УДК 541.64:542.943

# ИНДУКЦИОННЫЙ ПЕРИОД ОКИСЛЕНИЯ НАПОЛНЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

*Н. И. Егоренков, В. Н. Цыганок*

Наполнители (металлы, окислы металлов) изменяют не только физико-механические, но и физико-химические свойства кристаллических полимеров [1—3]. Металлы и окислы металлов могут инициировать [1] и подавлять [2] кристаллизацию, ускорять или замедлять окисление [3] расплавов полимеров. Целью работы является изучение процесса окисления наполненного окисью свинца полиэтилена высокой плотности (ПЭ).

В экспериментах использовали нестабилизированный ПЭ П-4070 и окись свинца желтой модификации (ч.д.а., ГОСТ 9199-68). Композиции готовили механическим перемешиванием порошков полимера и наполнителя. Пленки толщиной 100 *мкм* прессовали при температуре 415° К, 60 сек. и окисляли на поверхности стекол из NaCl при температурах 400, 405 и 415° К. ИК-спектры записывали на приборе UR-20.

На рис. 1 представлены данные по накоплению карбонильных групп (1720 $см^{-1}$) при окислении ПЭ. Индукционный период окисления ненаполненного ПЭ при 400° К составляет $14{,}5 \cdot 10^3$ сек. Введение окиси свинца ускоряет окисление ПЭ, уменьшая индукционный период.

Ниже показано влияние окиси свинца на время, необходимое для достижения оптической плотности 0,01 полосы 1720 $см^{-1}$ в процессе окисления полиэтилена при 405° К.

| Содержание окиси свинца, об. % | 0 | 0,1 | 0,3 | 0,5 | 1,0 |
|---|---|---|---|---|---|
| Время $t \cdot 10^3$, сек. | 5,4 | 4,2 | 3,6 | 3,0 | 2,4 |

Например, при добавке 0,1 об. % наполнителя индукционный период при 400° К уменьшается до $12{,}5 \cdot 10^3$ сек. В процессе окисления наполненного ПЭ катализ сменяется ингибированием. Предельно достижимые значения оптической плотности карбонильных групп на стадии ингибирования тем ниже, чем выше процент наполнения. С увеличением содержания наполнителя увеличивается его время ингибирования. Затем происходит быстрое накопление карбонильных групп, аналогичное накоплению по истечении индукционного периода для ненаполненного ПЭ. Такие же явления наблюдаются для окисления наполненного ПЭ и при температуре 415° К (рис. 1, *б*), за тем исключением, что соответствующие процессы протекают быстрее.

Таким образом, для ПЭ, наполненного окисью свинца, наблюдаются два индукционных периода, разделенные стадией каталитического окисления, переходящего в ингибирование.

В процессе окисления наблюдается растворение частиц наполнителя, которое можно наблюдать в микроскоп или по изменению фона в ИК-спектрах (рис. 3). Для ненаполненного ПЭ фон при окислении увеличивается (кривая *1*), а для наполненного — уменьшается (кривые *2—4*), что обусловлено повышением прозрачности системы вследствие растворения частиц наполнителя (рис. 3). Одновременно в ИК-спектрах ПЭ появляется полоса поглощения 1540 $см^{-1}$ (рис. 2), характерная для солей карбоновых кислот, введенных в ПЭ [3], или комплексов свинца с карбонильными группами.

Полученные данные можно объяснить следующим образом. При окислении ПЭ, наполненного окисью свинца, протекают реакции с образованием металлсодержащих соединений, диффундирующих в объеме полимера. Появление свинецсодержащих соединений в ПЭ ускоряет окислительные процессы. Известно [3], что при небольших концентрациях соли карбоновых кислот свинца ускоряют окисление расплава ПЭ, а при боль-

ших концентрациях — ингибируют окислительный процесс. Вследствие накопления металлсодержащих соединений при каталитическом окислении скорость окисления постепенно замедляется. При большой концентрации свинецсодержащие соединения практически подавляют окисление, обусловливая появление второго индукционного периода.

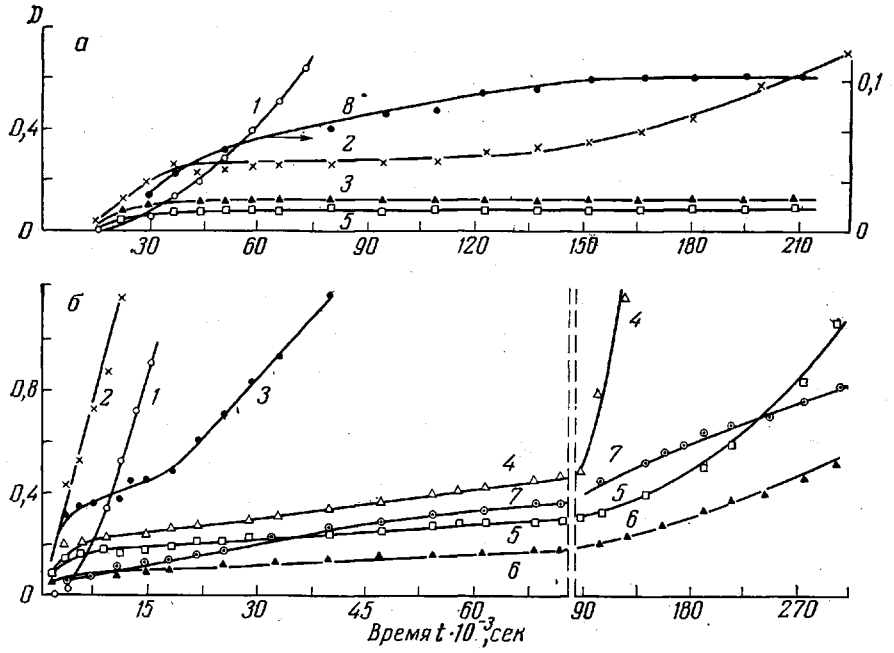


Рис. 1. Накопление карбонильных групп (1720 $см^{-1}$) (*1*—*6*) и металлсодержащих соединений (*7*, *8*) при окислении ненаполненного (*1*) и наполненного ПЭ (*2*—*8*) при 400 (*а*) и 415° К (*б*), содержащего окись свинца, об. %: 0,1 (*2*, *8*); 0,3 (*3*); 0,5 (*4*); 1,0 (*5*, *7*) и 3,0 (*6*)

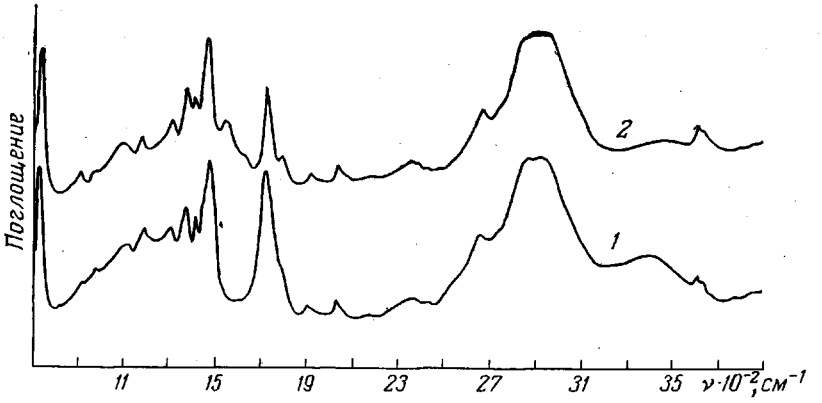


Рис. 2. ИК-спектры окисленного ненаполненного (*1*) и наполненного окисью свинца (*2*) ПЭ при $T_{окисл} = 415°$ К

В течение второго индукционного периода окисления продолжается растворение частиц наполнителя и наблюдается увеличение оптической плотности полосы поглощения 1540 $см^{-1}$ (металлсодержащие соединения) (рис. 1, 3). С увеличением температуры и уменьшением концентрации окиси свинца происходит медленное накопление карбонильных групп на стадии окисления, соответствующей второму индукционному периоду (рис. 1, *б*). По-видимому, окисление макромолекул происходит даже тогда,

когда накопление карбонильных групп по данным ИК-спектроскопии (рис. 1, *а*) не наблюдается. Последнее может быть связано с образованием металлсодержащих соединений и смещением полосы 1710--1720 $см^{-1}$ в область более низких волновых чисел (1540 $см^{-1}$).

После второго индукционного периода скорость при окислении наполненных пленок, а также скорость роста фона в ИК-спектрах (рис. 1, 2)

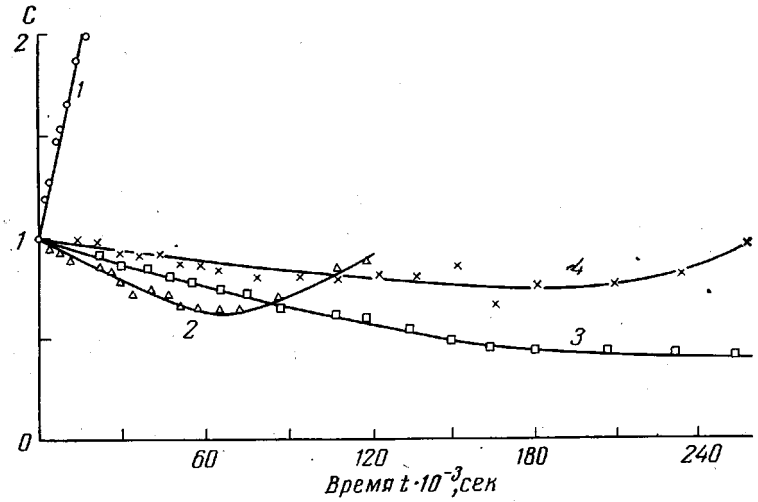


Рис. 3. Относительное изменение фона *с* в процессе окисления при 415 (*1—3*) и 400° К (*4*) ненаполненного (*1*) и наполненного ПЭ (*2—4*), содержащего окись свинца, об.%: 0,1 (*2*), 0,5 (*3*) и 1,0 (*4*)

уменьшается с увеличением содержания наполнителя. Это можно объяснить продолжающимся растворением частиц наполнителя. Для пленок с большим содержанием наполнителя уменьшение прозрачности, связанное с окислением, по-видимому, не в состоянии компенсировать увеличение прозрачности вследствие растворения частиц, и относительного увеличения фона не наблюдается (рис. 3, кривая *3*).

Институт механики
металлополимерных систем
АН БССР

Поступила в редакцию
5 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ю. С. Липатов*, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1968.
2. *Ю. М. Малинский*, Успехи химии, *39*, 1511, 1970.
3. *Н. И. Егоренков*, *Д. Г. Лин*, *В. А. Белый*, Докл. АН СССР, *207*, 397, 1972.