

УДК 678.01:54:678.742

**НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТА ТЕРМОЛИЗА  
ПОЛИЭТИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО  $TiO_2$ ,  
И ОБРАБОТАННОГО ТРЕХХЛОРИСТЫМ ФОСФОРОМ**

*B. A. Вонсяцкий, E. P. Мамуня, A. A. Качан,  
L. L. Червякова, Г. В. Чернявский, B. A. Шрубович*

При исследовании свойств полиэтиленовых пленок (ПЭП), наполненных  $TiO_2$  и спитых фотохимическим способом в присутствии добавок треххлористого фосфора [1], нами было обнаружено, что в процессе нагревания до 300° образцы изменяли свою окраску до черной. Такое изменение окраски обычно связывается с появлением в полимерном материале структур с системой сопряжения, возникших в результате реакции дегидрирования. Спеченая пленка, не содержащая  $TiO_2$ , не изменяет своего цвета. Также не чернеет пленка, наполненная  $TiO_2$ , но не обработанная треххлористым фосфором. Эффект почернения наблюдается и в том случае, если подвергнуть термообработке пленки, наполненные  $TiO_2$  и обработанные парами треххлористого фосфора, но не облученные УФ-светом. Необходимым условием образования системы сопряжения является присутствие при прогреве воздуха. Механизм реакции не ясен и в настоящее время изучается нами. Ниже приведены результаты изучения некоторых физико-химических свойств продуктов термолиза.

**Методика эксперимента**

Для удобства исследования образцы готовили из пленок, спитых фотохимическим методом. ПЭП (марка П2070), содержащие 1%  $TiO_2$ \*, толщиной 0,1 мм насыщали 10 мин. парами треххлористого фосфора и затем облучали в течение 10 мин. двумя лампами ПРК-2 интенсивностью  $5 \cdot 10^{-8}$  эйнштейн/см<sup>2</sup>·сек каждая. Облученные пленки анализировали на содержание гель-фракции, остающейся после кипячения в ксиоле. Количество гель-фракции во всех случаях было 20–30%. Спичевые образцы ПЭП прогревали на воздухе при 200–270° в течение 1–4 час.

Образцы для опытов по термоокислительной деструкции готовили следующим образом: на стеклянной вибромельнице [2] диспергировали спичную и затем термообработанную ПЭП (4 часа при 270°). Порошок добавляли при энергичном перемешивании к 1%-ному раствору полиэтилена в ксиоле. Затем, не прекращая перемешивания, осаждали полиэтилен прикальванием метилового спирта. Нерастворимый порошок стабилизатора оседал вместе с полимером, образуя достаточно гомогенную смесь. Продукт сушили до постоянного веса.

Измерения электропроводности проводили в интервале температур от 20 до 160°. Величину сопротивления определяли измерением сквозного тока через образец приложенном постоянном напряжении 100 в. Проводимость всех изученных образцов подчинялась экспоненциальному закону.

Запись спектров ЭПР ( $\chi''$ -поглощение) образцов производили на радиоспектрометре РЭ 1301 одновременно с прокалиброванным по дифенилпикрилгидразилу монокристаллом  $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$ . Сигналы дисперсии ЭПР ( $\chi'$ ) регистрировали на приборе, основу которого составлял РЭ 1301.

\*  $TiO_2$  вводили в ПЭП на вальцах.

## Результаты и их обсуждение

**Темновая проводимость.** В результате термообработки цвет пленки изменялся от светло-коричневого до черного в зависимости от продолжительности прогрева и температуры.

Энергия активации темновой проводимости  $E_t$  закономерно уменьшается с повышением температуры и увеличением продолжительности термообработки. Образование в ПЭП парамагнитных центров (ПЦ) и изменение окраски свидетельствуют, очевидно, о накоплении в ней полимера с системой сопряжения в результате процесса дегидрирования. Уменьшение  $E_t$  можно объяснить увеличением длины блока сопряжения в полимере с системой сопряжения [3].

Удельная проводимость уменьшается с увеличением продолжительности прогрева и повышением температуры. Вероятно, это происходит вслед-

### Результаты измерения концентрации ПЦ в термообработанных пленках

Условия термообработки		Концентрация ПЦ, $\text{э}^{-1}$	Условия термообработки		Концентрация ПЦ, $\text{э}^{-1}$
время, часы	температура, $^{\circ}\text{C}$		время, часы	температура, $^{\circ}\text{C}$	
1	200	—	1	270	$3 \cdot 10^{17}$
2	200	$6 \cdot 10^{15}$	2	270	$1 \cdot 10^{18}$
4	200	—	4	250	$1 \cdot 10^{18}$
1	250	$3 \cdot 10^{16}$	4	270	$1 \cdot 10^{18}$
2	250	$1 \cdot 10^{17}$			

ствие удаления примесей (остатки сенсибилизатора, влага и т. д.), адсорбированных пленкой.

**Электронный парамагнитный резонанс.** Подробному изучению методом ЭПР были подвергнуты образцы сплошной термообработанной ПЭП: I — 1 час при  $270^{\circ}$ ; II — 4 часа при  $270^{\circ}$ .

**Поглощение  $\chi''$ .** Спектры ЭПР исследованных образцов представляют собой узкие симметричные синглеты с расстоянием между точками максимального наклона  $\Delta H_{\text{м.н}} = 3,5 \text{ э}$ . Ширина линии и средняя концентрация ПЦ не изменились при вакуумировании образцов до  $10^{-4} \text{ мм.м.}$  Средние концентрации ПЦ приведены в таблице.

Спектры характерны для ПЦ в полимерах с системой сопряжения, получаемых термическим путем, природа которых обсуждалась во многих работах [4—8]. Сигналы ПЦ в продуктах радиационно-термической обработки полистирила подробно изучены в [9]. По-видимому, наши образцы во многом аналогичны исследованным в этих работах.

Сигналы дисперсий ЭПР. Если сигналы поглощения ЭПР ПЦ в полимерах с системой сопряжения хорошо изучены (это не относится к релаксационным характеристикам), то иная картина наблюдается в отношении сигналов дисперсии  $\chi'$ . Вероятно, единственной работой по изучению  $\chi'$  в полимерах с системой сопряжения является [7, 8]. Вместе с тем, изучение  $\chi'$  позволяет оценить ширину спинового пакета  $\Delta H_s$  неоднородно уширенной линии ЭПР и характер распределения ПЦ в объеме образца.

Применяемая нами методика для изучения  $\chi'$  аналогична [8] и основана на изучении эффектов прохождения линий ЭПР [10]. Согласно Фехеру [11], для неоднородно уширенной линии в режиме быстрого адиабатического прохождения при изменении амплитуды модуляции постоянного магнитного поля  $H_m$  от нуля до величины, близкой величине спинового

пакета, будет наблюдаться рост амплитуды характерного колоколообразного сигнала дисперсии. Начиная с этого значения  $H_m$  амплитуда сигнала дисперсии  $I_1$  должна оставаться неизменной. Дальнейшее увеличение  $H_m$

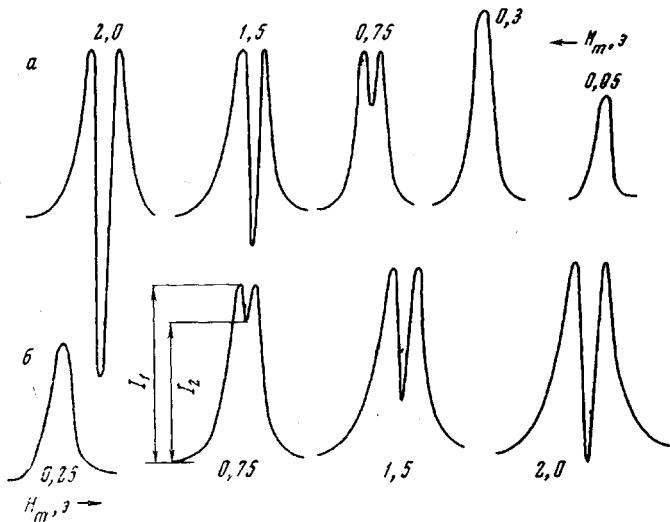


Рис. 1. Изменение формы сигнала дисперсии при увеличении амплитуды высокочастотной модуляции невакуумированного (а) и вакуумированного (б) образцов

приводит к нарушению адиабатичности и изменению формы и амплитуды сигнала  $\chi'$  вследствие потери намагниченности [10]. Таким образом, изучая изменение формы сигнала  $\chi'$  от  $H_m$ , можно оценить величину  $\Delta H_s$ .

Условия быстрого адиабатического прохождения состоят в следующем:

$$\omega_m \cdot H_m \ll \gamma H_1^2;$$

$$\frac{H_1}{\omega_m H_m} \ll \sqrt{T_1 \cdot T_2}; \quad \omega_m \cdot T_1 > 1, \quad (1)$$

где  $\omega_m$  — угловая частота модуляции,  $\gamma$  — гиромагнитное отношение электрона,  $H_1$  — амплитуда микроволнового поля в резонаторе,  $T_1$  — время спин-решетчатой релаксации,  $T_2$  — время спин-спиновой релаксации.  $H_1$  в наших экспериментах не превышала 0,1 э.  $\omega_m = 2\pi \cdot 975$  кгц,  $H_{m\max} = 2,3$  э. Как видно из условий (1), важным параметром для установления случая прохождения является  $T_1$ , которое для изучаемых нами образцов неизвестно.

Изменение формы сигнала  $\chi'$  изученных образцов (как на воздухе, так и в вакууме) в зависимости от величины  $H_m$  и  $H_1$  показало (рис. 1), что вид сигнала дисперсии меняется от характерной колоколообразной формы до первой производной кривой дисперсии обычного вида [10, 12]. Следовательно, для данных образцов параметры прибора позволяют реализовать условия быстрого адиабатического прохождения.

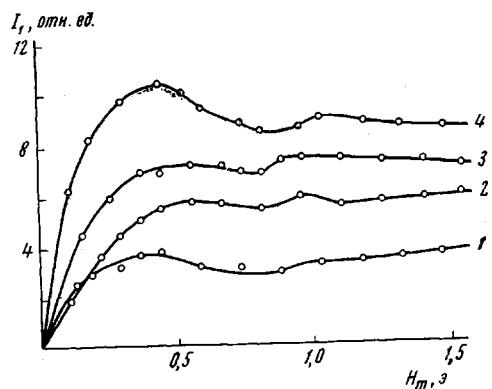


Рис. 2. Изменение амплитуды сигнала дисперсии при увеличении амплитуды высокочастотной модуляции для термособранных при 270° пленок полиэтилена:

1 — 1 час (запись на воздухе), 2 — 4 часа (вакуум), 3 — 1 час (вакуум), 4 — 4 часа (на воздухе)

На рис. 2 представлены кривые, показывающие изменение амплитуды сигнала дисперсии от  $H_m$  для термообработанных пленок полиэтилена. Все кривые имеют один четкий максимум при  $H_m = 0,4\text{--}0,6 \text{ э}$ . Второй максимум лишь намечается и находится при  $H_m = 0,9\text{--}1,1 \text{ э}$ .

Зная  $\Delta H_s$  и предполагая, что его ширина определяется диполь-дипольными взаимодействиями, можно рассчитать локальные концентрации по формуле Ярда [13]:

$$\Delta H_s = 4,66 \cdot 10^{-20} N_{\text{лок}},$$

где  $N_{\text{лок}}$  — локальная концентрация ПЦ в образце;  $N_{\text{лок}} = \sim 10^{19} \text{ ПЦ}/\text{см}^3$ . Сравнения локальной концентрации со средними (см. таблицу) показы-

вает, что распределение ПЦ неоднородно.

Значение  $\Delta H_s$  в пределах ошибок, связанных с измерением  $H_m$ , совпадает с приведенными в [7]. Подтверждается также неоднородный характер распределения ПЦ в органических полупроводниках. В нашем случае, как и в [7], изменение средней концентрации ПЦ почти на порядок не влияет на величину локальной концентрации. Это можно объяснить тем, что ПЦ в процессе термолиза группируются около катализитического комплекса. Распределение этого комплекса по

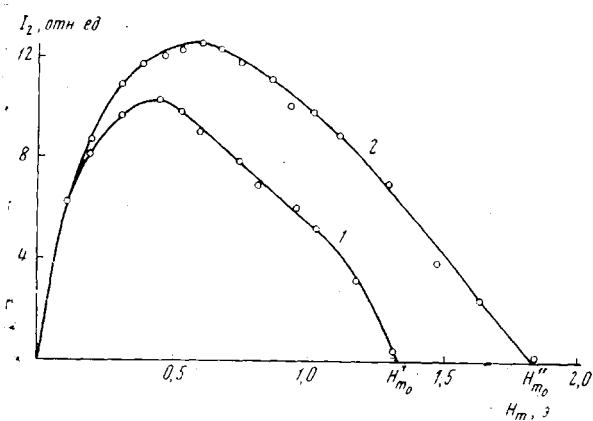


Рис. 3. Зависимость амплитуды сигнала дисперсии от изменения  $H_m$  для невакуумированного (1) и вакуумированного (2) образцов. Амплитуда СВЧ поля  $H_1$  в обоих случаях одинакова

объему образца, принимая во внимание способ введения введение в полиэтилен  $\text{TiO}_2$ , заведомо будет неравномерным.

Интересным эффектом, наблюдавшимся при изучении спектров ЭПР полимеров с системой сопряжения, является влияние кислорода на насыщение сигналов ЭПР микроволновым полем [5]. Рассмотрим влияние кислорода воздуха на изменение формы сигнала  $\chi'$  при фиксированном уровне микроволновой мощности  $H_1$ . Как видно из рис. 1, при  $H_m > \Delta H_s$  на колоколообразном сигнале происходит провал, свидетельствующий о снятии насыщения и нарушении условий быстрого адиабатического прохождения. Об относительной величине эффекта снятия насыщения удобно судить по значению  $H_{m_0}$ , при которой  $\chi'$  на резонансной частоте равен нулю. На рис. 3 приведены две кривые (для вакуумированного и невакуумированного образцов), показывающие изменение формы сигнала  $\chi'$  от  $H_m$  при одной и той же  $H_1$ . Из рис. 3 видно, что  $H_{m_0''} > H_{m_0'}$ , где  $H_{m_0''}$  и  $H_{m_0'}$  — значения амплитуды модуляции (для вакуумированного и невакуумированного образцов соответственно), при которых  $\chi'$  на резонансной частоте равен нулю. Отсюда следует, что кислород воздуха частично снимает насыщение.

Учитывая, что ширины спиновых пакетов для вакуумированного и невакуумированного образцов существенно не отличаются, можно полагать, что кислород уменьшает время спин-решетчатой релаксации  $T_1$ . Выбирая уровни микроволновой мощности, при которых  $H_{m_0'} = H_{m_0''}$  и сравнивая их, можно оценить относительное изменение  $T_1$ . Такая оценка показала, что под влиянием кислорода воздуха в изученных нами образцах время  $T_1$  уменьшается приблизительно в 1,4 раза.

Стабилизация термоокислительной деструкции полиэтилена. Берлин и сотр. [14] обнаружили, что полимеры с системой сопряжения являются стабилизаторами высокотемпературной термоокислительной деструкции полимерных материалов. В дальнейшем было показано, что механизм действия этих стабилизаторов заключается в активирующем влиянии ПЦ, находящихся в полимере с системой сопряжения (эффект локальной активации [15]). В [16] было установлено, что должно иметь место некоторое структурное соответствие между ПЦ и диамагнитными макромолекулами с системой сопряжения. Исходя из вышеизложенного, можно было предположить, что полученные нами продукты термоловиза будут оказывать стабилизирующее действие при термоокислительной деструкции полиэтилена.

Термостабильность образцов исследовали измерением потерь веса на воздухе при постоянной скорости нагревания  $3^{\circ}/\text{мин}$  (рис. 5), а также во времени при фиксированной температуре (рис. 4). Для сравнения на рис. 4 и 5 приведены данные и для исходного полиэтилена.

Как видно из рис. 5, стабилизированный полиэтилен начинает разлагаться при  $270^{\circ}$ ; нестабилизированный образец в этих условиях уже теряет

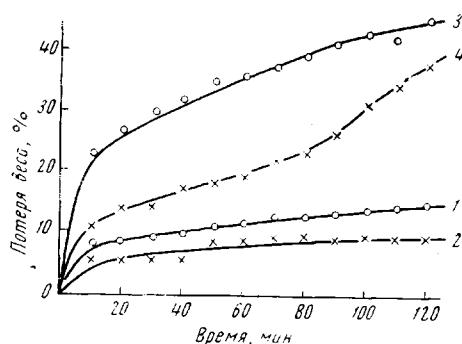


Рис. 4. Кинетика потери веса исходного (1, 2) и стабилизированного (3, 4) полиэтилена при  $270$  (1, 2) и  $350^{\circ}$  (3, 4)

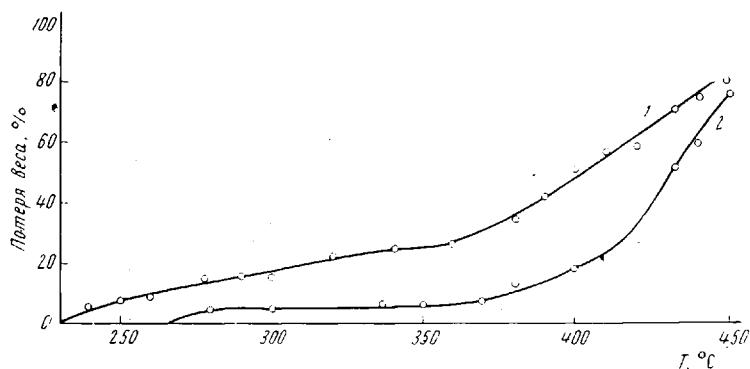


Рис. 5. Зависимость потери веса исходного (1) и стабилизированного (2) полиэтилена от температуры. Скорость нагревания  $3^{\circ}/\text{мин}$

15% веса. Эффект стабилизации наблюдается и при выдерживании стабилизированного и контрольного образцов при постоянной температуре  $270$  и  $350^{\circ}$ .

### Выводы

1. Нагревание полиэтиленовых пленок, наполненных  $\text{TiO}_2$  и обработанных треххлористым фосфором, приводит к образованию полимеров с системой сопряжения. Темновая проводимость продуктов такой обработки подчиняется экспоненциальной зависимости. Сигналы ЭПР этих продуктов характерны для полимеров с системой сопряжения.

2. В условиях быстрого прохождения изучены сигналы дисперсии ЭПР парамагнитных центров образцов в вакууме и на воздухе, оценена ширина спинового пакета и установлен неоднородный характер распределения

парамагнитных центров в объеме образца. Кислород воздуха уменьшает время спин-решеточной релаксации.

3. Продукт термолиза оказывает стабилизирующее действие при высокотемпературной термоокислительной деструкции полиэтилена.

Институт химии  
высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
4 XI 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Качан, Г. В. Чернявский, В. А. Шрубович, Высокомолек. соед., А9, 1076, 1967.
2. П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., 5, 1829, 1963.
3. Органические полупроводники, под ред. В. А. Каргина, изд-во «Наука», 1968.
4. Л. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, Ж. структ. химии, 4, 405, 1963.
5. В. А. Бендерский, Б. Я. Коган, В. Ф. Гачковский, И. А. Шляпников, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, изд-во АН СССР, 1963, стр. 253.
6. Л. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, П. А. Стунжас, Ж. структ. химии, 7, 686, 1966.
7. Л. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, Л. С. Любченко, П. А. Стунжас, Ж. структ. химии, 8, 829, 1967.
8. Л. С. Любченко, Диссертация, 1967.
9. Н. А. Бах, В. Д. Битюков, А. В. Ваников, А. Д. Гришина, Докл. АН СССР, 144, 135, 1962; А. Д. Гришина, В. А. Ларин, Н. А. Бах, Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 257.
10. M. Weger, Bell Syst. Tech. J., 39, 1013, 1960.
11. C. Fehér, Phys. Rev., 114, 1219, 1959.
12. А. А. Бугай, Физика твердого тела, 4, 3027, 1962.
13. S. I. Wyard, Proc. Phys. Soc., 86, 587, 1965.
14. А. А. Берлин, Г. В. Королев, Л. И. Махонина, О. Г. Сельская, Г. В. Белова, Пласт. массы, 1965, № 12, 8; Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, изд-во «Наука», 1964, стр. 137—148.
15. А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, Л. С. Любченко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 1312; А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1720.
16. А. А. Берлин, С. И. Басс, Теоретич. и эксперимент. химия, 1, 151, 1965.

---

#### BEHAVIOR OF THERMOLYSIS PRODUCTS OF POLYETHYLENE FILLED WITH TiO<sub>2</sub> AND TREATED WITH PCl<sub>3</sub>

V. A. Vonsyatskii, E. P. Mamunya, A. A. Kachan,  
L. L. Chervyatsova, G. V. Chernyavskii, V. A. Shrubovich

#### Summary

Heating of polyethylene films filled with TiO<sub>2</sub> and treated with PCl<sub>3</sub> at 270°C results in polyconjugated polymers. Dark conductivity of the products obeys exponential law, and ESR signals are typical to polyconjugated polymers. ESR dispersion of the paramagnetic centers in vacuum and in air has been studied using fast scanning technique. The width of the spin branch has been estimated. Distribution of the centers in volume has been shown to be nonhomogeneous. Oxygen decreases the time of spin-lattice relaxation by some four times. The thermolysis product exhibits stabilizing effect in thermooxidative degradation of polyethylene.