высокомолекулярному соединению (ВМС) переходить в ориентированное состояние под действием нагрузки [3]. Кроме того, анизотропный характер ВМС и жидких кристаллов предполагает осуществление эффективных ориентационных корреляций между молекулами. Такая корреляция должна позволять молекулам жидких кристаллов эффективно встраиваться в надмолекулярные структуры полимерного образца и оказывать существенное влияние на фазовые и релаксационные переходы. В связи с этим представляется целесообразным провести исследование влияния мезогенных соединений на надмолекулярную структуру и устойчивость полимера.

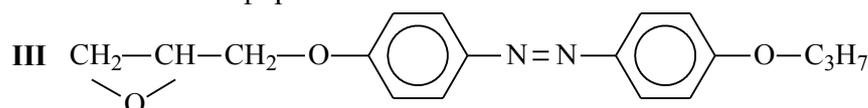
В качестве модификаторов ПВХ нами были изучены следующие жидкокристаллические соединения:



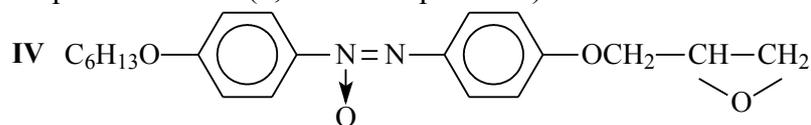
4-(2,3-эпоксипропокси)-4'-формилазобензол



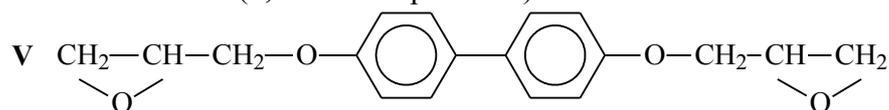
4-гексилокси-4'-формилазобензол



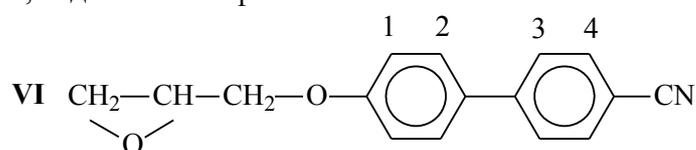
4-пропилокси-4'-(2,3-эпоксипропокси)азобензол



4-гексилокси-4'-(2,3-эпоксипропокси)азоксибензол



4,4'-диэпоксифенил



4-(2,3-эпоксипропокси)-4'-цианобифенил

Синтез 4-гексилокси-4'-формилазобензола (**II**) осуществлялся нами по известной методике [4] алкилированием 4-гидрокси-4'-формилазобензола йодистым гексилом в диметилформамиде в присутствии поташа. 4-Пропилокси-4'-(2,3-эпоксипропокси)азобензол (**III**) синтезирован по известной методике [5] при взаимодействии 4-гидрокси-4'-пропилоксиазобензола с эпихлоргидрином в водно-щелочной среде. 4-Гексилокси-4'-(2,3-эпоксипропокси)азоксибензол (**IV**) получали окислением соответствующего азосоединения (**III**) 30 %-й перекисью водорода в ледяной уксусной кисло-

те [6]. 4,4'-Диэпоксифенил (V) синтезировали взаимодействием 4,4'-дигидрокси-бифенила с эпихлоргидрином в водно-щелочной среде [7].

Соединения I и VI синтезированы нами впервые. Методики получения этих веществ, отношения сигналов в спектрах ЯМР ^1H и данные элементного анализа приведены в экспериментальной части.

Необходимым первоначальным испытанием потенциальных модификаторов должна являться оценка их термической стабильности, т. е. они должны быть устойчивы при температурах переработки ПВХ. Особенно актуальна такая проверка по отношению к соединениям, содержащим химически активные заместители (-CHO, -CN, эпоксигруппа).

В связи с этим были проведены термогравиметрические и дифференциально-термические испытания мезогенов (табл. 1).

Таблица 1

Температуры начала разложения и температуры плавления мезогенных модификаторов

Соединения	Название соединения	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{нач. разл.}}, ^\circ\text{C}$
I	4-(2,3-эпоксипропокси)-4'-формилазобензол	121	240
II	4-гексилокси-4'-формилазобензол	81	332
III	4-пропилокси-4'-(2,3-эпоксипропокси)азобензол	153	268
IV	4-гексилокси-4'-(2,3-эпоксипропокси)азоксибензол	86,1	289
V	4,4'-диэпоксифенил	131,6	253
VI	4-(2,3-эпоксипропокси)-4'-цианобифенил	113,2	282

Проведенный анализ позволил установить, что изученные жидкие кристаллы обладают термической устойчивостью достаточной для применения их в качестве модификаторов ПВХ, поскольку температурная область переработки ПВХ лежит заметно ниже [8].

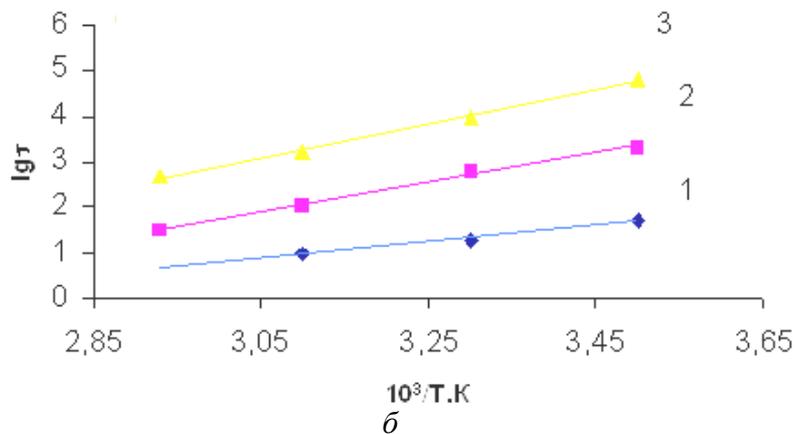
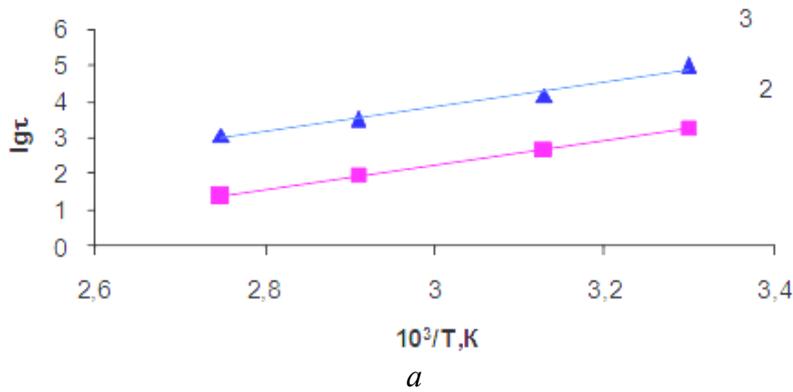
Особенности строения и конформационного состояния ВМС являются причиной появления разных релаксационных процессов, обусловленных тепловым движением определенных структурных элементов [9]. Каждый из этих процессов описывается временем релаксации, значение которого весьма чувствительно к структурным изменениям и воздействию модификаторов, сильно взаимодействующих с цепными молекулами полимера.

Температурная зависимость главного времени релаксации описывается уравнением Больцмана [9]:

$$\tau = B_i \cdot e^{U_i/kT}$$

где K – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Каждый вид кинетической единицы дискретного спектра времен релаксации характеризуется энергией активации U_i и предэкспоненциальным коэффициентом B_i . Значения этих параметров получены из зависимостей $\lg \tau = f(1/T)$ (рис.), которые были построены на основании математического моделирования кривых разрушения.



Температурные зависимости времен релаксации ПВХ-пленок, модифицированных:
a – стеаратом кадмия; *b* – мезогеном **I**

Коэффициент B_i связан с объемом кинетической единицы V_0 следующим образом [9]:

$$B_i = \frac{V_i^{5/6}}{6 \cdot (L \cdot T / \rho_i)^{1/2}}$$

где ρ_i – плотность вещества, из которого состоит кинетическая единица.

Релаксационные характеристики образцов ПВХ, содержащих по 0,4 мас. ч. соединений **I** и **II** и 2 мас. ч. стеарата кадмия на 100 мас. ч. полимера приведены в табл. 2.

Полученные данные (табл. 2) свидетельствуют о появлении в пластифицированных образцах ПВХ, модифицированных мезогенными соединениями, еще одного быстрого релаксационного перехода, который не наблюдается для образцов ПВХ, содержащих стеарат кадмия. Очевидно, происходит дополнительный процесс, связанный с распрямлением и ориентацией макромолекул в аморфных прослойках ПВХ за счет ориентирующего действия молекул жидких кристаллов по отношению к макромолекулам полимера в процессе деформации.

Таблица 2

Релаксационные характеристики пленок ПВХ

Показатель	Модификатор		
	Стеарат кадмия	I	II
Время релаксации при 20 °С, τ , с	$2,0 \cdot 10^4$	$8,0 \cdot 10^1$	$2,6 \cdot 10^1$
	$1,3 \cdot 10^6$	$3,4 \cdot 10^3$	$7,9 \cdot 10^2$
Коэффициент B_i , с	$6,3 \cdot 10^{-16}$	$1,4 \cdot 10^5$	$5,0 \cdot 10^4$
	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$4,9 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$
		$3,3 \cdot 10^{-9}$	$5,5 \cdot 10^{-9}$
Объем кинетической единицы V , см ³	$2,6 \cdot 10^{-19}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$7,7 \cdot 10^{-15}$
	$9,8 \cdot 10^{-18}$	$3,1 \cdot 10^{-18}$	$1,2 \cdot 10^{-17}$
		$1,9 \cdot 10^{-18}$	$3,5 \cdot 10^{-18}$
Энергия активации, U , кДж/моль	76	$3,6 \cdot 10^{-19}$	$3,3 \cdot 10^{-25}$
	79	57	52
		68	63
		78	105

Учитывая перспективность полученных результатов, следующим этапом наших исследований явилось испытание синтезированных мезогенов (I – VI) в качестве свето- и термостабилизаторов ПВХ.

В настоящее время в качестве стабилизаторов ПВХ наиболее широко используют кальциевые, цинковые, бариевые, магниевые, кадмиевые и другие соли органических кислот, которые образуют со вторичными стабилизаторами синергетические смеси, например, стеарат кальция – стеарат кадмия, стеарат кальция – силикат свинца и другие, а так же комплексные стабилизаторы, такие, как паста СКС К-17 [2].

Большая часть этих термостабилизаторов действует и как светостабилизаторы. Среди солей органических кислот особенно хорошими светостабилизаторами являются соединения кадмия, поэтому смеси солей, содержащие нефтенат или стеарат кадмия, оказывают светозащитное действие, например, смесь барий-кадмиевых стабилизаторов с фосфитами и эпоксисоединениями [10]

Основными недостатками применяемых стабилизаторов ПВХ является недостаточная эффективность, требующая введения смесей в больших количествах (до 7 мас. ч. на 100 мас. ч. полимера), высокая токсичность (соединения кадмия и свинца), слабая совместимость с полимером, вызывающая миграцию стабилизатора на поверхность изделия, необходимость введения в композицию комплекса из двух-трех термо- и светостабилизаторов, что усложняет рецептуру композиции и повышает стоимость материала [8].

Возможность применения мезогенных добавок в качестве термостабилизаторов ПВХ проводилась на основании термического анализа пленок пластифицированного ПВХ С 70 (40 мас. ч. диоктилфталата на 100 мас. ч. полимера), стабилизированных мезогенными и промышленными стабилизаторами. Эффективная энергия активации термодеструкции рассчитывалась из формы термогравиметрической кривой [11] и приведена в табл. 3.

Таблица 3

Значения эффективной энергии активации ПВХ-композиции

Стабилизатор	Содержание, мас. ч. на 100 мас. ч. ПВХ	$E_{эфф.}$, кДж/моль
Стеарат кальция	2,0	112
Паста СКС К-17	2,5	102
Стеарат кадмия	2,0	109
Мезоген II	0,1	245
	0,5	240
Мезоген I	0,1	205
	0,2	231
	0,4	242
Мезоген III	0,1	208
	0,2	297
	0,4	374

Анализ полученных данных показывает, что, несмотря на меньшие концентрации мезогенных добавок, они обеспечивают гораздо более высокие значения $E_{эфф.}$ по сравнению с промышленными стабилизаторами.

В табл. 4 и 5 представлены физико-механические показатели пленок из ПВХ С-70 с промышленными и мезогенными стабилизаторами при нормальных условиях и после ускоренного светотеплового старения.

Сравнение данных, приведенных в табл. 4 и 5, свидетельствует о том, что введение мезогенных альдегидов и глицидилсодержащих модификаторов в композиции на основе ПВХ позволяет достичь такого же стабилизирующего эффекта, как и при введении синергетических смесей промышленных стабилизаторов и эпоксидных смол, но при содержании в 10 – 20 раз меньших, чем последние. Введение одного исследуемого вещества обеспечивает и термо-, и светостабилизирующее действие, что позволяет значительно упростить и удешевить полимерную композицию. Мезогенные модификаторы относительно безвредны, в отличие от соединений тяжелых металлов, а так же они хорошо совмещаются с полимером и не выпотевают при переработке и хранении образцов.





Экспериментальная часть

4-(2,3-эпоксипропокси)-4'-формилазобензол (I)

Смесь, состоящую из 5 г (0,022 моля) 4-гидрокси-4'-формилазобензола, 41 г (0,44 моля) эпихлоргидрина и 2,5 г (0,088 моля) гидроокиси натрия в виде 40 %-го водного раствора, нагревали на водяной бане при 90 °С 3 часа. Затем добавляли такое же количество раствора щелочи и нагревали при перемешивании еще 2 часа. Реакционную смесь отфильтровывали от непрореагировавшего 4-гидрокси-4'-формилазобензола и механических примесей. Фильтрат выливали в 250 мл холодной воды. Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола. $T_{пл.}=121$ °С.

Спектр ЯМР ^1H в CDCl_3 относительно ГМДС: 5,93 с (1H, Ar 1); 7,82 с (2H, Ar 2); 7,92 с (2H, AR 3); 7,84 с (2H, Ar 4); 10,0 с (1H, -CHO); 4,18 д (2H, 7); 3,3 т (1H, 6); 2,84 т (2H, 5). Номера протонов, приведенные в скобках, указаны над формулами соединения.

Найдено, %: С 67,54; Н 4,25; N 9,08. Вычислено, %: С 68,09; Н 4,96; N 9,93.

4-(2,3-эпоксипропокси)-4'-цианобифенил (IV)

Смесь 1,95 г (0,01 моль) 4-гидрокси-4'-бифенилкарбонитрила, 18,5 г (0,2 моля) эпихлоргидрина и 0,8 г (0,02 моль) гидроокиси натрия в виде 40 %-го водного раствора нагревают при перемешивании на водяной бане при 90 °С 3 часа. Затем добавляют такое же количество раствора щелочи и нагревают еще 2 часа. Реакционную смесь отфильтровывают от непрореагировавшего 4-гидрокси-4'-бифенилкарбонитрила и механических примесей. Фильтрат выливают в 250 мл холодной воды. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. $T_{пл.}=113,2$ °С.

Спектр ЯМР ^1H в пиридине – D_5 в м.д. относительно ГМДС: 7,62 м (4H, 1,2); 7,05 д (2H,3); 7,51 д (2H, 4); 2,8 т (1H), 2,94 т (1H); 3,39 с (1H); 4,01 т (1H); 4,29 (1H) – сигналы эпоксигруппы.

Найдено, %: С 75,50; Н 5,45; N 5,60. Вычислено, %: С 76,49; Н 5,18; N 5,18.

Спектры ЯМР ^1H записывали на спектрометре «Tesla BS-567» с рабочей частотой 100 МГц в импульсном режиме. Химические сдвиги резонансных сигналов в δ -шкале приведены относительно гексаметилдисилоксана (ГМДС) как внутреннего стандарта. Отношение сигналов проводили с использованием литературных данных [12].

Приготовление композиций из ПВХ

В пластификаторе в соответствии с рецептурой растворяли стабилизатор; в получившийся раствор добавляли поливинилхлорид. Набухание смеси производили в термошкафу при температуре 110 °С в течение 1 часа. Затем смесь загружали на лабораторные вальцы и вальцевали при температуре 140 °С до получения однородного по структуре и цвету полотна. Полученные пластины после калибрования прессовали при температуре 140 °С, давлении 5 МПа, в течение 4 мин. с последующим охлаждением в прессе.

Проведение испытаний образцов и расчет прочностных характеристик

Полученные образцы помещали под лампы ДРТ-375 мощностью 376 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 стандартные образцы. Образцы закрепляли 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 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 15 результатов.

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

$$\varepsilon_p = \frac{\Delta l_i}{l_i} 100\%$$

где l_i – начальный размер i -ого образца. Определяли среднее из 15 результатов.

Устойчивость материала (K) к светотепловому старению определяли по формуле: $K = A_o/A \cdot 100\%$, где A_o , A – величина показателя до и после старения соответственно.

Относительная погрешность измерения, рассчитанная статистическим методом [13], составила 3%.

Прочностные характеристики полимерных пленок до и после старения приведены в табл. 4 и 5 обсуждения результатов.

Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ мезогенных соединений и полимерного пленочного материала

Исследования проводили на дериватографе «Паулик, Эрдей Q – 1500 Д» в динамическом режиме в токе аргона. При исследовании мезогенных соединений скорость подъема температуры составляла 2,5 град/мин, навеска – 100 мг. При исследовании полимерного пленочного материала скорость подъема температуры составляла 5 град/мин, навеска – 500 мг.

Построение релаксационных кривых

Испытание образцов ПВХ проводили на разрывной машине РМ-30-1. Образцы, вырубленные в виде лопаток шириной 3 мм и длиной рабочего участка 15 мм, испытывали в условиях одноосного растяжения. Скорость опускания зажима составляла $0,0147 \text{ с}^{-1}$. Контроль и регулирование температуры в термокамере осуществлялись хромель-копелевой термопарой, милливольтметром Ш 4501 и лабораторным автотрансформатором с точностью $\pm 2^\circ \text{C}$. Температура в рабочей зоне ячейке определялась из калибровочной кривой, отражающей взаимосвязь температуры, задаваемой по милливольтметру, с температурой в зоне образца. Расчеты производили в соответствии с методикой, описанной в работе [14]. Относительная погрешность измерения, рассчитанная статистическим методом [13], составила 8 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 07-03-13509-офи_ц.

Список литературы

1. Граси Н., Скотт Д. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988. 246 с.
2. Минскер К.С., Федосеева Г. П. Деструкция и стабилизация полимеров на основе винилхлорида. М.: Наука, 1982. 272 с.

3. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярные структуры полимеров. Л.: Химия, 1977. 240 с.
4. Бурмистров В. А. и др. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1986. Т. 29. Вып. 4. С. 34 – 36.
5. Патент РФ № 2284318. 4-(2,3-эпоксипропокс)-4'-пропилоксиазобензол, проявляющий свойства светотермостабилизатора поливинилхлорида / С. А. Кувшинова, В. А. Бурмистров, О. И. Койфман. Оpubл. 27.09.2006. Бюл. № 27.
6. Бурмистров В. А., Кузьмина С. А., Койфман О. И. // ЖОрХ. 1995. Т. 31. № 3. С. 388 – 391.
7. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л.: Гос. научно-технич. из-во хим. лит-ры, 1962. 964 с.
8. Искусственные кожи и пленочные материалы: Справочник / Под ред. В. А. Михайлова, Б. Я. Килниса. М.: Легпромбытиздат, 1987. 399 с.
9. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 288 с.
10. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л.: Химия, 1972. 544 с.
11. Мецеракова Т. В., Топор Н. К. // Вестник Моск. ун-та. 1967. № 3. С. 73 – 75.
12. Ионин Б. И., Ершов Б. А., Кольцов А. И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л.: Химия, 1983. 272 с.
13. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541с.
14. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 288 с.

Поступила в редакцию 22.04.2009 г.

Таблица 4

Физико-механические показатели пленок из ПВХ С-70 с промышленными стабилизаторами

Показатель	Стеар. Са 2 м. ч. Си- ликат Рв 4 м. ч.	Стеар. Са 2 м. ч. Силикат Рв 4 м. ч. фосфит ОФ 0,5 м. ч.	СКС К-17 2,5 м. ч.	СКС К-17 2,5 м. ч. фос- фит ОФ 0,5 м. ч.	СК 2 бе 0
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа					
- при нормальных условиях	14,9	16,8	16,3	17,1	
- после светотеплового старения	14,9	15,9	15,9	15,8	
Устойчивость к светотепловому старению, %	100,0	94,6	97,5	92,4	
Относительное удлинение при разрыве, %					
- при нормальных условиях	240	253	220	253	
- после светотеплового старения	220	285	207	273	
Устойчивость к светотепловому старению, %	91,7	112,6	94,1	107,9	

Таблица 5

Физико-механические показатели пленок из ПВХ С-70 с мезогенными стабилизаторами

Показатель	I 0,2 м. ч.	I 0,4 м. ч.	II 0,05 м. ч.	II 0,1 м. ч.	III 0,1 м. ч.	III 0,4 м. ч.	I 0,2
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа							
- при нормальных условиях	22,6	24,9	16,3	17,9	24,3	25,2	20
- после светотеплового старения	22,5	25,4	17,0	16,2	24,15	25,0	22

Устойчивость к светотепловому старению, %	99,6	102,0	104,3	90,5	99,4	100,0
Относительное удлинение при разрыве, %						
- при нормальных условиях	238	239	196	220	195	213
- после светотеплового старения	212	225	206	167	215	221,3
Устойчивость к светотепловому старению, %	89,1	94,1	105,1	75,9	110,7	103,9

