

О. Я. Толкач, доцент; Н. М. Кузьменок, доцент; Т. А. Ковальчук, ассистент

СОЗДАНИЕ ФОТОСТАБИЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗОЛОВ

The opportunity of polymeric materials stabilization from photooxidizing destructions by new substances including functionally substituted pyrazoles is shown. It is found, that the best stabilizing properties possess pyrazoles, containing electronwithdrawing groups in styryl fragment. Efficiency of the suggested substances does not concede to industrial stabilizer Acetanile.

Защита полимерных материалов от фотоокислительной деструкции всегда была и остается весьма актуальной проблемой.

В качестве веществ, предотвращающих фотораспад полимеров, могут служить соединения, поглощающие или отражающие свет. Одни из них поглощают и рассеивают энергию в виде тепла без образования свободных радикалов, другие тушат возбужденные состояния молекул полимеров с тепловым рассеиванием энергии, а также вещества, обладающие большой антирадикальной активностью. Это, например, азотокислородные радикалы, образующиеся при окислении ряда азотсодержащих гетероциклов.

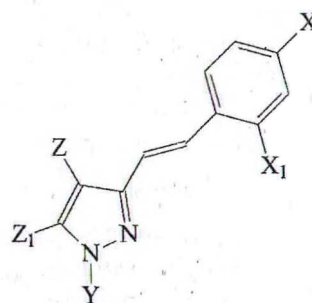
Из литературных источников известно, что в качестве так называемых УФ-абсорберов широко используются азотсодержащие гетероциклические соединения ряда функционально замещенных бензотриазолов, бензотриазинов, бензимидазолов.

На кафедре органической химии ведутся исследования по синтезу функционально замещенных пиразолов, которые в дальнейшем проверяются на биологическую активность с целью создания структурных аналогов блокаторов биорецепторов. Однако далеко не все вновь синтезированные вещества способны проявлять биологическую активность. Поэтому представляло интерес найти им другие области применения.

Судя по строению исследуемых пиразолов, они могут быть весьма эффективными фотостабилизаторами благодаря протяженной системе сопряженных связей и наличию внутримолекулярных водородных связей, что будет способствовать поглощению в области 330 нм. Наиболее близкими по строению к исследуемым гетероциклическим соединениям являются ди- и тризамещенные пиразолы, например 3,5-дифенилпиразол, 5-(4-метоксистирил)пиразол или другие галоген-, алкил-, аларкил- или арилзамещенные пиразолы – физиологически безвредные термо- и светостабилизаторы, которые описаны в [1].

Целью исследования являлось выявление из массы синтезированных пиразолов тех, ко-

торые проявляют наилучшую стабилизирующую способность в процессе фотодеструкции полимеров.

X = H, OCH₃, NO₂, ClX₁ = H, OCH₃

Y = H, Ph, Ts

Z = H, CH₃Z₁ = H, (H, OH), CH₃

Пиразол	X	X ₁	Y	Z	Z ₁
1	Cl	H	Ts	CH ₃	H
2	H	H	Ts	CH ₃	H
3	H	H	Ph	CH ₃	H
4	H	H	Ts	—	H, OH
5	H	H	H	CH ₃	H
6	NO ₂	H	Ts	—	H, OH
7	OCH ₃	OCH ₃	Ts	CH ₃	H
8	H	OCH ₃	Ts	CH ₃	CH ₃

На первом этапе была оценена совместимость исследуемых гетероциклов с полимерами. Согласно теории профессора Аскадского А. А. [2], совместимость полимеров со стабилизаторами и пластификаторами можно оценить с помощью такой характеристики, как параметр растворимости Гильдебранта δ (табл. 1).

Таблица 1
Расчетные параметры растворимости

Полимер	δ , Дж/см ³	Стабилизатор	δ , Дж/см ³
ПЭ	16,19	Пиразол 1	19,93
ПБ	16,21	Пиразол 2	20,30
ПП	21,90	Пиразол 3	20,23
ПВХ	19,35	Пиразол 4	21,21
ПАН	24,30	Пиразол 6	19,87
ПММА	19,60	Пиразол 7	20,03
ПЭТФ	20,60	Пиразол 8	20,27
ПС	18,62	Ацетонил R	20,89
ПА 6,6	23,32	Диафен НН	20,87
ПВА	19,60	Беназол П	22,70

Расчеты показали, что все синтезированные пиразолы можно считать, вероятно, совместимыми с полиэтиленом, хотя значения δ близки к граничному значению (интервал вероятной совместимости $9,9\text{--}22,5$ ($16,2 \pm 6,3$) Дж/см³). Наилучшая совместимость с полиэтиленом должна наблюдаться у пиразолов 1 и 6. Однако азотсодержащие гетероциклические соединения, широко используемые для стабилизации полиолефинов (ацетонил, диафен НН, беназол П), имеют параметры растворимости, близкие к изучаемым пиразолам. Анализ параметров растворимости других распространенных полимеров позволяет сделать вывод, что синтезированные пиразолы должны обладать наилучшей совместимостью с полипропиленом и полиэтилентерефталатом.

В силу наибольшей доступности в качестве полимерного объекта исследования был выбран ПЭВД марок 15803-020 и 10803-020.

Было исследовано 8 новых веществ, которые вводились в полиэтилен в количестве 0,5 мас.%. Из полученных композиций прессовались пленки, которые далее подвергались фотостарению под действием ртутно-кварцевой лампы ПРК-4. Расстояние от источника света до облучаемой поверхности составляло 45 см, что соответствует длине волны в среднем 320–350 нм. Облучение пленочных образцов проводилось в течение 60 ч. Через каждые 10 ч определялись деформационно-прочностные свойства полимерного материала. Для сравнительной

оценки были изготовлены контрольные образцы пленок без стабилизирующих добавок и пленок, содержащих 0,5 мас.% промышленного стабилизатора ацетонила. Согласно исследованиям белорусских ученых Института механики металлополимерных систем НАН Беларуси им. В. А. Белого, наиболее опасным для ПЭ является излучение с длиной волны 300–360 нм суммарной энергией за 6 мес 21 кДж/см². Облучение композиций проводилось в течение 60 ч, что эквивалентно суммарной энергии излучения 50 кДж/см², т. е. нахождению образцов в условиях атмосферы более 14 мес в дневное время [3]. С учетом ночного периода, когда практически отсутствует УФ-излучение, эту величину условно можно увеличить в два раза (более 2-х лет).

Следует отметить, что далеко не все испытуемые пиразолы проявили способность ингибировать фотодеструкцию полиэтилена. Но значительного падения разрушающего напряжения при разрыве к концу экспонирования не наблюдалось. К 60 ч облучения все образцы имели коэффициент стойкости по этому показателю $K\sigma = 69\text{--}109\%$ (рис. 1). Ни в одном из случаев не произошло снижение значения контролируемого показателя на 50%. Наименьшее значение имел контрольный образец без стабилизатора; у некоторых композиций наблюдалось увеличение прочности, по видимому за счет сшивки макромолекул.

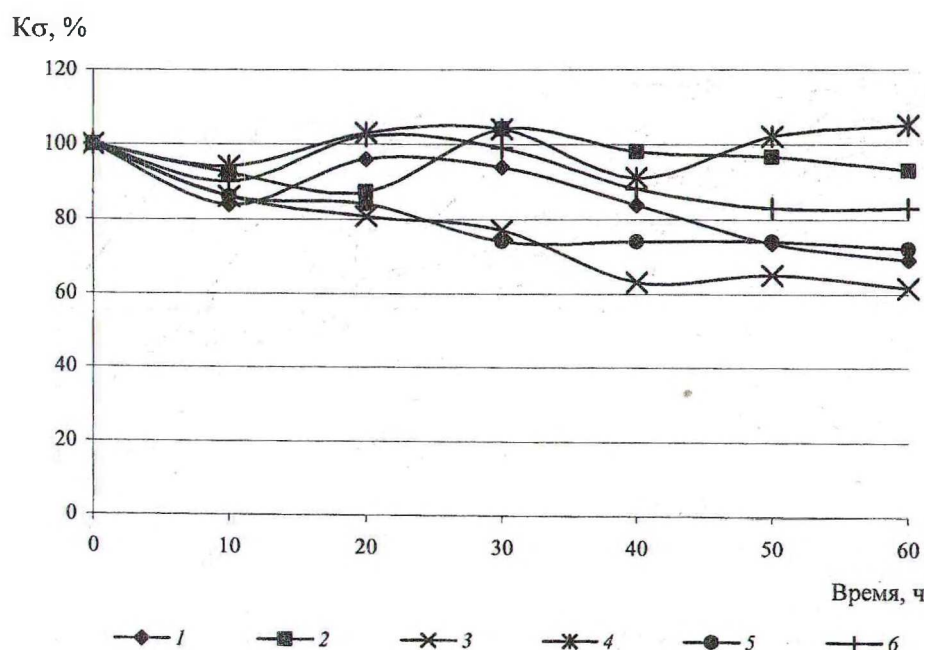


Рис. 1. Зависимость коэффициента стойкости композиций к фотоокислительной деструкции $K\sigma$ от времени УФ-облучения: 1 – без стабилизатора; 2 – 0,5% пиразола 1; 3 – 0,5% пиразола 6; 4 – 0,5% пиразола 7; 5 – 0,5% пиразола 8; 6 – 0,5% ацетонила R

Более чувствительным эксплуатационным свойством полиэтилена к воздействию УФ-света является эластичность, определяемая относительным удлинением при разрыве ϵ . Параметр ϵ определяется прогрессирующим окислением аморфных областей материала, поэтому в большинстве случаев монотонно снижается в процессе фотодеструкции. Изменение относительного удлинения при разрыве представлено для наилучших образцов. Различные значения величины ϵ исходных образцов (от 430% для чистого ПЭ до 900% для образца, содержащего пиразол 1) косвенным образом доказывают стабилизирующее действие введенных добавок в процессе переработки полимера. По всей вероятности, пиразолы 1, 7 и 8 способствуют дополнительному формированию в процессе вальцевания и прессования аморфной фазы полимера, которая является своеобразным буфером, защищающим кристаллические участки от разрушения, и обеспечивает наибольшую эластичность исходным образцам.

Однако более важным является факт сохранения исходных эксплуатационных свойств полимерных пленок в процессе воздействия УФ-света.

После 30 ч УФ-облучения все образцы можно условно считать пригодными для дальнейшей эксплуатации, так как коэффициент сохранения эластичности $K\epsilon$ не достиг критического состояния в

50% и колеблется от 55 до 97% (рис. 2). К концу экспозиции (60 ч) большинство образцов стали хрупкими, практически полностью утратив способность к высокоэластичной деформации. Коэффициенты сохранения эластичности контрольного нестабилизированного образца и композиций, содержащих пиразолы 4, 7, 8, составили 2–9%. Композиции, содержащие гетероциклы 1 и 6, имеют после 60 ч облучения $K\epsilon$ 27 и 40% соответственно, что в обоих случаях соответствует достаточно высокому остаточному относительному удлинению при разрыве: $\epsilon = 190\%$. Сравнимый результат наблюдается в случае образца, содержащего 0,5% промышленного стабилизатора ацетонила R ($K\epsilon = 42\%$; остаточное $\epsilon = 210\%$).

К преимуществу азола 6 в сравнении с ацетонилом R можно отнести его значительную устойчивость на протяжении всего процесса фотостарения (рис. 2): с 10 до 50 ч облучения значение параметра $K\epsilon$ находилось в интервале 95–83%, а в случае с ацетонилом R – 84–44%. Сравнивая стабилизирующее действие ацетонила R с пиразолом 1, можно сделать вывод, что последний не уступает промышленному стабилизатору. Преимуществом композиции с пиразолом 1 являются самые высокие исходные механические свойства пленок.

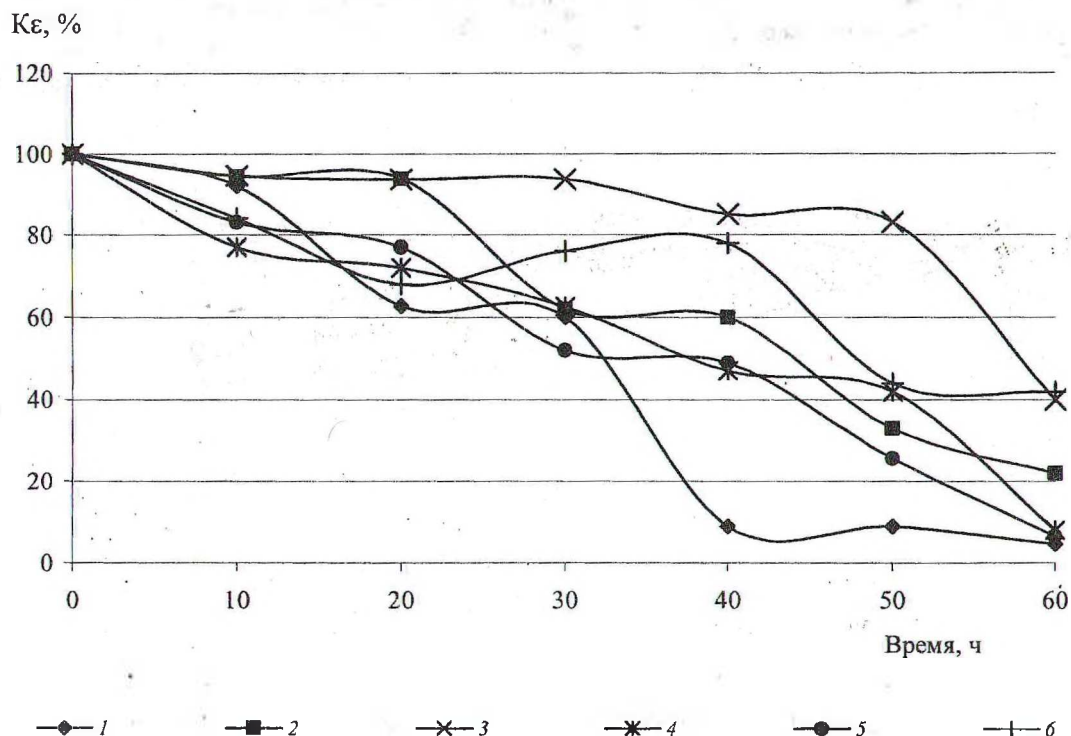


Рис. 2. Зависимость коэффициента стойкости композиций к фотоокислительной деструкции $K\epsilon$ от времени УФ-облучения: 1 – без стабилизатора; 2 – 0,5% пиразола 1; 3 – 0,5% пиразола 6; 4 – 0,5% пиразола 7; 5 – 0,5% пиразола 8; 6 – 0,5% ацетонила R.

**Изменение показателя текучести расплава полимерных композиций в процессе
УФ-облучения в течение 60 ч**

Стабилизатор	—	1	4	6	7	8	Ацетонил
ПТР (исх.)	2,2	2,15	2,18	2,05	2,2	2,27	2,24
ПТР (стар.)	3,45	2,32	2,28	1,95	2,0	2,9	2,42

Сопоставимые результаты были получены при определении показателя текучести расплава композиции (ПТР) до и после облучения в течение 60 ч. Чем меньше изменяется величина ПТР в процессе старения, тем лучше свойства полимерной композиции. Значительное увеличение ПТР свидетельствует о высокой степени деструкции полимера. Результаты представлены в табл. 2.

Как видно из таблицы, у образца без добавок вязкость расплава уменьшилась более чем на 50%. В случаях добавки азота 8 вязкость уменьшилась на 28%. Пиразол 1 имеет в конце фотостарения увеличение значения ПТР, аналогичное ацетонилу. У композиций с добавками азотов 6 и 7, напротив, наблюдается увеличение вязкости расплава, что свидетельствует о процессах сшивки макромолекул. Эти данные хорошо согласуются с изменением разрушающего напряжения при разрыве изученных композиций.

Таким образом, можно сделать вывод, что азотсодержащие гетероциклические соединения ряда стирилпиразолов перспективны при получении фотостабилизаторов полимерных материалов. Наилучшую стабилизирующую эффективность в процессе фотоокислительной

деструкции полиэтилена проявили пиразолы, содержащие в стирильном фрагменте электроноакцепторные группы $-Cl$ и $-NO_2$. Кроме того, эти вещества имеют наименьшие значения параметра растворимости Гильдебранда, что обеспечивает им наиболее вероятную совместимость с полиэтиленом даже в сравнении с ацетонилом R. Пиразолы, не имеющие заместителей в стирильном фрагменте или содержащие в нем электронодонорные группы, проявляют незначительный стабилизирующий эффект. Установленный факт позволяет вести направленный синтез соединений этого класса с целью создания стабилизатора, эффективность которого превышала бы промышленные аналоги.

Литература

1. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. — Л.: Химия, 1972. — 544 с.
2. Аскадский А. А., Матвеев Ю. М. Химическое строение и физические свойства полимеров. — М.: Химия, 1983. — 248 с.
3. Корецкая Л. С. Атмосферостойкость полимерных материалов. — Мн.: Наука, 1993. — 206 с.