

М. С. Пиргулиева (к.х.н., доц.)

КАРБОКСИЗАМЕЩЕННЫЕ ИМИДЫ КАНИФОЛИ – СТАБИЛИЗАТОРЫ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПВХ

Сумгаитский государственный технический колледж

AZ 5000, Республика Азербайджан, г. Сумгаит, пр. Гейдара Алиева, 37; e-mail: sdtk-1959@mail.ru

M. S. Pirgulyeva

CARBOXY-SUBSTITUTED ROSIN IMIDES – STABILIZERS OF COMPOSITIONS ON THE BASIS OF PLASTICIZED PVC

Sumgait State Technical College

37, Prospekt Geydara Aliyeva Str., AZ 5000, Sumgait, Azerbaijan Republic; e-mail: sdtk-1959@mail.ru

Изучена свето- и термостабилизирующая активность соединений, содержащих в своих молекулах химически активные карбоксильные группы и термически стабильные имидные циклы в составе композиций, изготовленных из пластифицированного ПВХ. Показано, что композиции, содержащие предложенные стабилизаторы, выдерживают высокую температуру переработки. Найдено, что предложенные соединения способны защитить полимерную матрицу от УФ-облучения. Установлено, что синтезированные стабилизаторы придают композициям из пластифицированного ПВХ высокую термическую стабильность с сохранением физико-механических показателей композиций.

Ключевые слова: аддукт; композиция; поливинилхлорид; светостабилизатор; синтез; термостабилизатор.

Известно, что разработка композиционных полимерных материалов с улучшенными потребительскими свойствами являются актуальной проблемой полимерной химии ¹. Эта проблема может быть решена модификацией композиций (в частности, композиций на основе широко применяемого ПВХ) путем добавки активных свето- и термостабилизаторов, пластификаторов, наполнителей, красителей и т.д. ². Однако растущие требования к качеству изделий, изготовленных из таких композиций, обуславливают необходимость синтеза новых более эффективных универсальных и нетоксичных соединений.

Создание таких соединений как стабилизаторы в принципе не должны уступать применяемым

The light- and thermally-stabilized activity of compounds containing chemically active carboxyl groups in their molecules, and thermally stable imide cycles in the compositions made of plasticized PVC has been studied. It has been shown that the compositions containing proposed stabilizers can withstand the high processing temperature. It has been found that the proposed compounds are able to protect the polymer matrix from UV radiation. It has been established that the synthesized stabilizers give high thermal stability with conservation of the physical-mechanical indices to compositions from plasticized PVC.

Key words: adduct; composition; light-stabilizer; polyvinyl chloride; synthesis; thermal stabilizer.

ныне промышленным стабилизаторам (комплексным солям металлов) ПВХ.

В данной работе в качестве термостабилизаторов ПВХ были использованы соединения, синтезированные нами из ангидридсодержащих аддуктов канифоли ³. Ангидридсодержащие же аддукты были синтезированы конденсацией левопимаровой кислоты с ангидридами непредельных циклических 1,2-дикарбоновых кислот по схеме 1 (соединения **a–c**):

Предложенные нами в качестве стабилизаторов соединения – N-карбоксиметилзамещенные имиды были получены из ангидридсодержащих аддуктов канифоли (соединений **a–c**) и аминокислот (соединений **1–3**) (схема 2).

Дата поступления 16.07.21

Синтезированные N-карбоксиметилзамещенные имиды канифоли имели следующие характеристики (табл. 1).

Следует подчеркнуть, что использование предложенных соединений **1–3** позволило оценить влияние их на технологические и эксплуатационные характеристики композиций, изготовленных с участием имидсодержащих дикислот канифоли. Эффективность предложенных соединений **1–3** в качестве стабилизаторов связано с тем, что эти соединения содержат в структуре активные карбоксильные группы, что позволяет проводить конденсацию исходных соединений при получении высокопрочных поликонденсационных полимеров-полиамидоимидов ⁴.

Экспериментальная часть

Предложенные имидокислоты были синтезированы по методике ³. Для получения пленочных материалов из изготовленных композиций был использован суспензионный ПВХ марки С-70У. В качестве промышленного пластификатора был использован диоктилфталат (ДОФ).

Для исследования был применен промышленный стабилизатор стеарат кальция и комплексный катализатор барий-кадмий-цинк стеараты (торговое название Вигостат БКЦ).

Пленочные образцы с промышленными и предложенными стабилизаторами были изготовлены на основе пластифицированного ПВХ на ла-

бораторных вальцах. Для этого сначала стабилизаторы растворяли в пластификаторе, после этого к полученному раствору добавляли ПВХ. Пластификацию композиции производили вначале в термошкафу при 110 °С в течение 60 мин, затем при 160 °С на вальцах (пленки должны быть однородными по структуре и цвету). Пленки получали на лабораторном каландре при 150 °С. Толщина пленок составляла 0.3 мкм.

Физико-механические показатели образцов композиций определяли на разрывной машине. Для этого из пленок вырубали образцы размером 100×10 мм и определяли прочность на разрыв (разрывная машина марки РМ-30-1), а также относительное удлинение (%) и устойчивость пленок к световому и тепловому старению.

Светотепловое старение образцов (пленок) проводили при температуре 70 °С в течение 72 ч облучением ртутно-кварцевой лампой ДРТ-400 ⁵.

Термогравиметрический анализ образцов проводили на дериватографе марки Паулик-Паулик-Эрдей (скорость нагрева 5 °С/мин).

Обсуждение результатов

С целью поиска новых эффективных стабилизаторов мы на базе доступного альтернативного сырья (канифоли) были разработаны соединения с карбоксильными и имидными группами, содержащими и атомы серы.

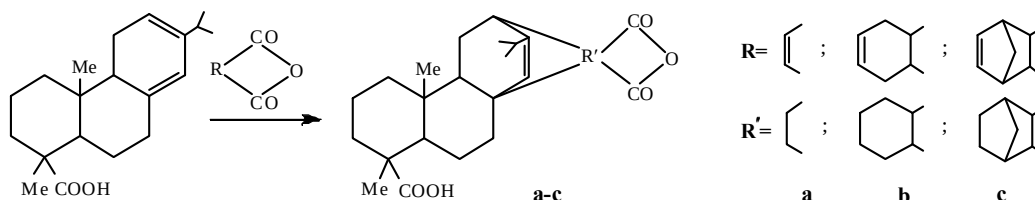


Схема 1

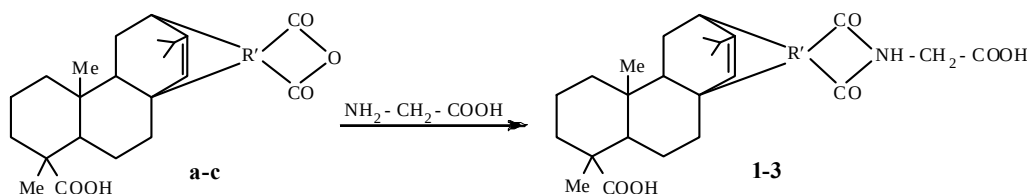


Схема 2

Таблица 1

Некоторые характеристики имидсодержащих дикислот **1–3**

Шифр соед.	Брутто формула	ММ	Цвет	Выход, %	$T_{пл}$, °С	Содержание N, %	
						Выч.	Найд.
1	$C_{20}H_{35}O_6$	457	белый	80	299	3,06	3,0
2	$C_{30}H_{41}O_6$	511	белый	82	272	2,74	2,63
3	$C_{31}H_{xx}O_6$	523	белый	77	256	2,68	2,56

Композиции на основе ПВХ с добавкой синтезированных имидокислот были изготовлены как с участием стеаратов кальция, бария и цинка, так и без них. Компоненты сначала перемешивали в смесителе, а затем подвергали желатинизации и пластификации выдерживанием в термошкафу при 90 °С в течение 1.5–2.0 ч. После этого производили вальцевание при 150 °С в течение 10 мин. Прессование осуществляли при той же температуре и давлении 5.0 МПа в течение 10 мин. Охлаждение проводили водой.

Эксперименты показали, что во всех случаях наблюдается наличие индукционного периода, который увеличивается с повышением содержания добавки и уменьшается с повышением температуры.

Следует подчеркнуть, что предложенные стабилизаторы содержат в своих молекулах химически активные карбоксильные группы, поэтому при повышенных температурах в составе композиции могут протекать различные химические реакции. В связи с этим было целесообразным подвергнуть эти соединения термическому анализу, что дало бы возможность оценить их использование в качестве термостабилизаторов в составе полимерной композиции на основе ПВХ.

В качестве непредельных ангидридов – диенофилов были использованы: малеиновый ангидрид, ангидрид 4-циклогексан 1,2-дикарбоновой кислоты и ангидрид бицикло-[2,2,1]-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты. Полученные в результате диеновой конденсации ангидридсодержащие соединения затем были превращены в N-карбоксиметилзамещенные имиды путем взаимодействия их с аминокислотами.

Следует подчеркнуть, что ДТА позволяет рассмотреть все возможные процессы, которые могли бы иметь место в широком температурном интервале ⁶. С этой целью был проведен термический анализ предложенных имидсодержащих ди-кислот. Были определены температуры начала (T_n) и конца (T_k) разрушения образцов, а также была вычислена эффективная энергия активации ($E_{эф.}$) термодеструкции (табл. 2). Для определения температур начала и конца разрушения образцов вычислены $E_{эф.}$ процесса деструкции, используя при этом метод ТГА. Математической обработкой данных, полученных из кривых ТГ и ДТГ, рассчитана эффективная энергия $E_{эф.}$ процесса деструкции композиций. Пользуясь известным методом двойного логарифмирования ⁷ (при условии постоянной скорости нагревания и с учетом того, что термоокислительные реакции деструкции протекают по первому порядку) по нижеприведенному уравнению вычислена $E_{эф.}$ процесса:

$$\ln \left[\ln \frac{C_1}{C} \right] = \frac{E}{RT} + \ln \frac{\Delta T}{\beta}$$

где $\Delta T = T - T_1$;

C_1 и C – масса образца при температуре T_1 и T .

По графику зависимости $\ln[\ln(C_1/C)]$ от $1/T$ определен тангенс угла наклона β полученной прямой и найдено значение $E_{эф.}$:

$$E_{эф.} = Rtg\beta$$

На кривых ДТА предложенных стабилизаторов четко фиксируются эндотермические пики, характеризующие их температуры плавления $T_{пл}$. Найденные значения $T_{пл}$ хорошо согласуются со значениями $T_{пл}$, найденными термооптическим методом определения температур физических переходов ⁸. Также из кривых ТГА были найдены температуры начала и конца (T_n и T_k) разложения предложенных стабилизаторов и эффективная энергия активации ($E_{эф.}$) термодеструкции.

Таблица 2

Некоторые термические характеристики известных и предложенных стабилизаторов

Композиция	Результаты ДТА		
	$T_n, ^\circ\text{C}$	$T_k, ^\circ\text{C}$	$E_{эф.}$ кДж/ моль
ПВХ+ДОФ	162	188	
ПВХ+ДОФ+ст. Са	168	192	–
ПВХ+ДОФ+Вигостаб ВКЦ	195	292	116.8
ПВХ+ДОФ+Вигостаб ВКЦ+соед. 1	197	290	114.9
ПВХ+ДОФ+Вигостаб ВКЦ+соед. 2	196	284	113.7
ПВХ+ДОФ+Вигостаб ВКЦ+соед. 3	194	282	114.2

Следует отметить, что под действием высокой температуры возможно протекание двух процессов: термической деструкции и выделения пластификатора. Вычисленное значение $E_{эф.}$ может быть описано как потеря массы под действием температуры. Потеря (выпотевание) пластификатора естественно приводит к утрате эластичности композиций ⁹.

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что стабилизация предложенными соединениями приводит к повышению значения T_n и T_k по сравнению с известными промышленными стабилизаторами. Такая положительная динамика характеризует предложенные соединения как термостабилизаторы, и можно полагать, что при определении физико-механических характеристик изготовленных композиций такая динамика может сохраняться. Поэтому нами были определены эти характеристики композиций до и после светового и теплового старения. Эффективность предложенных стабилизаторов была определена по ко-

эффиценту изменения прочности и эластичности композиций.

Ниже приводятся рецептура изготовления композиций с участием предложенных и известных (промышленных) стабилизаторов и результаты испытаний физико-механических показателей композиций, изготовленных из пластифицированного и стабилизированного ПВХ (табл. 3).

Таблица 3
Рецептура композиций на основе пластифицированного и стабилизированного ПВХ

Ингредиенты	Композиция, % мас.			
	Базовый	1	2	3
ПВХ С/70	100	100	100	100
Стеарат кальция	4	4	4	4
Стеарат цинка	2	2	2	2
Соединение 1	–	2	–	–
Соединение 2	–	–	2	–
Соединение 3	–	–	–	2
ДОФ	50	50	50	50

Для оценки синтезированных соединений в качестве свето- и термостабилизаторов их подвергли световому и тепловому старению. Эффективность полученных результатов определена по из-

менению значений прочности и относительного удлинения образцов до и после старения (коэффициент устойчивости) (табл.4).

Эксперименты показали, что композиции, нагретые до 185 °С, слегка краснеют, композиции же с предложенными стабилизаторами в этих условиях слегка желтеют. Из табл. 4 следует, что при количестве ингибитора 2% мас. коэффициент сопротивления тепловому старению по пределу прочности композиции возрастает до 1.01–1.05 (против 0.98), а по относительному удлинению падает с 0.96 до 0.94. Исходя из этого, можно полагать, что предложенные добавки могут быть использованы как вторичные стабилизаторы.

Таким образом, имидсодержащие дикислоты канифоли способны выдерживать температуру переработки композиций, изготовленных из ПВХ. Свето- и термостабилизирующая эффективность имидсодержащих дикислот канифоли в процессе переработки или изготовления композиций с участием ПВХ не уступают промышленно применяемым стабилизаторам. Наличие в молекулах предложенных стабилизаторов химически активных групп позволяет рекомендовать использовать их в процессе переработки или изготовления композиций на основе пластифицированного ПВХ.

Таблица 4

Некоторые физико-механические показатели композиций

Показатели	ПВХ+стабилизатор			
	Композиция без добавки	С добавкой		
		1	2	3
Предел прочности при растяжении, МПа до старения после старения	19.0	20.2	20.0	20.8
	18.6	20.5	21.0	21.0
Относительное удлинение, % до старения после старения	260	245	240	230
	250	230	230	218
Коэффициент сопротивления тепловому старению (через 78 ч при 70±2 °С) по пределу прочности по относительному удлинению	0.98	1.01	1.05	1.01
	0.96	0.94	0.96	0.95

Литература

1. Васильев В.В., Тарнопольский Ю.М. Композиционные материалы. – М.: Машиностроение, 1990. – 512 с.
2. Маслова И.П., Золотарева К.А., Глазунова Н.А. Химические добавки к полимерам. – М.: Химия, 1973. – 272 с.
3. Пиргулиева М.С. Синтез полиамидоимидов на основе канифоли // European Journal of Analytical and Applied Chemistry. – 2017. – №1. – Рр.8-13.
4. Кудрявцев В.В., Лайус Л.А., Котон М.М., Бессонов М.И. Полиимиды – класс термостойких полимеров. – Л.: Наука, 1983. – 328 с.

References

1. Vasiliev V.V., Tarnopolskiy Yu.M. *Kompozitsionnye materialy* [Composite materials]. Moscow: Mashinostroenie Publ., 1990, 512 p.
2. Maslova I.P., Zolotareva K.A., Glazunova N.A. *Khimicheskie dobavki k polymeram* [Chemical additives to polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1973, 272 p.
3. Pirgulieva M.S. *Sintez poliamidoimidov na osnove kanifoli* [Synthesis of rosin-based polyamidoimides]. European Journal of Analytical and Applied Chemistry, 2017, no.1, pp.8-13.
4. Kudryavtsev V.V., Layus L.A. Koton M.M., Bessonov M.I. *Polimidy – klass termostoykikh polimerov*

5. ГОСТ 8979-77. Кожа искусственная и пленочные материалы. Методы определения устойчивости к тепловому и светотепловому старению.– М.: ИПК Издательство стандартов, 1998.– 7 с.
6. Руководство к практическим работам по химии полимеров / Под ред. В.С. Иванова.– Л.: Издательство Ленинградского университета, 1982.– 176 с.
7. Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. В.Ф. Куренкова.– М.: Химия, 1990.– 304 с.
8. Новикова Л.В., Овчинников Ю.В., Теплов Б.Ф. Термооптический метод определения температур физических переходов в кристаллизующихся пластификаторах // Высокомолекулярные соединения.– 1982.– Т.24, №11.– С.2459-2460.
9. Folarin O.M., Sadiku R. Thermal stabilizers for poly(vinyl chloride) // *Int. J. Phys. Sci.*– 2011.– V.6, №18.– Pp.4323-4330.
- [Polyimides are a class of heat-resistant polymers]. Leningrad, Nauka Publ., 1983, 328 p.
5. GOST 8979-77. *Kozha iskusstvennaya i plenochnyye materialy. Metody opredeleniya ustoychivosti k teplovomu i svetoteplovomu stareniju* [Artificial leather and film materials. Methods for determining resistance to thermal and light-thermal aging]. Moscow, Izdatelstvo standartov Publ., 1998, 7 p.
6. *Rukovodstvo k prakticheskim rabotam po khimii polimerov* [Guide to practical work on polymer chemistry]. Ed. V.S. Ivanov. Leningrad, University Publishing House, 1982, 176 p.
7. *Praktikum po khimii i fizike polimerov* [Workshop on chemistry and physics of polymers]. Ed. V.F. Kurenkov. Moscow, Khimiya Publ., 1990, 304 p.
8. Novikova L.V., Ovchinnikov Yu.V., Teplov B.F. *Termoopticheskiy metod opredeleniya temperatur fizicheskikh perekhodov v kristallizuyushchikhsya plastifikatorakh* [Thermo-optical method for determining the temperatures of physical transitions in crystallizing plasticizers]. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya* [Macromolecular compounds], 1982, vol.24, no.11, pp.2459-2460.
9. Folarin O.M., Sadiku R. [Thermal stabilizers for poly(vinyl chloride)]. *Int. J. Phys. Sci.*, 2011, vol.6, no.18, pp.4323-4330.