

УДК 546.221+66.063

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИС-АДДУКТОВ ЭТАНДИТИОЛА С МЕТИЛЕН-ДИОКСОЛАНАМИ В КАЧЕСТВЕ ПЛАСТИФИКАТОРА ДЛЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Ф.Х.Юсифли¹, З.Б.Абушова¹, Г.А.Рамазанов¹, А.М.Гулиев²

¹Сумгаитский Государственный Университет
AZ 5008, Сумгаит, 43-й квартал; e-mail: Feride-yusifli@mail.ru; Ziyafət.abisova@gmail.ru;
qafar.ramazanov@gmail.com

²Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана
AZ 5004 Сумгайыт, ул. С. Вургуна, 124; e-mail: abasgulu@yandex.ru

Осуществлена реакция радикального присоединения этандитиола к 2-замещенным 4-метилен-1,3-диоксоланам. С помощью методов спектрального и химического анализа выявлено, что реакция протекает с одновременным участием метиленовых групп и диоксоланового кольца, в результате чего получаются бис-аддукты линейной структуры, содержащие в своем составе кетозэфирные группы. Синтезированные серосодержащие бис-аддукты использованы в качестве пластификатора для ПВХ и выявлено, что введение в состав ПВХ композиций этих соединений улучшают физико-механические и теплофизические свойства композиций. Показано, что наличие в составе бис-аддуктов атомов серы, карбонильных групп и простой эфирной связи придает им, наряду с пластифицирующими способностями, и высокую фунгицидную и бактерицидную активность. Проведенные исследования показали, что композиции, изготовленные на основе ПВХ и бис-аддуктов, приобретают высокую грибостойкость и в результате они приобретают высокие эксплуатационные свойства, что приводит к увеличению срока их службы.

Ключевые слова: этандитиол, метилendiоксолан, аддукт, пластификатор

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что продолжительность эксплуатации полимерных материалов зависит от эффективности используемых при их изготовлении активных добавок. При разработке полимерных материалов наряду с применением традиционных химических добавок в последние годы используются также и такие специфические вещества, как бактерицидные, антистатические, биологически-активные и т.д. Среди этих добавок представляют интерес новые эффективные пластификаторы со специфическими свойствами.

Основной областью применения пластифицированных полимерных композиций на основе ПВХ является кабельная промышленность. Практически весь ассортимент пластификаторов используется для получения изоляционных материалов [1].

Известно, что основными критериями

при выборе химического соединения в качестве пластификатора являются их совместимость с полимером, малая летучесть и химическая стабильность. Введение же пластификатора в состав ПВХ повышает гибкость макромолекул в результате уменьшения межмолекулярных взаимодействий и их подвижность, одновременно снижается и вязкость композиций [2, 3].

В ряде работ некоторые смолы (в частности, инден-кумароновые, нефтеполимерные) и низкомолекулярные полиолефины и каучуки были предложены в качестве пластификаторов для ПВХ [4-6].

С целью расширения ассортимента пластификаторов ПВХ в данной работе предложено использовать некоторые аддукты 2-замещенных 4-метилен-1,3-диоксоланов с этандитиолом в качестве биоцидного пластификатора для ПВХ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры снимали на приборе UR - 20 в области призм KBr, NaCl, LiF в виде тонких пленок. ПМР-спектры снимали на спектрометре BS 487 В фирмы "Tesla" (ЧССР) в растворе CCl₄, внутренний стандарт - гексаметилдисилоксан, δ - шкала. Чистоту синтезированных соединений определяли методом ГЖХ-анализа на хроматографе ЛХМ-8МД, модель-3. Неподвижная фаза ХЕ-60 на хроматоне N-AW-DMCS. Температура 200⁰С, газ-носитель – гелий, V_{не}= 50-60 мл/мин.

Присоединение этандитиола к 2-

замещенным 4-метилен-1,3-диоксоланам проводили следующим образом:

В ампулу в противотоке инертного газа поместили 0.01 г-моль ЭДТ, 0.5 масс.% ДАК и 0.02 г-моль синтезированного мономера. После запаивания ампулы реакцию проводили при 70⁰С в течение 1.5-2 часов. По окончании реакции ампулу охлаждали и вскрывали, содержимое ампулы 3-4 раза промывали 10%-ным раствором соды. Продукт реакции экстрагировали эфиром, высушивали над Na₂SO₄, после отгонки эфира перегоняли в вакууме.

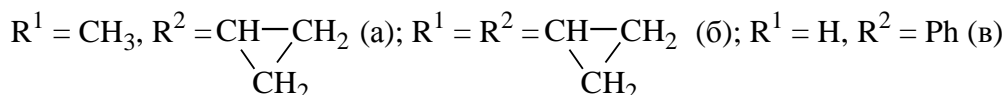
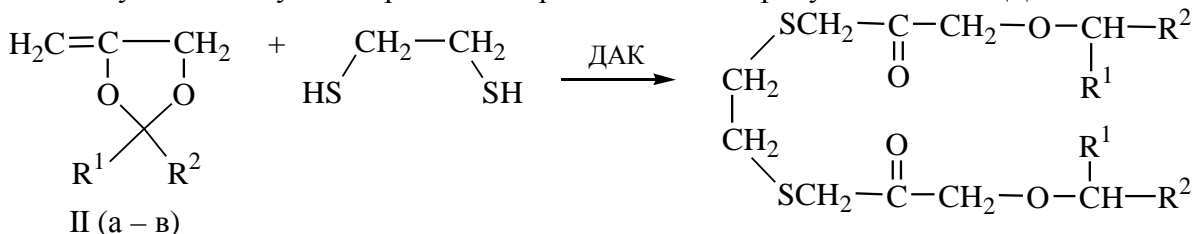
Таблица 1. Физико-химические константы аддуктов этандитиола с 2-замещенными 4- метилен-1,3-диоксоланами.

Аддукт на основе	Выход, %	d_4^{20}	n_D^{20}
I а	93	1.4895	1.5090
I б	97	1.4805	1.5120
I в	94	1.4780	1.5170

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реакция между метилendioксоланами I(а-в) и этандитиолами протекает по радикальному механизму и завершается образо-

ванием серосодержащих кетоэфиров. Реакцию с этандитиолом осуществляли при 70⁰С в присутствии 0.5 % ДАК.



Данными спектрального и химического анализов было установлено, что синтезированные аддукты имеют состав метилendioксолан:этандитиол=2:1. В их структуре имеются сульфидные и эфирные связи, циклопропановые и карбонильные группы. Следовательно, реакция присоединения этандитиола к соединениям I (а-в) протекает с раскрытием обеих функциональных групп – метиленовой двойной связи и диоксоланового цикла. Синтезированные ад-

дукты являются вязкими жидкостями. Для оценки пригодности синтезированных аддуктов в качестве пластификаторов определялась их температура застывания. Затем изучена их термостабильность при 180⁰С и гидролитическая устойчивость (смешением равных количеств аддуктов и воды в ампуле) при 100⁰С в течение 240 ч. Было установлено, что термостабильность аддуктов – находится на уровне термостабильности общеизвестного пластификатора ДОФ.

Значения же критической температуры растворимости ПВХ в аддуктах показывают, что они близки к значениям критической температуры растворимости для ДОФ. Это характеризует хорошую совместимость ад-

дуктов с ПВХ. Некоторые свойства синтезированных серосодержащих кетоэфиров, а также зависимость прочностных показателей от содержания пластификатора представлены в таблице 2.

Таблица 2. Физико-химические свойства серосодержащих кетоэфиров

Наименование показателей	Серосодержащие кетоэфиры на основе мономеров		
	Ia	Iб	Iв
Удельный вес, г/см ³	0.9180	0.9286	–
Цвет	соломен.	Бледно-соломен.	соломен.
Температура вспышки, °С	199	210	218
Температура застывания, °С	-62	-65	-61
Количество летучих веществ за 6 ч при 100°С, %	0.12	0.06	0.04

Следует отметить, что используемые нами в качестве пластификаторов аддукты на основе I(a-в) хорошо совмещаются с ПВХ и при длительном хранении пластинок, изготовленных из ПВХ с добавкой этих аддуктов, выпотевание пластификатора не наблюдается.

Выявлено, что увеличение или уменьшение количества модификатора от оптимального приводит к уменьшению прочностных показателей изготовленных композиций до и после старения.

Композиции были изготовлены следующим образом: ПВХ марки С-70 (100 г), предварительно высушенный в вакуумной печи при 50°С, смешивали в течение 30 мин при комнатной температуре в пластографе Брабендера с аддуктами (10-50 г), стеаратом бария (1.5 г) и стеаратом кальция (1.5г). Аналогично была приготовлена композиция с участием известного пластификатора ДОФ.

Приготовленные смеси тщательно перемешивали и желатинизировали выдерживанием их в сушильном шкафу при 90°С в течение 100-120 мин. После этого полученные композиции вальцевались при 150°С в течение 10 мин. Из полученных масс затем прессовали пластины толщиной 2.0 мм при температуре 150°С и давлении 5.0 МПа в течение 10 мин с последующим водяным охлаждением до 40°С.

Для оценки миграции пластификатора изготовленные пластины погружали в различные жидкости: смесь (75:25 по объему) изооктана и толуола (7 суток при комнатной температуре), воду (7 суток при 70°С), 1%-ный водный раствор сульфанола (24 часа при 60°С), затем определяли потери массы. Потери же массы в воздухе определяли при циркуляции воздуха с температурой 100°С (табл. 3).

Таблица 3. Результаты миграционных испытаний ПВХ, пластифицированного аддуктами на основе I(a-в).

Пластификатор на основе мономера	Потери массы, %			
	Изооктан + толуол	Вода	1%-ный раствор сульфанола	Циркулирующий воздух
Ia	16.8	1.1	2.3	3.9
Iб	17.3	0.9	2.4	3.5
Iв	16.5	0.9	2.2	3.3
ДОФ	19.7	1.0	2.5	3.2

Механические свойства пластика определяли после кондиционирования пластин при 20°C в течение суток на образцах в форме лопатки на разрывной машине Инстрон при скорости растяжения 20 мм/мин. Определяли прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве и модуль упругости при растяжении. По результатам испытания четырех образцов вычисляли среднее значение. Результаты физико-механических испытаний опытных пластинок и пластикатов, изготовленных с участием аддуктов на основе I(a-в) и

ДОФ, также представлены в таблице 4.

Из данных таблицы 4 следует, что введение в состав композиции из ПВХ серосодержащих кетозэфиров приводит к улучшению физико-механических свойств композиций: по показателям предела прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и модуля упругости при 100%-ной деформации образцы, изготовленные из ПВХ с использованием аддуктов на основе I(a-в), имеют значения, близкие между собой и изготовленными с участием ДОФ образцами.

Таблица 4. Свойства ПВХ композиций, пластифицированных аддуктами на основе I (a-в).

Показатели	Тип пластификатора			
	Доф	Ia	Iб	Iв
Предел прочности при растяжении, МПа	19.0	18.6	18.5	190
до старения	17.0	17.4	17.9	170
Относительное удлинение, %	250	245	255	250
до старения	230	230	245	235
Морозостойкость, °С	-45	-45	-43	-41
Модуль упругости при растяжении, МПа	11.8	11.8	11.7	11.8
Критическая температура растворения, °С	0.19	0.17	0.17	0.19
Водопоглощение за 24 ч, %	0.21	0.20	0.22	0.18
Летучие в-ва, % (100°C, 1 ч под вакуумом)	0.31	0.35	0.38	0.31
Температура разложения, °С	286	284	287	295
Грибостойкость, баллы	не стоек	стойк	стойк	стойк

Исследованиями установлено, что наличие в составе синтезированных аддуктов атомов серы, карбонильных групп и простой эфирной связи придает им наряду с пластифицирующими способностями и высокую фунгицидную и бактерицидную активность. Испытания показали, что композиции, изготовленные на основе ПВХ и аддуктов на основе I (a-в), приобретают высокую грибостойкость, в то время как композиции, изготовленные с использованием известного пластификатора ДОФ, нестойки

по отношению к тем же грибкам. В результате композиции приобретают высокие эксплуатационные свойства, что приводит к увеличению срока их службы.

Хорошие динамометрические показатели опытных партий пластикатов из ПВХ свидетельствуют о том, что используемые соединения обладают пластифицирующими свойствами и, следовательно, могут быть рекомендованы для практического применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ван-Гаут Ю.Н., Котт Ю.М., Ляхов Ю.В., Троцкий И.Д. Поливинилхлоридные материалы и их применение в кабельной технике./ Под ред. И.Д.Троцкого. - М.: Энергия, 1977, 152 с.
2. Готлиб Е.М. Новый пластификатор строительных материалов (текст).

- /Е.М.Готлиб, Л.В.Верижников, А.Г.Лиакумович, А.Г.Соколова. М.: ЦМИПКС, 1977, 33 с.
3. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров (текст). / П.В.Козлов, С.П.Папков. М.: Химия, 1982, 224 с.
 4. Барштейн Р.С., Кириллович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. М.: Химия, 1982, 196 с.
 5. Мазитова А.К., Аминова Г.К., Нафикова Р.Ф. Пластификаторы поливинилхлорида. Наука и эпоха: монография. Воронеж: ВГПУ, 2011. Кн. 7, с. 276-296.
 6. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниелс Ч. Поливинилхлорид. СПб: Профессия, 2007, 728 с.

REFERENCES

1. Van-Gaut Ju.N., Kott Ju.M., Ljahov Ju.V., Trockij I.D. Polyvinylchloride materials and their use in cable technology./ Ed. By I. D. Trotsky. Moscow.: Energiya Publ. 1977, 152 p. (In Russian).
2. E.M. A new plastificator of building materials. Moscow, 1977, 33 p. (In Russian).
3. P.V., Papkov S.P. Physical-chemical principles of polymer plastification (text). Moscow.: Himiya Publ.,1982, 224 p. (In Russian).
4. Barshtejn R.S, Kirillovich V.I., Nosovskij Ju.E. Polymer plastificators. Moscow.: Himiya Publ.,1982, 196 p. (In Russian).
5. Mazitova A.K., Aminova G.K, Nafikova R.F. Polyvinylchloride plastificators. Science and epoch: monograph. Boronej, 2011, pp.276-296. (In Russian).
6. Ulki Ch., Sammers Dzh., Daniels Ch. Polyvinylchloride. Moscow: Professiya Publ., 2007, 728 p. (In Russian).

USE OF BIS-ADDUCTS OF ETHANEDITHIOL WITH METHYLEN DIOXALANES AS POLYVINYLCHLORIDE PLASTICIZERS

¹F.Kh.Yusifli, ¹Z.B.Abushova, ¹G.A.Ramazanov, ²A.M.Guliyev

¹Sumgait State University

43-th quarter; Sumgait, AZ 5008, Azerbaijan; e-mail: Feride-yusifli@mail.ru;
Ziyafət.abisova@gmail.ru; qafar.ramazanov@gmail.com

²Institute of Polymer Materials, National Academy of Sciences of Azerbaijan
AZ 5004 Sumgait, S. Vurgun str., 124; e-mail: abasgulu@yandex.ru

A reaction of radical addition of ethanedithiol to 2-substituted 4-methylene 1,3 dioxalanes has been carried out. Using methods of spectral and chemical analysis, authors revealed that the reaction is running with simultaneous involvement of methylene groups and dioxylane ring, following which there appear bis-adducts of linear structure containing keto-ether groups. Synthesized sulfur-containing bis-adducts were used as plasticizer for PVC to reveal that introduction of these compounds into PVC compositions improve physical, mechanical and thermo-physical properties of these compositions. It found that the presence of sulfur, carbonyl group and simple ether connection in bis-adducts provides them, together with plastificating properties, high fungicide and bactericide activity. The analysis goes to show that compositions based on PVC and bis-adducts gain high fungus-resistance and resultant sustainable operational properties together with service life.

Keywords: ethanedithiol, methylenedioalanes, adduct, plasticizer

**ETANDIOLUN METİLENDİOKSOLANLARLA BİS-ADDUKTLARININ
POLİVİNİLKLORİD ÜÇÜN PLASTİFİKATOR KİMİ İSTİFADƏSİ**

¹F.X.Yusifli, ¹Z.B.Abuşova, ¹Q.Ə.Ramazanov, ²A.M.Quliyev

¹Sumqayıt Dövlət Universiteti

AZ 5008, Sumqayıt, 43-cü məhəllə; e-mail: Feride-yusifli@mail.ru;

Ziyafat.abisova@gmail.ru; qafar.ramazanov@gmail.com

²AMEA Polimer Materialları İnstitutu

AZ 5004 Sumqayıt, S.Vurğun küç., 124; e-mail: abasgulu@yandex.ru

Etanditiolun 2-əvəzli 4-metilen-1,3-dioksolanlara radikal birləşmə reaksiyası aparılmışdır. Spektral və kimyəvi analiz üsullarının köməyi ilə müəyyən edilmişdir ki, reaksiya metilen qrupu ilə dioksolan həlqəsinin birgə iştirakı ilə gedir və elementar məqalarında ketoefir qrupları saxlayan xətti quruluşlu bis-adduktların alınması ilə nəticələnir. Sintez edilmiş kükürd tərkibli bis-adduktlar PVX üçün plastifikator kimi istifadə olunmuş və müəyyən edilmişdir ki, PVX kompozisiyalarının tərkibinə həmin birləşmələrin daxil edilməsi kompozisiyaların fiziki-mexaniki və teplofiziki xassələrini yaxşılaşdırır. Göstərilmişdir ki, bis-adduktların tərkibində kükürd atomlarının, karbonil qruplarının və sadə efir rabitələrinin olması onlara plastifikator xassəsi ilə bərabər yüksək funqisid və bakterisid aktivliyi də verir. Aparılan tədqiqatlar göstərmişdir ki, PVX və bis-adduktlar əsasında hazırlanmış kompozisiyalar göbələyə qarşı davamlı olduqlarına görə uzun müddətli yüksək istismar xassələrinə malik olurlar.

Açar sözlər: etanditiol, metilendioksolan, addukt, plastifikator.

Поступила в редакцию 22.01.2017.