

УДК 678.01:(53+54):678.742

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ГАММА-РЕЗОНАНСНОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ МЕХАНИЗМА ВЛИЯНИЯ ХЛОРИДОВ ОЛОВА
И ЖЕЛЕЗА НА ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА**

***A. Ю. Александров, С. М. Берлянт, В. Л. Карпов,
Л. А. Корытко, Э. Э. Финкель***

Термомеханические и термографические исследования полиэтилена (ПЭ) низкой плотности с добавками хлоридов олова и железа, выполненные в работах [1, 2], показали, что эти соединения при высоких температурах (~ 150 — 250°), по-видимому, ингибируют термоокислительные реакции в ПЭ, что проявляется, в частности, в увеличении времени разрушения образца под действием статической нагрузки при повышенных температурах в облученном ПЭ с добавками по сравнению с образцами без добавок.

Известно, однако, что соли металлов переменной валентности, входящие в окислительно-восстановительные реакции с гидроперекисями, могут инициировать термоокислительные реакции в некоторых полимерах [3, 4].

В настоящей работе с целью выяснения механизма взаимодействия указанных добавок с ПЭ при термическом окислении его на воздухе методом гамма-резонансной (ГР) спектроскопии исследованы химические превращения хлоридов олова и железа в ПЭ при различных условиях радиационного и термического воздействия.

Добавки вводили в ПЭ марки ПЭ-2020Т методом горячего вальцевания при 120° в количестве 0,1 моля на 100 вес. % ПЭ. Образцы для исследований представляли собой пленки толщиной ~ 1 мм, спрессованные при 160° .

Измерения ГР-спектров проводили на установке с равнотемпературным движением источников, в качестве которых использовали Sn^{119} * O_2 и Co^{57} в хроме, находящиеся при комнатной температуре. Все спектры снимали при температуре 77°K , за исключением особо указанных опытов. Образцы ПЭ с добавками $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ были подвергнуты облучению в вакууме γ -излучением Co^{60} . Дозы, полученные образцами, составляли 50, 100*, 300 Мрад.

Исследование композиции ПЭ + $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Предварительно были измерены ГР-спектры исходных необлученных и облученных до дозы 100 Мрад образцов хлористого олова. Как оказалось, облучение не приводит к изменению ГР-спектров этих соединений, имеющих следующие параметры. SnCl_2 (дозы 0, 100 Мрад): δ (изомерный сдвиг относительно SnO_2) = $4,4 \pm 0,1$ мм/сек, Δ (квадрупольное расщепление) = 0; $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (дозы 0, 100* Мрад): δ = $3,7 \pm 0,1$ мм/сек, Δ = $1,15 \pm 0,1$ мм/сек.

Облученные и необлученные образцы хлористого олова были подвергнуты нагреванию на воздухе при 250° . При этом в ГР-спектрах появилась линия при нулевой скорости, интенсивность которой возрастала со временем. Спектр полностью окисленных образцов состоял из одной линии с нулевым изомерным сдвигом, причем отношение площадей под ГР-спект-

* Образцы, отмеченные звездочкой, облучали как в вакууме, так и на воздухе.

трами, измеренными при 77 и 300° К, равно 1,2 : 1, что дает основание считать конечной стадией окисления исходных соединений образование кристаллического SnO₂.

ГР-спектр SnCl₂·2H₂O, введенного в ПЭ, состоит из двух линий, одна из которых соответствует линии обезвоженного SnCl₂ ($\delta = 4,4 \text{ мм/сек}$), а вторая находится при $0,12 \pm 0,07 \text{ мм/сек}$, причем отношение площадей под этими линиями равно приблизительно 3 : 1, т. е. в процессе вальцевания и прессования образцов происходит обезвоживание хлористого олова и частичное его окисление. Облучение в вакууме композиции ПЭ + SnCl₂·2H₂O не приводит к изменению ГР-спектров по сравнению со спектрами образцов, измеренными непосредственно после вальцевания, тогда как при облучении на воздухе линия, соответствующая Sn⁺², уширяется в 1,5 раза и увеличивается относительная интенсивность линии при $0,12 \text{ мм/сек}$.

Соотношение площадей под этими линиями становится равным 1 : 1, что свидетельствует о взаимодействии радиационно-окисляемого ПЭ со SnCl₂, так как в исходном образце SnCl₂·2H₂O таких изменений при облучении на воздухе не наблюдается. Отжиг в вакууме при 250° в течение часа образцов ПЭ + SnCl₂·2H₂O, облученных в вакууме, не изменяет ГР-спектров, тогда как нагрев на воздухе при этой температуре вызывает быстрое увеличение интенсивности линии при $0,12 \text{ мм/сек}$ и смещение ее центра к нулевой скорости с одновременным уменьшением пика при $4,4 \text{ мм/сек}$.

При нагреве на воздухе полное окисление SnCl₂ в ПЭ (исчезновение линии Sn⁺²) происходит приблизительно в 2 раза быстрее, чем исходных SnCl₂ и SnCl₂·2H₂O, что свидетельствует о преимущественном взаимодействии хлористого олова с окисляемым ПЭ, а не кислородом воздуха.

Спектр композиций ПЭ + SnCl₂·2H₂O после длительного нагревания на воздухе при 250° состоит из синглетной линии с нулевым изомерным сдвигом, однако отношение величин эффектов резонансного поглощения при 77 и 300° К существенно отличается от этого отношения для SnO₂ и равно 2,1 : 1.

Из облученного в вакууме до дозы 100 Mrad и длительно нагревавшегося при 250° на воздухе образца ПЭ + SnCl₂·2H₂O была выделена гель-фракция, для которой это отношение увеличивается до 2,8 : 1, возможно, вследствие частичного вымывания в процессе выделения гель-фракции мелкодисперсной двуокиси олова, некоторое количество которой могло образоваться при нагреве образца на воздухе. Приведенные результаты дают основание считать, что нагрев на воздухе при 250° композиции ПЭ + SnCl₂·2H₂O наряду с образованием мелкодисперсного SnO₂ приводит к включению олова в пространственную сетку полимера с симметричным кислородным окружением атома олова, т. е. к образованию связей типа Sn(—O—)₄, однако не исключена возможность образования и соединений с более высоким координационным числом. При нагреве образцов на воздухе при 150° качественная картина не отличается от описанной выше, однако процесс окисления хлористого олова протекает существенно медленнее.

Исследование композиции ПЭ + FeCl₂·4H₂O и ПЭ + FeCl₃·6H₂O. ГР-спектры исходных соединений имели следующие параметры. FeCl₂·4H₂O: $\delta = 1,55 \pm 0,10 \text{ мм/сек}$, $\Delta = 3,0 \pm 0,1 \text{ мм/сек}$, FeCl₃·6H₂O: $\delta = -0,80 \pm 0,10 \text{ мм/сек}$, $\Delta = 0,44 \pm 0,10 \text{ мм/сек}$. Изомерный сдвиг дан относительно нитропруссида натрия. Параметры спектров этих соединений, подвергнутых обезвоживанию нагреванием в вакууме (FeCl₂·xH₂O: $\delta = -1,60 \pm 0,10 \text{ мм/сек}$, $\Delta = 2,5 \pm 0,1 \text{ мм/сек}$ и FeCl₃·xH₂O: $\delta = 0,80 \pm 0,10 \text{ мм/сек}$, $\Delta = 0,6 \pm 0,1 \text{ мм/сек}$), не совпадают с известными из литературы [5, 6] данными о спектрах полностью обезвоженных FeCl₂ ($\delta = 1,54 \pm 0,07 \text{ мм/сек}$, $\Delta = 1,01 \pm 0,02 \text{ мм/сек}$) и FeCl₃ ($\delta = 0,79 \pm 0,05 \text{ мм/сек}$, $\Delta = 0$). Изомерные сдвиги этих соединений, приведенные

в работах [5, 6] относительно нержавеющей стали, пересчитаны относительно стандартного поглотителя прибавлением 0,14 мм/сек — принятого в наших измерениях значения изомерного сдвига нержавеющей стали относительно нитропруссида натрия. Это расхождение свидетельствует о том, что при использованной методике произошло лишь частичное обезвоживание исходных соединений. При облучении в вакууме образцов $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ до дозы 100 Мрад первоначальный, хорошо разрешенный дублетный спектр превращается в широкий синглет с параметрами: $\delta = 0,70 \pm 0,10$ мм/сек, Γ (полуширина линии) ≈ 1 мм/сек. При облучении в вакууме образцов $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, а образцов $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в вакууме и на воздухе, в ГР-спектрах не отмечено изменений по сравнению с необлученными образцами. Облученные и необлученные образцы хлорного и хлористого железа были подвергнуты нагреву на воздухе при 250° в течение 3 час., ГР-спектры окисленных образцов хлористого железа имеют шесть линий, положение которых и интенсивность позволяют отождествить конечный продукт окисления с Fe_2O_3 .

Спектры прогретых на воздухе образцов хлорного железа также имеют магнитную структуру, но линии ее уширены, по-видимому, вследствие наличия в этом случае смеси окислов. Кроме того, в спектре существует интенсивный дублет с параметрами, соответствующими $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Известные характерные области изменения изомерных сдвигов для соединений Fe^{2+} и Fe^{3+} [7] дают возможность качественно представить картину химических превращений хлоридов железа в ПЭ.

ГР-спектры $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, введенных в ПЭ, показаны на рис. 4. Как видно из рисунка, в спектре композиции ПЭ + $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ появляется линия, положение которой соответствует одной из линий дублета $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. В спектре композиции ПЭ + $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ левая линия дублета заметно уширена, что дает основание, учитывая положение и интенсивность правой линии дублета, представить этот спектр как суперпозицию спектров $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и Fe^{3+} . Такое изменение ГР-спектров хлоридов железа в ПЭ после вальцевания согласуется с известной способностью солей металлов переменной валентности вступать в окислительно-восстановительные реакции с гидроперекисями [3, 4].



При облучении в вакууме композиций ПЭ + $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и ПЭ + $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и отжиге в вакууме при 150 и 250° не происходит заметного изменения вида исходных спектров для образцов, получивших различные дозы. Облучение на воздухе приводит к увеличению интенсивности линий спектра, соответствующих Fe^{3+} (для ПЭ + $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), и линий Fe^{2+} (для ПЭ + $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), однако оценить количественно эти изменения не представляется возможным, так как вероятность эффекта Мессбауэра (f') для $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ значительно меньше, чем для $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, и, кроме того, неизвестно изменение f' для хлористого железа, образовавшегося в окружении хлорного железа, и также изменение f' для Fe^{3+} , находящегося в окружении хлористого железа.

Следует отметить, что при длительном хранении на воздухе при комнатной температуре как облученных, так и не облученных образцов композиции ПЭ + $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ линия ГР-спектра, соответствующая Fe^{2+} , исчезает, как видно из рис. 1, *в*, т. е. в таких условиях преобладает реакция окисления.

Нагревание на воздухе при 250° образцов ПЭ с хлорным железом в течение 1 часа приводит к исчезновению в ГР-спектре линий, соответствующих $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Спектр состоит, как показано на рис. 2, *а*, из дублета с параметрами: $\delta = 1,65 \pm 0,10$ мм/сек, $\Delta = 1,0 \pm 0,1$ мм/сек и ши-

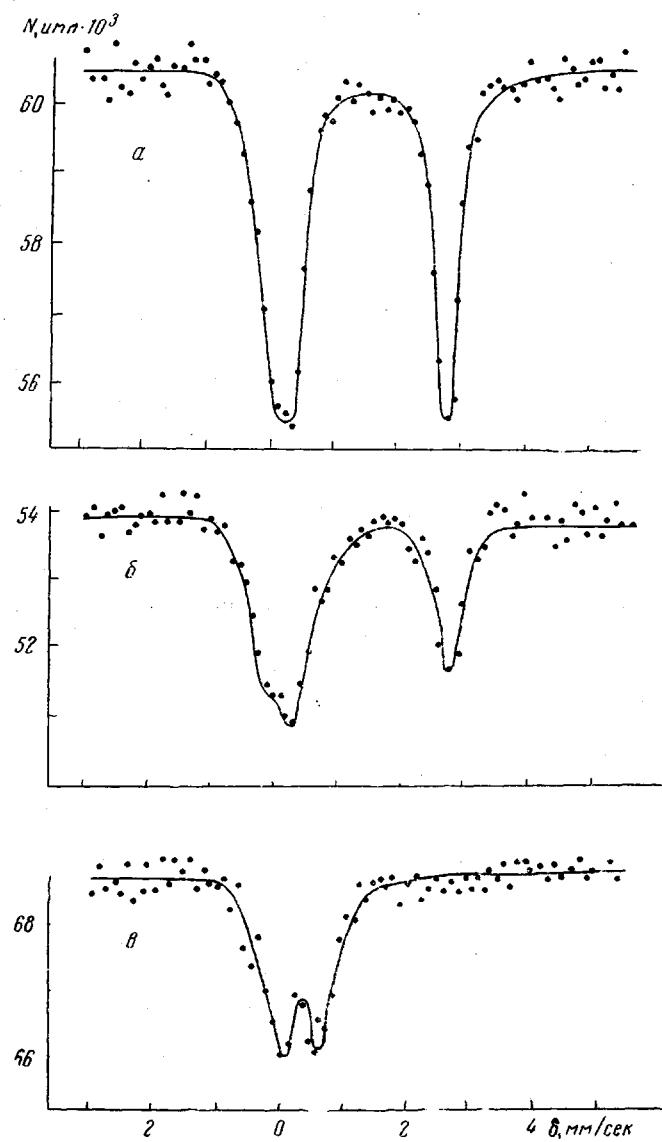


Рис. 1. ГР-спектры:

а — ПЭ + $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и б — ПЭ + $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ после изготовления образцов; в — образец ПЭ + $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, облученный в вакууме (доза 100 Мрад; по оси абсцисс слева — 2) после хранения при комнатной температуре в течение 2 месяцев

рокой синглетной линии с изомерным сдвигом $\delta = 0,50 \pm 0,1$ мм/сек. ГР-спектры композиций ПЭ + $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ качественно имеют такой же вид, но менее интенсивную линию, принадлежащую Fe^{3+} .

Положение линий дублета совпадает с литературными данными для обезвоженного FeCl_2 . Однако спектры образцов, отожженных в вакууме в течение того же времени, не отличались от исходных. Таким образом, появление дублета связано с взаимодействием хлоридов железа с окисляющимся ПЭ. Это согласуется с данными по определению выделения хлора [2], из которых следует, что нагрев на воздухе приводит к интенсивному выделению хлора, отсутствующему при отжиге в вакууме. Происхождение этого дублета будет объяснено ниже.

Отметим, что, как и в случае ПЭ с добавками $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полное окисление композиций ПЭ с хлоридами железа (исчезновение линии

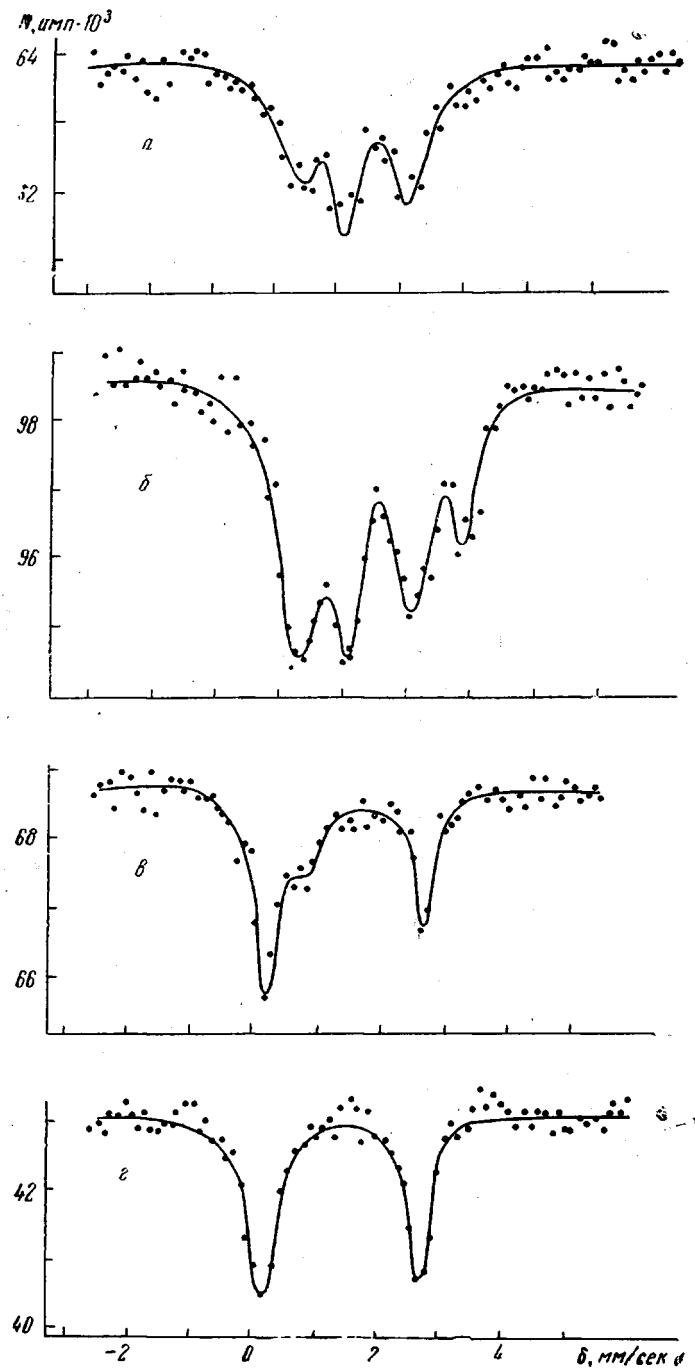


Рис. 2. ГР-спектры:

α — образец ПЭ + $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (доза 100 Мрад) после нагревания на воздухе при 250° в течение часа; β — то же после нагревания на воздухе при 250° в течение 3 час. (цена делений по оси абсцисс: $-3; -2; -1; 0; 1; 2; 3; 4; 5$); γ — образец ПЭ + $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; δ — ПЭ + $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (доза 100 Мрад) после прогревания на воздухе в течение 8 час. при 250° и выдержки при 25° в течение 3 месяцев

$\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) при нагреве на воздухе при 250° происходит быстрее, чем для исходных соединений хлоридов железа, т. е. и в этом случае наблюдается преимущественное взаимодействие FeCl_2 и FeCl_3 с продуктами окисления ПЭ, а не с кислородом воздуха. Это дополнительно подтверж-

дается и отсутствием магнитной структуры в ГР-спектрах этих образцов в отличие от спектров прогретых на воздухе исходных соединений.

При дальнейшем нагревании на воздухе в течение 3 час. образцов ПЭ с хлоридами железа в ГР-спектре появляется дублет, один из пиков которого находится при скорости $\approx 2,9 \text{ мм/сек}$ (рис. 2, б). Более длительное нагревание в течение различного времени (до 10 часов) приводит

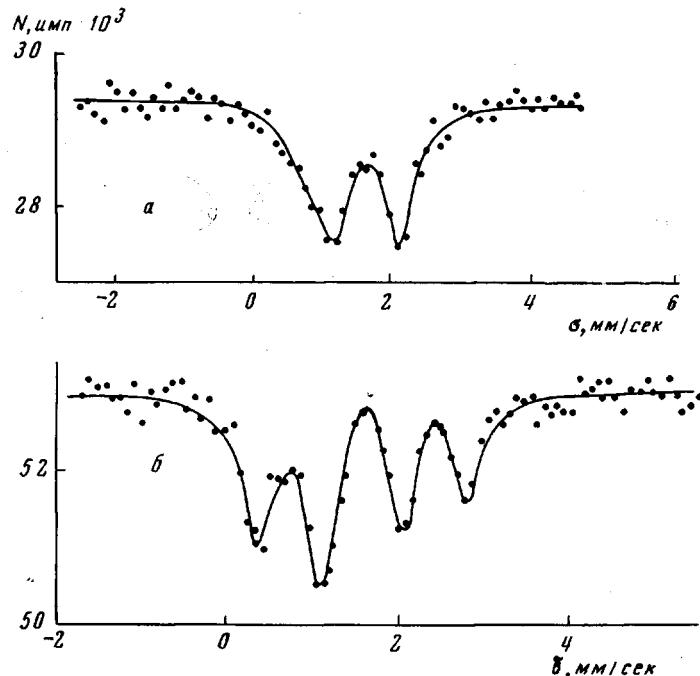


Рис. 3. а — Изменение спектра рис. 2, г после вторичного нагревания на воздухе при 250° в течение 2 час.; б — спектр этого же образца после выдержки в течение 15 дней при комнатной температуре (измерен с источником Co^{57} в Pd)

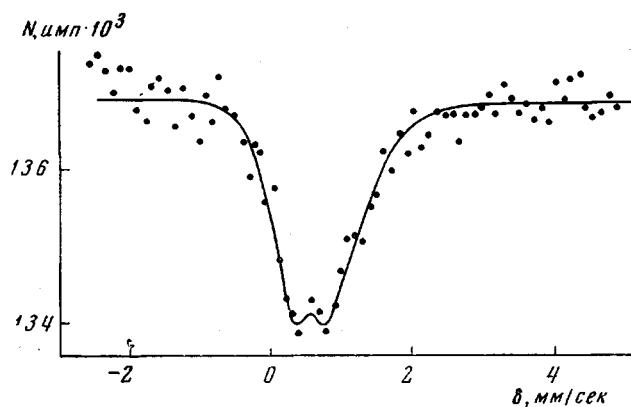


Рис. 4. Спектр гель-фракции, выделенной из образца ПЭ + $\text{+ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (доза 100 Mrad) после нагревания на воздухе при 250° в течение 8 час.

лишь к некоторому изменению относительной интенсивности четырех линий спектра, приведенных на рис. 2, б.

Спектры композиций ПЭ с хлоридами железа, нагреваемых в течение 8 часов на воздухе при 250° , после длительного хранения (3 месяца) на воздухе при комнатной температуре представляли, как показано на рис. 2, в, г, дублеты с параметрами: $\delta = 1,55 \pm 0,10 \text{ мм/сек}$, $\Delta = 2,8 \pm$

$\pm 0,1$ мм/сек, принадлежащие соединениям Fe^{2+} . Причем, как видно из этих рисунков, для композиции $\text{ПЭ} + \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ левая линия дублета заметно асимметрична, очевидно, вследствие присутствия значительного количества Fe^{3+} . Повторный нагрев этих образцов на воздухе в течение 2 час. при 250° приводит к появлению, как показано на рис. 3, а, рассмотренного ранее (рис. 2, а) дублета, который при выдержке образцов на воздухе при комнатной температуре медленно возвращается к исходному спектру (рис. 3, б).

К сожалению, природа этого перехода из имеющихся данных не может быть установлена. Описанная выше картина окисления композиций ПЭ с хлоридами железа не зависит от дозы облучения, полученной образцами.

Из облученных и прогретых на воздухе в течение 8 часов при 250° образцов была выделена гель-фракция. ГР-спектр гель-фракции, выделенной из композиции $\text{ПЭ} + \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, по форме и положению линий не отличается от приведенного на рис. 2, г, тогда как спектр гель-фракции композиции $\text{ПЭ} + \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ состоит из дублета с параметрами: $\delta = 0,65 \pm 0,10$ мм/сек, $\Delta = 0,5 \pm 0,1$ мм/сек (рис. 4). Эти данные свидетельствуют о том, что в пространственную сетку полимера в первом случае входит в основном двухвалентное железо с некоторой примесью Fe^{3+} , а во втором случае — только трехвалентное. Линии Fe^{2+} в спектре прогретого на воздухе образца $\text{ПЭ} + \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ принадлежат, следовательно, соединениям, не вошедшим в сетку спиртого полимера и вымытым в процессе выделения гель-фракции. ГР-спектры композиций ПЭ с $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, прогретых на воздухе при 150° в течение 48 часов, и спектры гель-фракции, выделенной из этих образцов, качественно не отличаются от приведенного на рис. 2, в.

На основании этих данных и сопоставления с результатами работ [1, 2] можно предположить, что в изучаемых системах при нагреве на воздухе кроме окислительно-восстановительных реакций с гидроперекисями протекают реакции замещения хлора кислородосодержащими радикалами, в результате которых атомы железа встраиваются в пространственную сетку полимера с образованием формально двухвалентных и трехвалентных соединений типа $\text{Fe}(-\text{O}-)_2$ и $\text{Fe}(-\text{O}-)_3$. Тот факт, что гель-фракция, выделенная из образца ($\text{ПЭ} + \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), прогретого на воздухе при 150° , содержит как Fe^{2+} , так и Fe^{3+} , в отличие от гель-фракции такого же образца, прогретого при 250° и содержащего в основном Fe^{3+} , можно объяснить, предположив, что при увеличении температуры нагрева от 150 до 250° существенно увеличивается вклад реакций замещения по сравнению с окислительно-восстановительными реакциями.

Возможно, что именно реакциями замещения хлора активными кислородосодержащими радикалами осуществляется термоокислительная защита ПЭ, а образующаяся при этом пространственная сетка типа $\text{Me}(-\text{O}-)_n$ может вносить дополнительный вклад, наблюдавшийся в работе [2], в увеличение разрывного напряжения ПЭ при высоких температурах.

Выводы

1. Предположено, что при нагревании на воздухе композиций облученного полиэтилена (ПЭ) с хлоридами олова и железа кроме окислительно-восстановительных реакций протекают реакции замещения хлора кислородосодержащими радикалами, в результате которых атомы олова и железа встраиваются в пространственную сетку полимера, тем самым препятствуя развитию цепного механизма окисления.

2. Антиокислительное действие хлоридов олова и железа не зависит от дозы облучения в вакууме образцов ПЭ с добавками.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Берлянт, В. Л. Карпов, Э. Э. Финкель, Авт. свид. 191111, 1965; Бюлл. изобретений, 1967, № 3, 91.
2. С. М. Берлянт, В. Л. Карпов, Э. Э. Финкель, Высокомолек. соед., А10, 1899, 1968.
3. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров. Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 140.
4. Старение и стабилизация полимеров, под. ред. М. Б. Неймана, изд-во «Наука», 1964, стр. 289.
5. S. De Benedetti, G. Lang, R. Ingalls, Phys. Rev. Lett., 6, 60, 1961.
6. K. Ono, A. Ito, T. Fujita, J. Phys. Soc. Japan, 19, 2119, 1964.
7. В. И. Гольданикий, Эффект Мессбауэра и его применение в химии, Изд-во АН СССР, 1964, стр. 44.

STUDIES OF THE EFFECTS OF IRON AND TIN CHLORIDES AT THERMAL OXIDATION OF POLYETHYLENE BY MEANS OF γ -RESONANCE SPECTROSCOPY

*A. Yu. Alexandrov, S. M. Berlyant, V. L. Karpov,
L. A. Korytko, E. E. Finkel*

Summary

Chemical transformations of tin and iron chlorides introduced into polyethylene under different conditions of radiation and thermal treatment have been studied by means of γ -resonance spectroscopy. Heating in air of the polyethylene compositions with the mentioned additives probably results in substitution of chloride with oxygenated radicals and bounding of the metal to polymer network.