

3. И. Б. Робинович, А. Н. Молчанов, Л. И. Павлинов, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 199, 835, 1971.
4. Р. Ф. Смирнов, Б. И. Тихомиров, М. И. Биценко, А. И. Якубчик, Высокомолек. соед., А13, 1618, 1971.
5. Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, Сб. Успехи химии полимеров, «Химия», 1966, стр. 222.
6. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Химия диацетилена, «Наука», 1971.
7. Г. Ф. Большаков, Е. А. Глебовская, З. Г. Каплан, ИК-спектры и рентгенограммы гетероорганических соединений, «Химия», 1967.
8. Г. Ф. Большаков, Е. А. Глебовская, Гетероциклические соединения реактивных топлив, Гостоптехиздат, 1962.
9. И. А. Чекулаева, И. Б. Быстрова, В. А. Пономаренко, Авт. свид. 246838, 1969; Бюлл. изобретений, 1969, № 21; Авт. свид. 248218, 1969; Бюлл. изобретений, 1969, № 23; Авт. свид. 280842, 1970; Бюлл. изобретений, 1970, № 28.

УДК 541.64:536.4:537.311

## О ВЛИЯНИИ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНА

*Р. П. Брагинский, А. А. Поляков, Э. Э. Финкель*

Ранее было установлено, что зависимость электропроводности облученного полиэтилена от длительности его выдержки при высокой температуре имеет максимум [1]. С целью установления связи этого явления с термоокислением полимера в данной работе исследовали электропроводность полиэтилена высокой плотности марки П-4020Э (ПЭВП), полиэтилена низкой плотности марки П-2015К (ПЭНП) и полиэтилена низкой плотности, стабилизированного 0,05 вес.% ди- $\beta$ -нафтил- $n$ -фенилендиамина, марки П-2015КУ (ПЭНПС) в вакууме (остаточное давление газов  $10^{-4}$  torr), воздухе и гелии при температуре до 250°.

Образцы в виде кольцевых дисков и прямоугольных пластин толщиной 0,5 и 2,0 мм прессовали из гранул по методикам, приведенным в технических условиях на полиэтилен.

Конструкции измерительных ячеек приведены на рис. 1. В ячейке I определяли электропроводность образцов в вакууме, гелии и воздухе при различных давлениях; ячейку II использовали только при проведении экспериментов в воздухе при атмосферном давлении. Измерение электропроводности образцов производили по двухэлектродной схеме с использованием мостов постоянного тока Р-4052, Р-4053 и электрометра ЭД-05М с батареями 100 АМЦГ-У-190Ч в качестве источников постоянного напряжения. Эксперименты проводили при падении напряжения на образцах 130 в.

ИК-спектры образцов определяли на спектрографе UR-10.

Из рис. 2 видно, что сразу после напуска воздуха в ячейку электрическое сопротивление  $R(\tau)$  образцов ПЭНП начинает быстро уменьшаться, достигает минимума и затем монотонно растет. Для ПЭНПС характерно постоянство  $R(\tau)$  образцов после напуска воздуха в течение некоторого периода времени. По окончании этого периода зависимости  $R(\tau)$  образцов ПЭНП и ПЭНПС оказываются аналогичными. Вскоре после начала снижения  $R(\tau)$  исчезает зависимость электропроводности образцов от их толщины.

Прекращение нагрева (охлаждение образцов до комнатной температуры) и его возобновление (кривая 5, рис. 2), а также изменение момента подключения источника напряжения к образцу не влияет на характер исследуемой зависимости.

Проведение экспериментов при различных давлениях воздуха и постоянной температуре показало, что с уменьшением давления воздуха экстремум на временной зависимости электропроводности проявляется слабее, но время его наступления в случае нестабилизированных образцов остается неизменным. Для ПЭВП характерны большие, чем для ПЭНП, скорости снижения и последующего роста  $R(\tau)$  в воздухе, но минимальные значения

$R(\tau)$  при постоянной температуре для обоих полимеров отличаются незначительно.

На рис. 3 приведена зависимость  $R(\tau)$  образцов ПЭНП и ПЭНПС. Момент времени, обозначенный  $\tau_1$ , соответствует напуску воздуха и гелия в измерительную ячейку. Начиная с моментов времени  $\tau_2$  и  $\tau_3$ , образцы подвергали вакуумированию; в момент времени  $\tau_4$  был произведен повторный напуск воздуха. Как следует из приведенных данных (кривая 1, рис. 3), вакуумирование образцов при  $\tau \geq \tau_{\min}^*$  \* (так же, как и повторный напуск

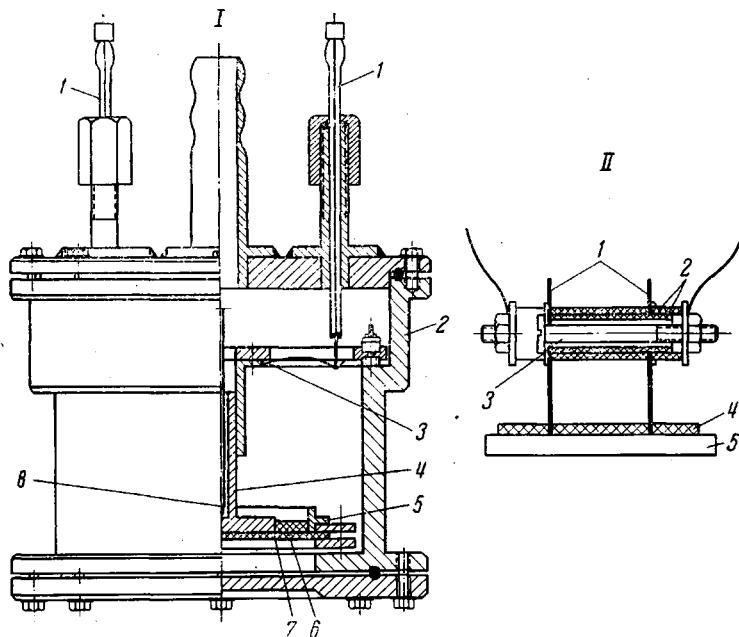


Рис. 1. Конструкции измерительных ячеек для исследования электропроводности полимеров

Ячейка I: 1 — токовводы, 2 — корпус, 3 — контактная пружина, 4, 5 — электроды, 6 — образец, 7 — подложка, 8 — термопара; ячейка II: 1 — электроды, 2 — кварцевые трубы, 3 — болт, 4 — образец, 5 — подложка

воздуха) не приводит к существенному изменению скорости роста  $R(\tau)$  при дальнейшей выдержке образцов. Если вакуумирование произведено при временах, соответствующих снижению  $R(\tau)$  (при  $\tau < \tau_{\min}$ ), то наблюдается монотонное увеличение  $R(\tau)$  до достижения исходного значения (кривая 2). Электропроводность образцов в инертной среде очень слабо зависит от давления.

Исследование оптической плотности образцов ПЭНП и ПЭНПС в области поглощения карбонильных групп ( $1720 \text{ см}^{-1}$ ) показало, что период индукции термоокисления полистирила при выдержке образцов на воздухе при атмосферном давлении и  $200^\circ$  составляет  $\sim 4$  часа для ПЭНПС и практически равен нулю для ПЭНП. В области  $3550 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей поглощению гидроперекисей, оптическая плотность образцов ПЭНП, окисленных на воздухе при  $200^\circ$  в течение 2 час., при их выдержке в вакууме монотонно снижается при высокой температуре ( $200^\circ$ ) и практически неизменяется при комнатной температуре. Относительная скорость снижения оптической плотности в области  $3550 \text{ см}^{-1}$  в начальной стадии вакуумирования при  $200^\circ$  составляет  $0,29 \text{ час}^{-1}$ , что близко к значению относительной скорости роста  $R(\tau)$  образцов ПЭНП при их окислении в воздухе при той же температуре и  $\tau \approx \tau_{\min}$  (независимо от давления воздуха,  $dR/Rd\tau = 0,20$  —

\*  $\tau_{\min}$  — время установления минимума  $R(\tau)$ .

$0,27 \text{ час}^{-1}$  при  $\tau$ , соответствующем началу установления приблизительно постоянного значения  $dR/d\tau$  после минимума).

Независимость  $R(\tau)$  образцов от их толщины, наблюдаемая уже в начальной стадии прогрева образцов в воздухе, свидетельствует о том, что

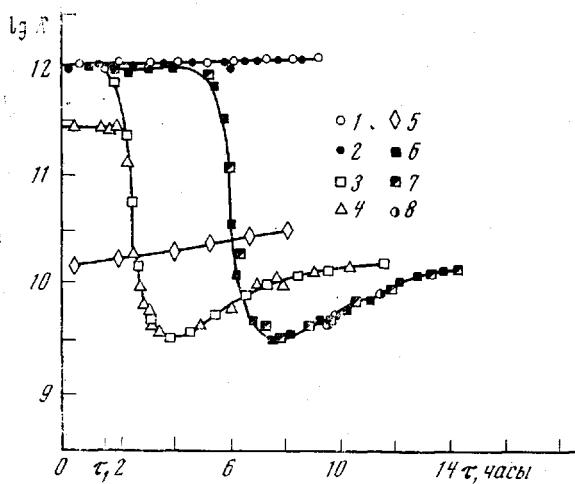


Рис. 2. Зависимость  $R$  (ом) от длительности выдержки при  $200^\circ$  в вакууме ( $10^{-4}$  тор) (1, 2) и на воздухе ( $\sim 760$  тор) (3-8) для ПЭНП (1, 3-5), ПЭНПС (2, 6-8) при толщинах образцов 0,5 (1-3, 5-8) и 2 мм (4). Подключение источника напряжения к образцу через 4 (7) и 8 час. (8) после напуска воздуха; повторный прогрев (5).  $\tau_1$  — момент напуска воздуха в вакуумированную ячейку

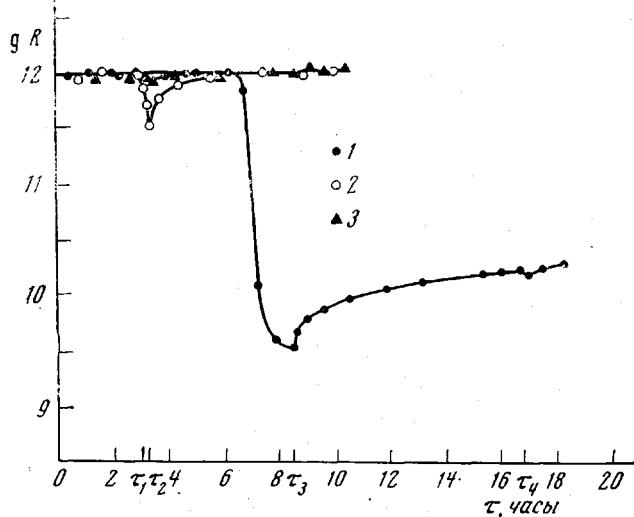


Рис. 3. Зависимости  $R$  (ом) от длительности выдержки при  $200^\circ$  для образцов ПЭНПС (1, 3) и ПЭНП (2) толщиной 0,5 мм:  
 1 — до  $\tau_1$  — вакуум, от  $\tau_1$  до  $\tau_2$  — воздух,  $\sim 760$  тор, от  $\tau_2$  до  $\tau_3$  — вакуум, после  $\tau_3$  — воздух,  $\sim 760$  тор; 2 — до  $\tau_1$  — вакуум, от  $\tau_1$  до  $\tau_2$  — воздух,  $\sim 760$  тор, после  $\tau_2$  — вакуум; 3 — до  $\tau_1$  — вакуум, от  $\tau_1$  до  $\tau_3$  — гелий, 760 тор, после  $\tau_3$  — вакуум

наиболее значительные изменения электропроводности происходят в тонких приповерхностных слоях полиэтилена. Резкое возрастание электропроводности этих слоев приводит к шунтированию ими всего объема образца.

Из приведенных экспериментальных данных видно, что временной сдвиг начала снижения  $R(\tau)$  образцов ПЭНПС на воздухе по сравнению с

образцами ПЭНП обусловлен ингибированием окисления стабилизированных образцов. Незначительное изменение скорости роста электрического сопротивления образцов ПЭНПС при их вакуумировании в области минимума  $R(\tau)$  (рис. 3) по сравнению с образцами, испытанными в воздухе, а также отсутствие значительного уменьшения  $R(\tau)$  при повторном напуске воздуха (при  $\tau > \tau_{\min}$ ) свидетельствует о необратимости эффекта.

Поскольку электропроводность образцов в любой момент времени не зависит от длительности выдержки под напряжением, вклад процессов электроочистки и накопления пространственных зарядов можно считать незначительным. До установления минимума  $R(\tau)$  электрическое сопротивление образцов линейно зависит от межэлектродного расстояния  $d$  и удовлетворительно экстраполируется к нулю при  $d \rightarrow 0$ , т. е. влиянием контактных сопротивлений также можно пренебречь.

Анализ результатов экспериментов позволяет утверждать, что наблюдаемые изменения электропроводности образцов в воздухе обусловлены их термоокислением. Рост  $R(\tau)$  образцов при их вакуумировании в начале окисления (рис. 3, кривая 2), по-видимому, обусловлен протеканием при высокой температуре вторичных реакций с участием продуктов окисления. Исходя из известных механизмов термоокисления полиолефинов [2–6] и полученных нами данных ИК-спектроскопии, можно предположить, что наблюдаемые изменения электропроводности полиэтилена связаны с накоплением и последующим распадом основного промежуточного продукта термоокисления полимера — гидроперекисей. Наличие диффузионных ограничений и постепенное расходование полимера в приповерхностном слое обуславливает экстремальную зависимость концентрации гидроперекисей от длительности старения образцов [2, 4, 5]. При достаточно глубоком окислении полимера концентрация гидроперекисей слабо зависит от кинетики поглощения кислорода и в основном определяется скоростью последующих превращений, активированных высокой температурой.

Подтверждением высказанного соображения является воспроизducимость минимума  $R(\tau)$  при повторном прогреве окисленного в воздухе при 200° образца ПЭНП после скальпирования тонкого слоя с его поверхности.

Наблюдаемые временные зависимости электропроводности полимеров при термоокислении могут быть обусловлены соответствующими изменениями концентрации или подвижности носителей тока, связанными с различными структурными превращениями макромолекул (деструкция, сшивание, образование стабильных летучих продуктов) при разложении гидроперекисей. Известно [7], что в начальной стадии термоокисления полиэтилена вязкость его расплава резко падает; это связано с преобладанием процессов деструкции над сшиванием. В дальнейшем более интенсивно протекает сшивание, и вязкость расплава возрастает. Можно предположить, что вследствие деструкции подвижность свободных носителей в полиэтилене увеличивается, тогда как сшивание приводит к обратному эффекту.

Всесоюзный научно-исследовательский,  
проектно-конструкторский  
и технологический институт  
кабельной промышленности

Поступила в редакцию  
2 VIII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Э. Финкель, В. Ф. Сучков, Ионизирующие излучения и кабельная техника, ВНИИЭМ, 1966, стр. 163.
2. В. С. Пудов, М. Б. Нейман, Термоокислительная деструкция изотактического полипропилена, Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. А. С. Кузьминского, «Химия», 1966.
3. М. Б. Нейман, Успехи химии, 33, 28, 1964.
4. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль, Успехи химии, 26, 416, 1957.
5. З. Манясеck, Д. Берек, М. Мичко, М. Лазар, Ю. Павлинец, Высокомолек. соед., 3, 1104, 1961.
6. Г. Я. Гордон, Стабилизация синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963.
7. Б. М. Kovarskaya, I. I. Levantovskaya, M. P. Yavrikova, M. B. Neiman, Пласт. массы, 1968, № 2, 67.