

нейности в последнем случае происходит примерно при 15 Mрад [10]. Все эти факты свидетельствуют об общности таких явлений как радиотермолюминесценция, термостимулированная электропроводность и размораживание молекулярной подвижности при α -переходе в полиэтилене.

Можно предположить, что при размораживании молекулярной подвижности в α -переходе заряды, стабилизированные на аллильных радикалах (на такую возможность впервые указал Тальрозе [11]), получают возможность двигаться и рекомбинировать, приводя к «возгоранию» электропроводности и появлению α -максимума на кривой РТЛ. На тесную связь механизмов электропроводности и РТЛ указывают также близкие значения энергии активации, вычисленные по началу подъема на кривой РТЛ и кривой термостимулированного тока (по рис. 2 в работе [9]), равные соответственно 1,2 и 1,4 эв.

Различное поведение α - и β -максимумов на кривой РТЛ при освещении видимым светом можно объяснить, если учесть, что аллильные радикалы являются более глубокими ловушками для электронов, чем алкильные [12], на которых стабилизируются электроны, ответственные за свечение в β -максимуме.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность В. С. Баранову и В. В. Ялпачек за помощь при проведении эксперимента.

Выводы

Обнаружен максимум на кривой радиотермолюминесценции полиэтилена при $51 \pm 5^\circ$, что совпадает с температурой α -релаксационной области для этого полимера.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
4 VIII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, **134**, 134, 1960.
2. М. В. Алфимов, В. Г. Никольский. Высокомолек. соед., **5**, 1328, 1963.
3. В. А. Аулов, Ф. Ф. Сухов, И. В. Черняк, Н. А. Словохотова, Химия высоких энергий, **2**, 191, 1968.
4. В. А. Аулов, Ф. Ф. Сухов, Н. А. Словохотова, И. В. Черняк, Химия высоких энергий, **3**, 452, 1969.
5. K. M. Sinnott, J. Polymer Sci., **B3**, 945, 1965.
6. K. Schmieder, K. Wolf, Kolloid-Z., **134**, 149, 1953.
7. W. G. Oakes, D. W. Robinson, J. Polymer Sci., **14**, 505, 1954.
8. А. Т. Корицкий, Ю. А. Молин, В. Н. Шамшев, Н. Я. Бубен, В. В. Водский, Высокомолек. соед., **1**, 1182, 1959.
9. Е. Л. Франкевич, В. Л. Тальрозе, Труды Второго Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 651.
10. Н. А. Словохотова, А. Т. Корицкий, В. А. Каргин, Н. Я. Бубен, З. Ф. Ильичева, Высокомолек. соед., **5**, 575, 1963.
11. В. Л. Тальрозе, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 369.
12. Н. С. Бучельникова, Успехи физ. наук, **3**, 351, 1958.

УДК 678.041.2

НЕПОЛНЫЕ И ПОЛНЫЕ СМЕШАННЫЕ ЭФИРЫ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ КАК СТАБИЛИЗАТОРЫ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

И. М. Оруджева, А. А. Вагабова

Стабилизации высокомолекулярных соединений с помощью различных стабилизаторов уделяется все больше и больше внимания. Широкое применение в качестве стабилизаторов для полимерных материалов получили производные ароматических углеводородов, особенно алкилфенолов. Ранее, на примере изучения влияния неполных смешанных эфиров фосфористой

Таблица 1

Влияние стабилизаторов на индукционный период окисления полиэтилена

Стабилизатор	Количество стабилизатора, вес. %	Индукционный период, мин.	
		при 140°	при 160°
Без стабилизатора	—	30	5
2,5-Ди-трет.бутилгидрохинон	1,0	—	100
2,5-Ди-трет.амилгидрохинон	1,0	—	150
Октил-(2,5-ди-трет.бутил-4-окси-фенил)fosфит	1,0	95	—
<i>n</i> -Трет.амилфенил-(2,5-ди-трет.бутил-4-окси-фенил)fosфит	1,0	—	420
	1,5	—	65
<i>n</i> -Трет.амилфенил-(2,5-ди-трет.амил-4-окси-фенил)fosфит	1,0	—	420
<i>n</i> -Трет.амилфенил-(2-изопропил-4-окси-фенил)fosфит	0,1	—	45
	0,5	—	220
	1,0	—	420
	1,5	—	35
Алкилфенил-(2,5-ди-трет.амил-4-окси-фенил)fosфит *	1,0	1050	480

* Алкил — C₈ — C₁₂.

кислоты [1] на стабильность смазочного масла Д-11, было показано, что они обладают высокими антиокислительными свойствами.

В настоящей работе исследованы стабилизирующие свойства эфиров фосфористой кислоты, синтез которых описан в [2, 3].

Эти эфиры хорошо растворимы в ацетоне, нелетучи, не возгоняются и не имеют запаха, что является одним из основных показателей, характеризующих возможность их применения в качестве стабилизаторов полимерных материалов.

Изучали влияние полных и неполных смешанных эфиров фосфористой кислоты на свойства полиэтилена, полипропилена и бутилкаучука.

Стабилизация полиэтилена. Исследования термоокислительной деструкции полиэтилена были проведены на стационарной установке, аналогично описанной в [4]. Стабилизаторы вводили в полимер из раствора в ацетоне в количествах 0,1; 0,5; 1,0 и 1,5 вес. %. Индукционный период нестабилизированного и стабилизированного полиэтилена определяли при 140 и 160° и давлении кислорода 200 мм рт. ст.

Поскольку антиоксидант в ходе окисления полимера обрывает кинетические цепи, внешнее проявление его взаимодействия в процессе заключается в удлинении периода протекания реакции до начала автокатализического процесса. По окончании этого периода процесс окисления полимера развивается с автоускорением практически с теми же скоростями, как и в отсутствие антиоксиданта.

Индукционный период возрастает с увеличением концентрации антиоксиданта. В табл. 1 показана зависимость периода индукции от концентрации эфиров. Характерно, что в областях малых концентраций ингибирующее действие исследуемых соединений резко падает. Затем по достижении определенного оптимального значения, называемого критической концентрацией, период индукции вновь начинает резко возрастать.

Данные табл. 1 показывают, что все испытанные стабилизаторы эффективно повышают индукционный период окисления полимера. Лучшее стабилизирующее действие проявляют продукты реакции дихлорангидридов 2,5-ди-трет.бутил- и 2,5-ди-трет.амил-4-окси-фенилфосфористой кислоты с различными алкилфенолами, а критической концентрацией является 1,0%.

Следует также отметить, что эти соединения превосходят по своей эффективности известные стабилизаторы сантовар-А и сантовар-0.

Таблица 2
Механические свойства стабилизированного полипропилена

Стабилизатор	Количество стабилизатора, вес. %	Прочность рабочей части, кГ/см ²				Относительное удлинение, %			
		до старения		после старения, часы		до старения		после старения, часы	
		50	100	50	100	50	100	50	100
Без стабилизатора	—	147,3	5,12	Образцы становятся хрупкими	180	20	Образцы становятся хрупкими	»	»
2,5-Ди-трет.бутилгидрохинон	0,5	141,5	175	»	210	220	»	88	48
	3,0	25	130	180	160	720	40	40	28
Амил-(2,5-ди-трет.бутил-4-оксифенил)-фосфит	3,0	173	250	109					
Гептил-(2,5-ди-трет.-бутил-4-оксифенил)fosfит	0,5	165	172	170	140	200	40	40	40
	3,0	183	164	56	360	40	19		
<i>n</i> -Трет.бутилфенил-(2,5-ди-трет.бутил-4-оксифенил)fosfит	0,5	154	184	210	160	40	60	300	320
	3,0	200	175	171					
Децил-(2-изопропил-4-оксифенил)fosfит	3,0	182	306	153	520	100	20		
<i>Bis</i> -(ди- <i>n</i> -трет.амилфенил)-2,5-ди-трет.амилфениленфосфит	0,5	120	101,9	41	190	28	8		

Таблица 3

Влияние антиоксидантов на основе 2,5-ди-трет.бутил-4-окси-фенилдихлорфосфита на термоустойчивость бутилкаучука при 100°

Стабилизатор	Количество стабилизатора, вес. %	Вязкость по Муни после старения, часы				Коэффициент стабильности по Муни после старения, часы			
		0	72	120	240	0	72	120	240
Без стабилизатора	—	60				Деструкция			
Фенил-β-нафтиламин	0,5	56	56	55	53	0,93	1,0	1,0	0,95
Ионил-(2,5-ди-трет.-бутил-4-оксифенил)fosfит	0,9	62	60	58	59	1,02	0,92	0,89	0,86
Децил-(2,5-ди-трет.-бутил-4-оксифенил)fosfит	0,93	62	63	63	61	1,03	1,01	1,01	0,98

Неполные смешанные эфиры фосфористой кислоты, синтезированные на основеmono- и диалкилпроизводных гидрохинона и фенола, не окрашивают полимер, хорошо совместимы с полиэтиленом и растворимы в растворителях, применяемых в процессе полимеризации.

Стабилизация полипропилена. Эффективность действия синтезированных нами стабилизаторов на процесс старения полипропилена оценивали по изменению температуры хрупкости, предела прочности и относительного удлинения при холодном растяжении. Оценку стабилизирующего действия синтезированных соединений проводили методом прессования в пресс-форме поршневого типа при 80°. Были получены пленки из не стабилизированного полипропилена и стабилизированного синтезированными эфирами фосфористой кислоты. Определение прочности и относительного удлинения этих пленок производили на разрывной машине типа РМЦ-350, а определение термостарения — на везерометре фирмы «Атлас» типа ДМС-Н. Светотеплостойкость определяли по ГОСТ 10226-62 в течение 50 и 100 час.

Результаты испытаний приведены в табл. 2. Как видно из приведенных данных, введение стабилизаторов в количестве 0,5 и 3% значительно улучшает механические свойства полипропилена. Синтезированные нами стабилизаторы оказались несколько более эффективными, чем сантовар-0.

Как нестабилизированный, так и стабилизированный полипропилен с 0,5% сантовара-0 после 100 час. старения совершенно теряет свои основные качества, и пленка становится хрупкой. Значительный эффект по этим показателям достигается при добавлении к полипропилену этого стабилизатора только в количестве 3%. Полипропилен, стабилизированный фосфитами, имеет хорошие показатели по термосветостарению при испытании в течение 50 и 100 час. при 60°. Так, при введении этих стабилизаторов прочность полипропилена после 50 час. испытания изменяется от 5,12 до 100,9—306,0 kG/cm^2 , относительное удлинение от 20 до 28—720%. После 100 час. старения предел прочности пленки при разрыве составляет 41—220 kG/cm^2 , а относительное удлинение — 60%, тогда как образцы исходного полипропилена и полипропилена, стабилизированного 0,5% сантовара-0, становятся хрупкими.

Стабилизация бутилкаучука. Изучение стабилизирующего действия продуктов конденсации дихлорангидрида 2,5-ди-трет.бутил-4-оксифенилфосфористой кислоты с нониловым и дециловым спиртами на процесс старения бутилкаучука производили на образцах партий бутилкаучука, выпускаемых в НИИМСК.

Эффективность защитного действия антиоксиданта оценивали по изменению вязкости бутилкаучука в процессе ускоренного термостарения образцов при 100° в течение 72, 120 и 240 час.

На основании данных, приведенных в табл. 3, видно, что введение в бутилкаучук децил-(2,5-ди-трет.бутил-4-оксифенил)-и нонил-(2,5-ди-трет.бутил-4-оксифенил)фосфитов дает высокий стабилизирующий эффект. Нестабилизированный бутилкаучук в течение 72 час. полностью подвергается деструкции, а бутилкаучук, стабилизированный синтезированными эфирами, сохраняет свои исходные качества даже после 240 час. испытания. При этом вязкость его соответствует 58,5—60,5 (по Муни).

Исследованные фосфиты по стабилизирующему свойствам не уступают товарному стабилизатору неозону Д и могут быть применены в качестве стабилизатора бутилкаучука.

Необходимо отметить, что, в отличие от неозона Д, они получены на основе нетоксичных фенолов.

Выводы

1. Установлено, что полные и неполные эфиры фосфористой кислоты значительно увеличивают индукционный период окисления полиэтилена.

2. Полипропилен, стабилизированный алкил- или алкарил-(2,5-ди-трет.алкил-4-оксифенил)фосфитами, имеет хорошие показатели по термосветостарению.

3. Результаты испытаний алкил-(2,5-ди-трет.бутил-4-оксифенил)фосфитов в качестве антиоксидантов бутилкаучука показали, что стабилизированный бутилкаучук сохраняет свои исходные качества даже после 240 час. испытания при 100°; эти соединения не уступают стабилизатору неозону Д.

Институт неорганической
и физической химии
АН АзербССР

Поступила в редакцию
4 VIII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Оруджева, А. А. Вагабова, Азерб. нефтяное хоз-во, 1967, № 9, 38.
2. И. М. Оруджева, А. А. Вагабова, Сб. трудов ин-та химии присадок АН АзербССР, вып. 2, 1969.
3. И. М. Оруджева, Ш. М. Новрузов, А. А. Вагабова, С. А. Расулова, Азерб. химич. ж., 1967, № 5, 47.
4. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Б. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.