

УДК 678.742:678.01:53

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДОВ ОЛОВА И ЖЕЛЕЗА
НА СВОЙСТВА ОБЛУЧЕННЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ
ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

С. М. Берлянт, В. Л. Карпов, Э. Э. Финкель

Изучению влияния различного типа неорганических наполнителей, таких как соли и окислы металлов, на процесс радиационного сшивания полиолефинов и других полимеров уделяется мало внимания. Однако имеются некоторые работы [1—3], в которых обнаружено явление сенсибилизации радиационной вулканизации каучуков как естественного, так и искусственного происхождения при облучении их в присутствии галоидных солей и окислов некоторых металлов ($ZnCl_2$, $AlCl_3$, $SnCl_2$, HgO , SnO , TiO_2 и др.).

В работе [4] показано, что окислы железа, титана и олова сенсибилизируют процесс радиационного сшивания полиэтилена (ПЭ), причем заметная сенсибилизация наблюдается только в области малых доз; вместе с тем, эти же добавки ингибируют термоокислительную деструкцию облученного ПЭ. В ряде работ отмечено улучшение физико-механических свойств облученного [5, 6] и необлученного ПЭ [7] при комнатной температуре в присутствии добавок окислов титана и алюминия. В последней работе высказано предположение о возможности образования структурной сетки при взаимодействии окиси титана с ПЭ при вальцевании. Данные о физико-механических свойствах облученного ПЭ с неорганическими добавками при температуре выше температуры плавления $T_{пл}$ в литературе практически отсутствуют.

В настоящей работе изучено влияние хлоридов некоторых металлов на физико-механические свойства облученного полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) при повышенных температурах.

Экспериментальная часть

Использовали полиэтилен низкой плотности марки ПЭ-2020Т.

В качестве добавок использовали хлориды: $SnCl_2 \cdot 2H_2O$; $SnCl_4 \cdot nH_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$; $FeCl_2 \cdot 4H_2O$; $FeCl_3 \cdot nH_2O$, $PbCl_2$; $MgCl_2 \cdot nH_2O$; $CaCl_2$, $ZnCl_2 \cdot nH_2O$.

Все использованные добавки имели марку х.ч. или ч.д. и их не подвергали дополнительной очистке перед введением в полимер. Кристаллизационную воду, входящую в состав некоторых хлоридов, предварительно не удаляли. Добавки вводили на горячих вальцах в количестве 0,025; 0,05 и 0,1 моля на 100 вес. ч. полимера. Начальная температура вальцевания при изготовлении композиции составила $\sim 120^\circ$. Время вальцевания 8—10 мин. Контрольные образцы, не содержащие добавок, также подвергали вальцеванию в идентичных условиях. Из полученных композиций прессованием при 160° изготовляли пленки толщиной $200 \pm 10 \text{ мк}$. Пленки облучали в вакууме ($10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$) γ -излучением Co^{60} , при мощности дозы 300—400 рад/сек до набора поглощенной дозы 2, 5, 10, 25, 50, 100, 150 и 200 Мрад. Температура при облучении не превышала 35° .

Влияние хлоридов на процесс радиационного сшивания полиолефинов оценивали по содержанию гель-фракции, образующейся в полимере при облучении, а также по

величине относительной деформации, развивающейся в образце при термомеханических испытаниях на растяжение. Приложенная нагрузка при термомеханических испытаниях была постоянной в процессе всего опыта. Скорость нагрева 3 град/мин. Разрывное усилие при повышенных температурах определяли на динамометре УМИБ-3 [8] при скорости растяжения 10 мм/мин, а разрывное напряжение (σ_p) рассчитывали из данных 6–8 измерений. Гель-фракцию определяли экстракцией растворимой фракции кипящим кипялом в аппарате Сокслетта, а содержание хлора в образцах — сжиганием последних в атмосфере кислорода. Продукты термолиза поглощали щелочью, а хлор-ион анализировали потенциометрическим титрованием азотнокислым серебром [9]. ИК-спектры снимали на спектрометре UR-10 в диапазоне 400–2000 см⁻¹. Определение выхода свободных радикалов проводили на установке электронного парамагнитного резонанса типа РЭ-1301. Были изучены спектры ЭПР образцов, облученных до доз 10 Мрад при 20 и —196°, а также образцов, облученных при температуре жидкого азота и разогретых до 20°. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре УРС-50 ИМ, а степень кристалличности рассчитывали по методике, описанной в работе [10]. На масс-спектрометре МХ-1302 был определен выход водорода и качественный состав выделившихся в процессе облучения газов. На дивергографе были проведены исследования по дифференциальному термическому анализу (ДТА).

Результаты и их обсуждение

Анализ данных, полученных при определении содержания гель-фракции и при термомеханических испытаниях показывает, что по характеру воздействия на процесс радиационного сшивания все исследованные хлориды можно условно разделить на три группы: сенсибилизирующие, ингибирующие и инертные. Однако эффекты сенсибилизации и ингибирования выражены весьма слабо. Введение хлоридов в полиолефины в указанных количествах практически не сказывается на величине $T_{пл}$. Это наблюдение подтверждается данными работы [11], в которой отмечено отсутствие влияния различных неорганических наполнителей на $T_{пл}$.

В то же время при термомеханических испытаниях было обнаружено, что разрыв облученных образцов, содержащих хлористое олово, хлористое и хлорное железо, происходит при значительно более высоких температурах, чем образцов, не содержащих эти добавки. Настоящее исследование является дальнейшим развитием работы [12]. На рис. 1 представлены результаты термомеханических испытаний при различных нагрузках облученных (100 Мрад) образцов ПЭНП и его композиций, содержащих 0,05 моль хлоридов олова или железа. Как видно из рисунка, на каждой кривой можно выделить температурную область плавления, область, в которой начинается увеличение деформации в высокозластическом состоянии (условно обозначенную $T_{н.р}$), и температуру, соответствующую разрыву образца ($T_{р.о}$). Относительная деформация, развивающаяся при температурах выше $T_{пл}$, с увеличением нагрузки возрастает. При возрастании нагрузки до 18 кГ/см² все образцы претерпевают разрыв в области $T_{пл}$.

На рис. 1, а показано, что увеличение нагрузки при этих испытаниях приблизительно в шесть раз не приводит к существенному изменению величины $T_{н.р}$. Значение $T_{н.р}$ лежит в довольно узком интервале температур (160–180°). Увеличение деформации образца в этой области температур, вероятно, происходит за счет разрыва поперечных связей С–С.

В присутствии хлористого олова $T_{н.р}$ сдвигается в температурную область 220–240° в зависимости от величины приложенной нагрузки. Разрыв образцов, содержащих хлорное и хлористое железо, происходит в области 300°. В то же время у этих образцов наблюдается некоторое увеличение относительной деформации при нагреве выше 180–200°; при термомеханических испытаниях при нагрузках меньше 12 кГ/см² в температурной области 260–280° рост деформации прекращается, а при еще более высоких температурах происходит даже некоторое уменьшение длины образца. Термомеханические испытания ПЭНП без добавок, облученного до дозы 200 Мрад, показали, что он не приобретает тех свойств, которыми обладают образцы с хлоридами, облученные до 100 Мрад. У этого образца $T_{н.р}$ также лежит в пределах 160–180°. Следует отметить, что необлучен-

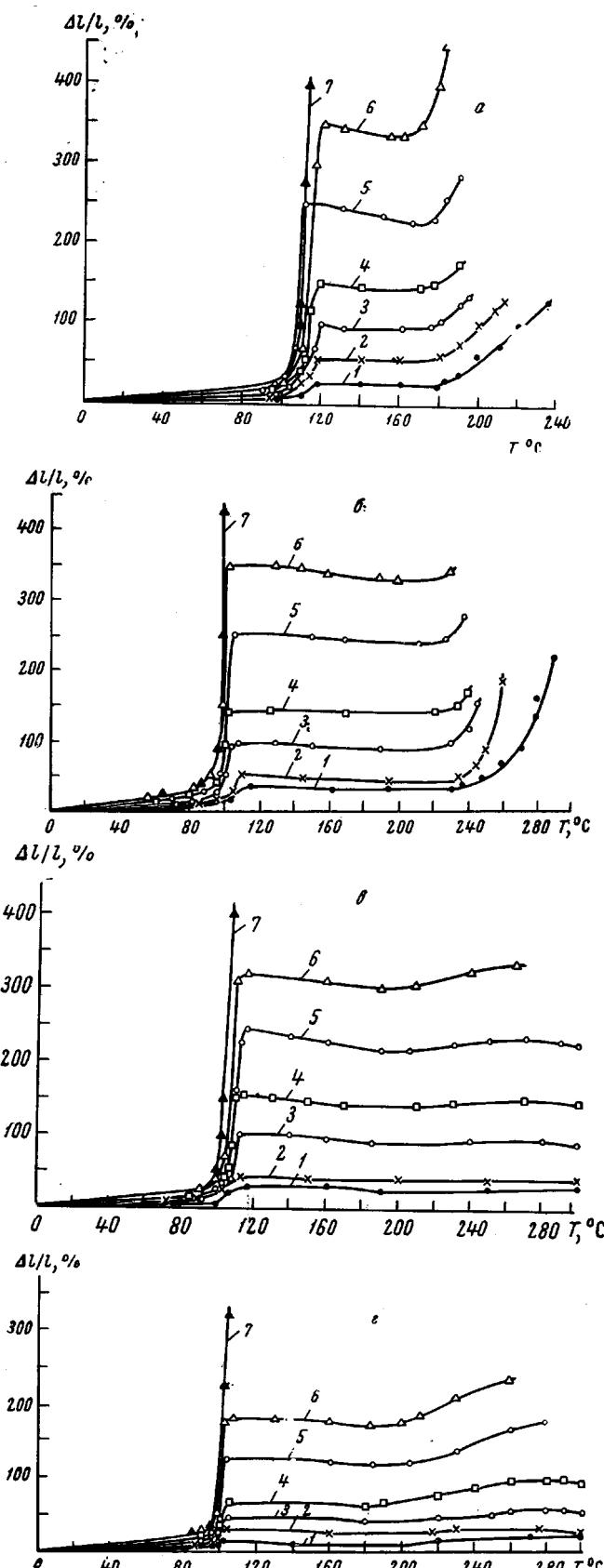


Рис. 1. Зависимость деформации от температуры для ПЭНП (а),
ПЭНП + 0,05 моль SnCl_4 (б), ПЭНП + 0,05 моль FeCl_2 (в) и
ПЭНП + 0,05 моль FeCl_3 (г) при нагрузках:
1 — 2,4; 2 — 4,8; 3 — 7,2; 4 — 9,6; 5 — 12,0; 6 — 15,0 и 7 — 18,0 kG/cm^2

ные образцы как содержащие добавки, так и без них при термомеханических испытаниях даже при очень малых приложенных нагрузках претерпевают разрыв в области T_{pl} .

Были определены значения σ_p при температурах выше T_{pl} для образцов ПЭНП и ПЭНП с хлоридами, облученных до доз 50, 100 и 200 Мрад. На рис. 2 представлены результаты механических испытаний образцов, содержащих 0,05 моля добавок и облученных до дозы 100 Мрад.

Характер изменений σ_p для образцов, облученных до 50 и 200 Мрад, аналогичный, хотя эти величины имеют другие значения. В температурном интервале 140–170° влияние добавок мало сказывается на σ_p . Выше 170° происходит уменьшение σ_p , однако характер этого изменения для образцов с добавками и без них различен. Для ПЭНП наблюдается резкое уменьшение σ_p в области температур 170–200°, для ПЭНП с хлористым оловом резкое уменьшение σ_p происходит при 230–260°. Уменьшение σ_p в присутствии хлоридов железа происходит постепенно, по мере повышения температуры.

Интересно сопоставить данные термомеханических и механических испытаний. Максимальная нагрузка, при которой можно было провести термомеханические испытания облученных до доз 100 Мрад образцов без их разрыва в области T_{pl} , составляла 15 кГ/см².

Рис. 2. Зависимость разрывного напряжения от температуры испытания:

Доза 100 Мрад. 1 — ПЭНП; 2 — ПЭНП + хлористое олово; 3 — ПЭНП + хлористое железо; 4 — ПЭНП + хлорное железо

Величины σ_p в температурном диапазоне 140–170° имеют примерно те же значения. При более высоких температурах такое соответствие между результатами термомеханических и механических испытаний для образцов с добавками нарушается и только для чистого ПЭНП существует определенная корреляция. При термомеханических испытаниях ПЭНП (нагрузка 7,2–15 кГ/см²) выше 170° происходит резкое возрастание деформации образца с последующим разрывом. В этом же диапазоне температур происходит заметное уменьшение σ_p .

Разрыв образцов ПЭНП с хлористым оловом при термомеханических испытаниях (нагрузка — 15 кГ/см²) происходит в температурной области 220–240°, т. е. при температурах, когда уже наблюдается резкое уменьшение σ_p . Разрыв ПЭНП с хлоридами железа при термомеханических испытаниях при нагрузке 15 кГ/см² происходит при температурах, близких к 300°, несмотря на то, что σ_p в этой области температур составляет 5–6 кГ/см². Видимо, это связано с тем, что при термомеханических испытаниях под действием растягивающей нагрузки в области T_{pl} происходит ориентация образца и, как следствие, ориентационное упрочнение. В случае механических испытаний (скорость растяжения 10 мм/мин) при повышенных температурах ориентация образца не успевает полностью произойти. В то же время у ПЭНП, несмотря на ориентацию при термомеханических испытаниях, такое упрочнение проявляется в значительно меньшей степени. Очевидно, это связано с быстро протекающим процессом разрыва поперечных связей С—С под действием тепла и приложенной нагрузки.

С увеличением в ПЭНП содержания хлоридов олова и железа от 0,025 до 0,1 моля разрыв облученных образцов при термомеханических испытаниях происходит при более высоких температурах. Значения σ_p соответственно возрастают.

Очевидно, после введения хлоридов в полимеры до разрыва образца при механических и термомеханических испытаниях можно выделить три основных этапа: 1) изготовление образца прессованием; 2) облучение

в вакууме; 3) нагрев образца в условиях приложения растягивающей нагрузки при этих испытаниях.

В этой связи на каждом этапе были проведены различные физико-химические исследования с целью установления возможного механизма действия добавок. Предварительно для объяснения действия хлоридов можно было высказать следующие предположения:

1) в процессе облучения помимо поперечных связей С—С возникают связи иного типа, например, С—Ме—С; 2) в процессе нагрева выше 150—170° возникают дополнительные связи, например, С—Ме—С;

Таблица 1

Содержание хлора в исследованных образцах

Добавка	Расчетное содержание хлора, % на 100 вес. ч. ПЭНП	Фактическое содержание хлора, % на 100 вес. ч. ПЭНП			
		после изго- торвления образца	после облу- чения до 100 Мрад	после облу- чения и тер- мообработки на воздухе (250°, 10 мин)	после облу- чения и тер- мообработки в вакууме (250°, 10 мин)
Хлористое олово	3,46	3,15	3,10	1,53	2,50
Хлористое железо	3,56	3,54	3,52	3,03	3,27
Хлорное железо	5,35	3,30	3,22	2,73	2,93

С—О—Ме—О—С; 3) осуществляется защита от термо- или термоокислительной деструкции.

После каждого этапа обработки определяли содержание хлора в образцах. Результаты этих исследований приведены в табл. 1.

При сравнении фактического содержания хлора в образце после его изготовления с расчетным видно, что только при введении хлорного железа содержание хлора в нем значительно ниже расчетного. По-видимому, это связано с некоторым гидролизом хлорного железа в процессе вальцевания и выделением при этом хлористого водорода. Облучение практически не влияет на содержание хлора. При нагреве, особенно на воздухе, происходит уменьшение содержания хлора. При сопоставлении этих данных с результатами термомеханических и механических испытаний наблюдается определенная корреляция. Резкое уменьшение разрывного напряжения у образцов с хлористым оловом, а также их разрыв при термомеханических испытаниях происходит в температурном диапазоне 230—250°, т. е. при тех температурах, при которых заметно уменьшается содержание хлора в образцах. Разрыв образцов с хлоридами железа происходит при более высоких температурах. Нагрев в вакууме не приводит к столь резкому снижению содержания хлора, что особенно заметно для образцов с хлористым оловом. Очевидно, уменьшение содержания хлора связано с нагревом в присутствии кислорода воздуха.

Рентгенографические исследования показали, что введение хлоридов и облучение ПЭНП не приводит к существенному изменению кристалличности образца. Нагрев при 250° в течение 10 мин., в равной мере сказывается как на образцах с добавками, так и без них — кристалличность в обоих случаях заметно падает. При масс-спектрометрических исследованиях было установлено, что выход водорода для всех образцов лежит в пределах 2,5—2,9 молекулы на 100 эв поглощенной энергии. Хлор и хлорсодержащие соединения в газообразных продуктах радиолиза не были обнаружены.

Исследование спектров ЭПР показало, что во всех образцах как с хлоридами, так и без них, после облучения при —196° образуются алкильные радикалы, а при размораживании этих образцов до 20° и облучении при этой же температуре в спектре обнаружаются аллильные радикалы. Выход радикалов для всех образцов примерно одинаков.

Анализ ИК-спектров (рис. 3) показывает, что с введением добавок растет общее поглощение в области $1300-800 \text{ см}^{-1}$. У необлученных образцов, содержащих добавки, наблюдается полоса поглощения в области $1050-1040 \text{ см}^{-1}$, которой нет у чистого ПЭНП. Эта полоса более четко выражена в случае хлоридов железа. Следует отметить, что для добавок не наблюдается полос поглощения в этой области. Облучение до дозы 200 Мрад вносит одинаковые изменения в характер ИК-спектров всех образцов. Они заключаются в основном в исчезновении винилidenовой (888 см^{-1}) и появлении транс-винилиленовой ненасыщенности (964 см^{-1}).

Наиболее существенные изменения в ИК-спектрах проявляются при нагреве образцов на воздухе (230° , 30 мин.). Наряду с общими закономерностями для всех образцов, связанными с ростом общего поглощения и появления полосы 1710 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), имеются и существенные отличия в ИК-спектрах ПЭНП с хлоридами: а) в значительной мере увеличивается полоса поглощения в области $1050-1040 \text{ см}^{-1}$; б) у образцов с хлоридами железа появляется полоса $870-860 \text{ см}^{-1}$.

Следует отметить, что при нагреве не происходит существенного изменения содержания транс-винилиленовых групп. Нагрев в вакууме в идентичных условиях приводит к увеличению общего поглощения, но вид спектра для всех образцов остается таким же, каким он был после облучения. Таким образом, видно, что наибольшие различия в ИК-спектрах ПЭНП и ПЭНП с хлоридами наблюдаются при нагреве их на воздухе. Необходимо отметить, что в работе [7] появление широкой полосы поглощения в области $1000-1200 \text{ см}^{-1}$ связывают с образованием связи $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$.

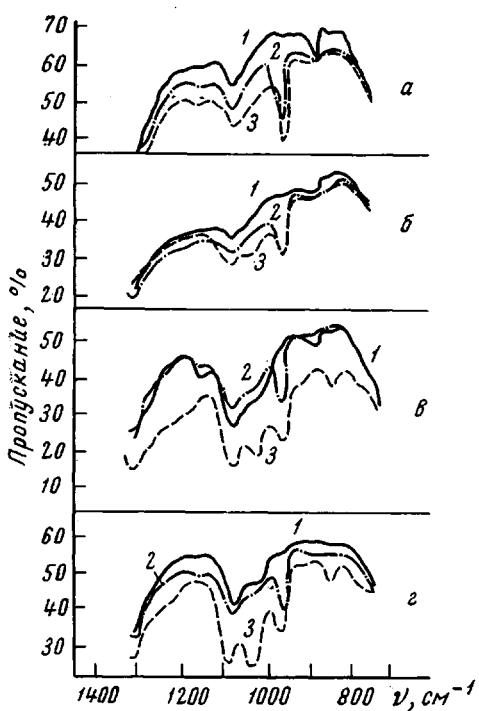


Рис. 3. ИК-спектры:

а — ПЭНП, б — ПЭНП + хлористое олово, в — ПЭНП + хлористое железо, г — ПЭНП + хлорное железо; 1 — необлученный образец; 2 — после облучения дозой 200 Мрад; 3 — после облучения и нагрева

таким образом, видно, что наибольшие различия в ИК-спектрах ПЭНП и ПЭНП с хлоридами наблюдаются при нагреве их на воздухе. Необходимо отметить, что в работе [7] появление широкой полосы поглощения в области $1000-1200 \text{ см}^{-1}$ связывают с образованием связи $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$.

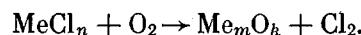
Таблица 2

Содержание гель-фракции у необлученных образцов

Добавка	После изго- твления, %	После нагре- ва на воздухе 250° , 30 мин. (%)	После нагре- ва в вакууме 250° , 30 мин. (%)
Без добавки	0	15	0
Хлористое олово	0	30	0
Хлористое железо	5—7	55	15
Хлорное железо	5—9	45	13

Методом ДТА были исследованы облученные и необлученные образцы. Термограммы в обоих случаях практически были одинаковы, что свидетельствует об общности процессов, протекающих в облученных и необлученных образцах при их нагреве. На рис. 4 представлены результаты этих исследований для облученных образцов. Эти данные еще раз подтверж-

дают, что введение добавок не приводит к существенным изменениям в области температуры плавления (эндотермический пик при 105°). В то же время из рисунка следует, что экзотермический процесс, связанный с окислением, в образцах с хлоридами начинается при более высоких температурах (хлористое олово — 270°, хлорное и хлористое железо — 220°) по сравнению с чистыми ПЭНП (170°). Если у чистого ПЭНП скорость окисления значительна и достигает максимума при 240°, то в присутствии добавок этот процесс протекает существенно медленнее. Эндотермический пик, связанный с термодеструкцией полимера, для всех образцов лежит, примерно, в одном и том же температурном диапазоне. Таким образом, следует допустить, что действие хлоридов связано с защитой от термоокисления. Это противоречит имеющимся представлениям [13], что соли металлов переменной валентности катализируют процесс окисления олефинов. В связи с тем, что при термомеханических испытаниях ПНЭП с хлоридами железа в температурном диапазоне 260—280° наблюдается прекращение роста длины образца и даже его сокращение, можно предположить, что в процессе нагрева образуются дополнительные поперечные связи. Возможность образования этих связей также следует из анализа ИК-спектров (полоса поглощения 1050—1040 см⁻¹). Так как из данных ДТА и ИК-спектров следует, что в облученных и необлученных образцах протекают общие процессы, то обнаружение гель-фракции у нагретых на воздухе необлученных образцов в какой-то мере может, по-видимому, служить подтверждением предположения об образовании связей, приводящих к возникновению пространственной сетки с участием добавок (табл. 2). Можно предположить, что защита от окисления при повышенных температурах осуществляется двояким путем: 1) за счет снижения концентрации кислорода в полимере вследствие окисления хлорида олова или железа с образованием соответствующего окисла:



В этом случае надо допустить, что из двух конкурирующих процессов — окисление хлорида и полиолефина преимущественно протекает окисление хлорида; 2) путем обрыва цепного процесса окисления при взаимодействии хлоридов со свободными радикалами RO[·] или RO₂[·], тем самым препятствуя развитию цепного процесса окисления. Можно предположить, что взаимодействие протекает либо по реакции



с передачей электрона, либо по реакции

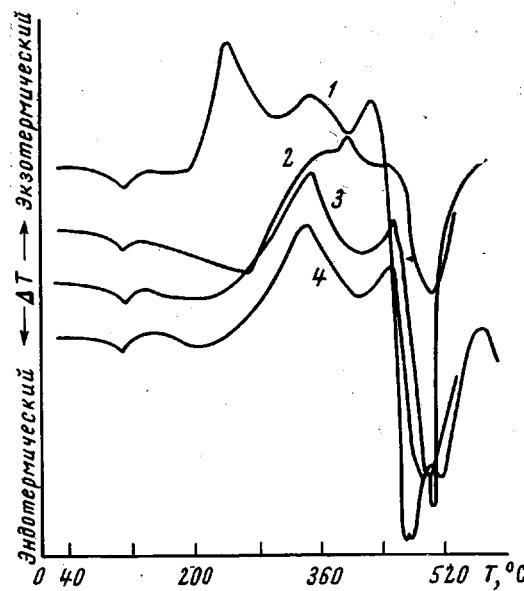
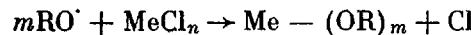


Рис. 4. Термограммы образцов, облученных дозой 100 Мрад:

1 — ПЭНП; 2 — ПЭНП + хлористое олово; 3 — ПЭНП + хлористое железо; 4 — ПЭНП + хлорное железо

с образованием трехмерной сетки. По-видимому, возможно протекание обоих процессов одновременно.

Дополнительное подтверждение об участии добавки в образовании трехмерной сетки может быть получено с использованием других методов исследования, например гамма-резонансной спектроскопии (эффект Мессбауэра).

В заключение следует отметить, что хлориды олова и железа оказывают на ПЭ высокой плотности, сополимер этилена с пропиленом и сополимер этилена с бутиленом аналогичное действие как и на ПЭНП.

Выводы

1. Термомеханическим методом установлено, что разрыв облученных образцов полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), содержащих хлористое олово, хлористое и хлорное железо, происходит при значительно более высоких температурах, чем без этих добавок.

2. Разрывное напряжение образцов, содержащих хлориды олова и железа при температурах выше 170°, имеет более высокое значение по сравнению с этой же величиной у ПЭНП без добавок.

3. С помощью ДТА показано, что термоокисление ПЭНП, содержащего хлористое олово, хлорное и хлористое железо, протекает при более высоких температурах по сравнению с чистым ПЭНП.

4. Предложен механизм, объясняющий усиливающее действие хлоридов олова и железа.

Поступила в редакцию
22 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Я. Каплунов, Диссертация, 1961.
2. W. Zielinski, Rept. Inst. bodan. jadrow, PAN, 1963, No 4, 57.
3. A. Orszagh, Radiat. Chemistry, Budapest, Hung. Acad. Sci., 1964, p. 261.
4. Г. Н. Пьянков, Е. Г. Ярмилко, А. М. Кабакчи, Р. П. Брагинский, А. В. Новиков, Л. В. Свечников, А. П. Миргородский, О. Г. Пискунов, А. М. Казанович, П. И. Загоровский, Тезисы доклада на Всесоюзном совещании по прикладной и радиационной химии, 1965.
5. S. H. Rinne, Plastics, 24, 74, 1959.
6. A. Gilbert, Pat. США, 3 084 114, 1965.
7. М. С. Акутин, Г. М. Озеров, В. А. Каргин, Пласт. массы, 1966, № 12, 32.
8. А. П. Рудаков, Н. А. Семенов, Механика полимеров, 1965, № 3, 155.
9. W. Schöniger, Mikrochim. Acta, 1956, 869.
10. S. L. Aggarwal, J. Polymer Sci., 18, 47, 1955.
11. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 5.
12. С. М. Берлянт, В. Л. Карпов, Э. Э. Финкель, Авт. свид. 191 111, 1965. Бюлл. изобретений, 1967, № 3.
13. В. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 140.

EFFECT OF CHLORIDES OF TIN AND IRON ON BEHAVIOUR OF IRRADIATED POLYOLEPHINES AT ELEVATED TEMPERATURES

S. M. Berlyant, V. L. Karpov, E. E. Finkel

Summary

As found by thermomechanical method rapture of irradiated samples of polyethylene containing tin chloride and ferric and ferrous chlorides occurs at much higher temperatures than without additives. The phenomenon is studied by different physico-chemical methods. By means of DTA it has been discovered that oxidation of the polymer containing chlorides of tin and iron proceeds at higher temperature than of pure polyethylene. The mechanism of strengthening effect of chlorides has been proposed.