

УДК 678.742 2.13.01:536

М.М.Ревяко, Т.А.Николаева

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ АМИДОВ ТИОФОСФОРНОЙ  
КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ АНТИОКСИДАНТОВ  
ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ СОПОЛИМЕРА  
ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

Существенным недостатком практически всех полиолефинов является нестабильность их свойств. Под действием света, кислорода воздуха, тепла в процессе переработки и эксплуатации они стареют – в них протекают процессы деструкции, приводящие к потере эксплуатационных характеристик [1]. Поэтому одной из актуальных задач химии полимеров является их стабилизация путем введения небольших количеств химических веществ, предотвращающих процессы образования радикалов и гидроперекисей, разрушающих полимерный материал [2].

В данной работе исследовалась возможность использования производных амидов тиофосфорной кислоты в качестве ингибиторов термоокислительной деструкции сополимера этилена с винилацетатом.

Объектом исследования служил сополимер этилена с винилацетатом (содержание последнего 25 вес. %, ПТР-1, 5-2г/10 мин).

Первичную оценку ингибирующего действия амидов проводили по периоду индукции окисления при различных концентрациях вводимых добавок. Данные эксперимента показали, что последние имеют критическую концентрацию, выше которой происходит резкое увеличение периода индукции окисления. Оптимальное содержание ингибитора, которому соответствует наибольшее значение периода окисления, находится в интервале 0,25-0,5 мас. %.

Анализ кривых поглощения кислорода при 180°C показывает, что введение в систему добавок амидов тиофосфорной кислоты приводит к достаточно большому снижению скорости поглощения кислорода. И если нестабилизированным сополимером за час поглощается 0,73 ммоль кислорода/1 г полимера, то для сополимера с добавкой 0,5 мас. % оксим-оксидифениламидтиофосфата эта величина падает до 0,28 ммоль кислорода/1 г полимера.

Методом дифференциально-термического анализа исследовались изменения в свойствах сополимера этилена с винилацетатом и его композиций со стабилизирующими добавками. Установлено, что процесс деструкции идет в две стадии - энергия активации начальной стадии окисления - деацетилирования составляет 24 ккал/моль. Данные ДТА и ДТД показали, что для

Т а б л. 1. Старение на вальцах при 120°C и 18 ч

Стабилизатор	До старения		После старения		К старения	
	кгс/см <sup>2</sup>	%	кгс/см <sup>2</sup>	%	К	К
Чистый	190	1300	60	200	0,32	0,15
1	190	1300	175	1220	0,92	0,93
2	183	1250	123	820	0,67	0,65
3	183	1250	133	930	0,72	0,74
4	190	1300	165	1150	0,87	0,88
5	190	1300	187	1250	0,97	0,96
6	185	1280	170	1200	0,92	0,93
Фосфит П-24	190	1300	142,5	988	0,75	0,76
Неазон Д	185	1280	148	1011	0,78	0,79

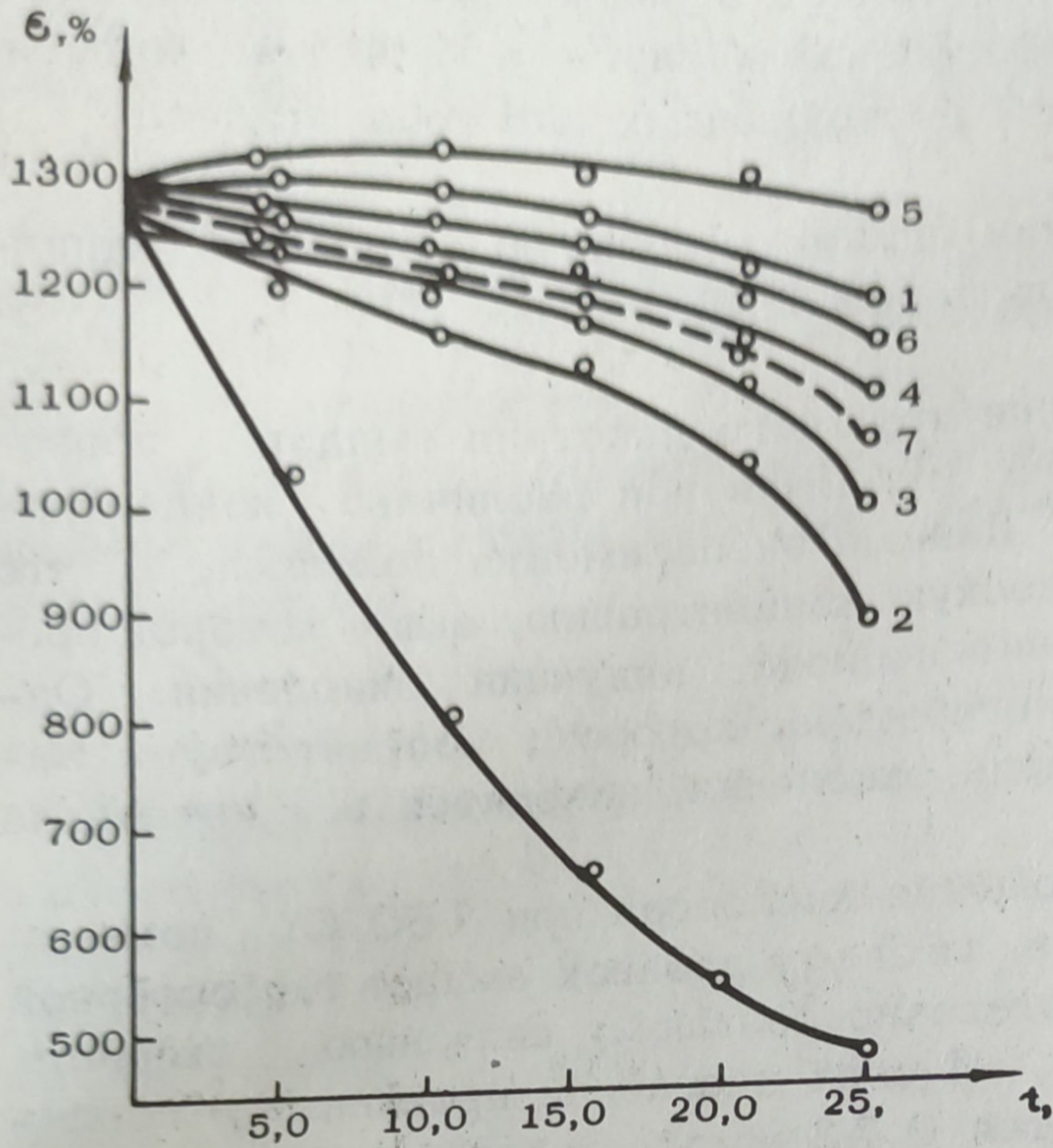


Рис. 1. Зависимость предела прочности при растяжении ( $\sigma$ ) от времени старения при  $200^{\circ}\text{C}$ : 1 – п-анизидинтиофосфат; 2 – п-оксифениламидтиофосфат; 3 – оксидифениламидтиофосфат; 4 – о-оксифениламидтиофосфат; 5 – оксим-оксидифениламидтиофосфат; 6 – бензиламидтиофосфат; 7 – фосфит П 24.

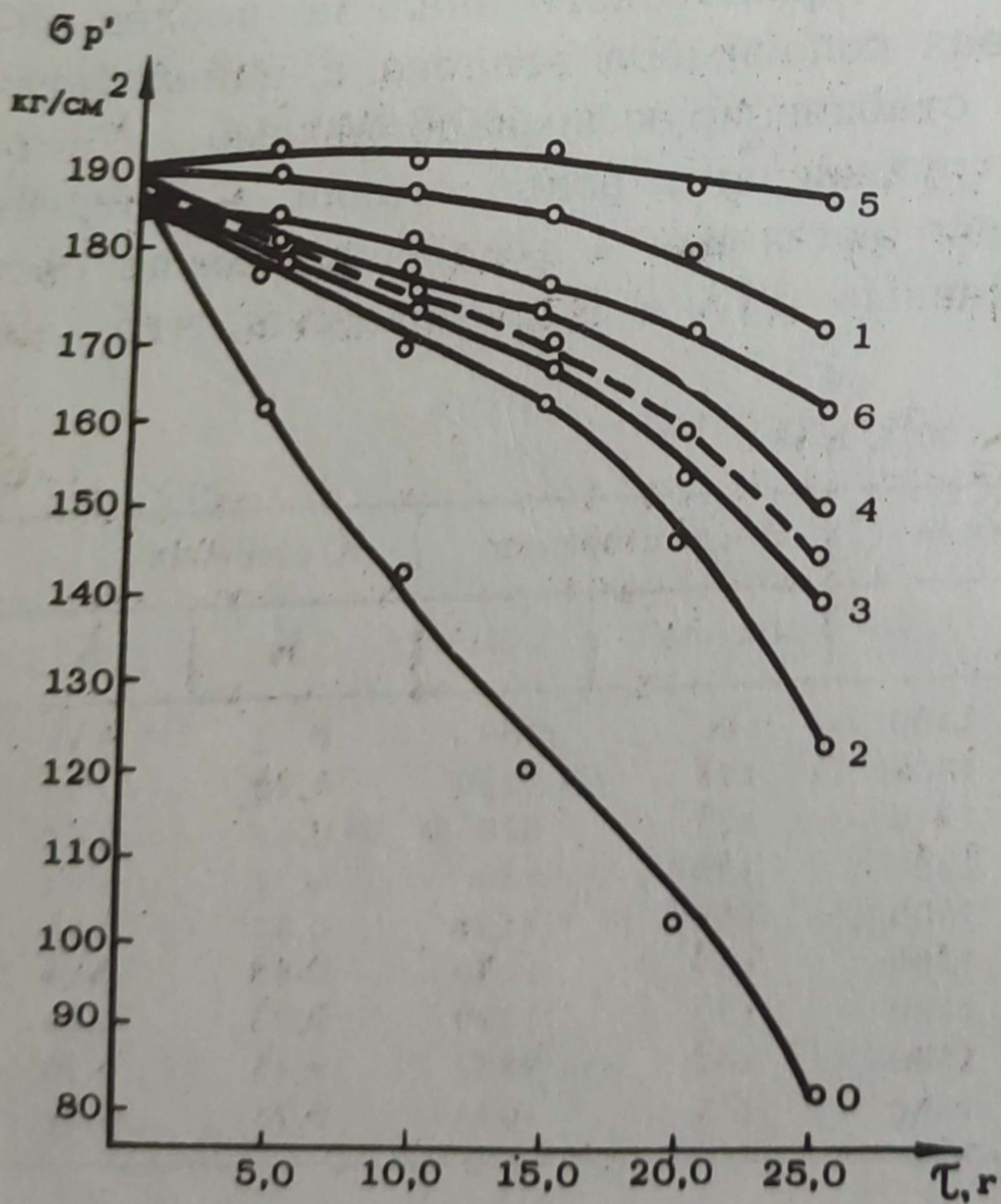


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения при разрыве  $\epsilon$  от времени старения при  $200^{\circ}\text{C}$ .

исходного сополимера температуры начала окисления и начала разложения равны 220 и 285°С.

Для сополимера с 0,5 мас. % оксим-оксидифениламидтиофосфата эти температуры соответственно составляют 280 и 320°С. Изучение кривых дифференциально-термического анализа, "простаренных" в течение 18 ч на вальцах образцов, показало снижение температур начала окисления и начала разложения для чистого сополимера с 220 до 175°С и с 285 до 230°С; для СЭВА со стабилизирующей добавкой - с 280 до 265°С. Температура начала разложения осталась без изменения.

В целях выяснения эффективности производных амидов тиофосфорной кислоты как ингибиторов термоокисления было проведено старение в условиях, имитирующих переработку, - термомеханическое старение на вальцах в течение 18 ч при 130°С и в условиях, имитирующих эксплуатацию, - термостатное старение в шкафу при 140°С на воздухе (табл. 1, рис. 1,2).

Сравнение результатов эксперимента показало, что механическая прочность композиций, содержащих стабилизирующую добавку, остается после старения на уровне исходной, в то время как для чистого сополимера старение по прочности составляет  $K = 0,32$  и  $K' = 0,15$ .

Выводы. Данные проведенных исследований позволяют сделать вывод о том, что введение в сополимер этилена с винилацетатом производных амидов тиофосфорной кислоты способствует снижению окислительных процессов, протекающих в полимере под действием тепла и кислорода воздуха и в конечном итоге приводящих к потере эксплуатационных характеристик полимерного материала.

Результаты эксперимента позволили определить оптимальную концентрацию стабилизирующих добавок - 0,25-0,5 мас. %.

#### Л и т е р а т у р а

1. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое старение полимеров. М., 1976, с. 413.
2. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л., 1972, с. 544.