

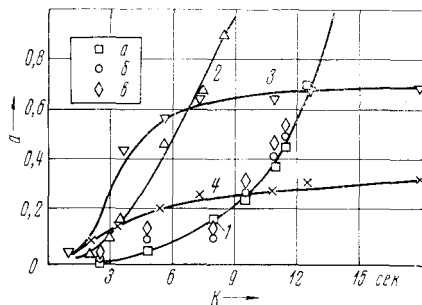
Н. И. ЕГОРЕНКОВ, Д. Г. ЛИН, академик АН БССР В. А. БЕЛЫЙ

ВЛИЯНИЕ КОНТАКТНЫХ РЕАКЦИЙ РАСПЛАВА ПОЛИЭТИЛЕНА С МЕТАЛЛОМ НА ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

Известно, что металлы и окислы металлов влияют на процесс жидкофазного окисления углеводородов, ускоряя или замедляя окислительные реакции, изменяя механизм и кинетику окислительных процессов (^{1, 2}). Катализ при гетерогенном окислении углеводородов обусловлен генерированием твердой поверхностью радикалов для цепного процесса, протекающего в объеме (³), а ингибирование — гибелью радикалов, образовавшихся в среде углеводорода, при встрече с твердой поверхностью (⁴). Металлы и окислы металлов оказывают также существенное влияние на окисление расплавов полимеров (⁵). В отличие от окисления углеводородов механизм контактного окисления полимерных расплавов практически не исследован. Ранее (^{6, 7}) было показано, что при контакте расплава полиэтилена со свинцом, цинком и серебром наблюдается растворение поверхности металлов. Следует ожидать, что появление металла в объеме расплава полимера может привести к изменению кинетики и механизма окислительных процессов.

В данной работе методом и.к. спектроскопии и дифференциально-термического анализа исследовано окисление полиэтилена в контакте со свинцом при температурах, выше температуры плавления полиэтилена. В экспериментах использовался пленочный (П-2070) и дисперсный (П-4070) нестабилизированный полиэтилен, а также свинец марки ч. в виде пластин, порошка и покрытий, полученных на поверхности предметных стекол термическим распылением свинца в вакууме. Полиэтиленовые пленки толщиной 80 м накатывали на поверхность подложек, нагретых до 423° К, а затем термообработывали при этой температуре. Для и.к. анализа использовались свободные пленки, снятые с подложек по методике (⁸). Контрольные пленки термообработывали на алюминии,

Рис. 1. Изменение оптической плотности полосы поглощения 1720 см⁻¹ (1, 2, 3) и 1540 см⁻¹ (4) при окислении полиэтилена на алюминии (1), а также на визуально прозрачных (2) и непрозрачных (3, 4) слоях свинца, полученных на стекле вакуумным термическим распылением (а — алюминий, б — стекло, в — ПТФЭ). Т. окисл. 523° К



политетрафторэтилене и предметных стеклах. Для д.т.а. приготавливали композиции из порошков свинца и полиэтилена. Термограммы снимали на дериватографе системы Ф. Паулик — И. Паулик — Л. Эрдей при скорости нагрева 2 град/мин.

На рис. 1 представлены данные по кинетике накопления карбонильных групп в полиэтиленовых пленках, термообработанных на предметных стеклах, алюминии и ПТФЭ (1), а также в пленках, термообработанных на предметных стеклах, предварительно покрытых тонким (визуально прозрачным) слоем свинца (2) и толстым (визуально непро-

зрачным) слоем свинца (3). Кинетические кривые накопления карбонильных групп в полиэтиленовых пленках, термообработанных на стекле, алюминии и ПТФЭ, практически совпадают и соответствуют по характеру кинетической кривой при окислении свободных полиэтиленовых пленок и блоков, что может свидетельствовать об относительной инертности этих подложек к объемному окислению полиэтилена в данных условиях. Для полиэтиленовых пленок, термообработанных на тонких слоях свинца, наблюдается катализ окисления, а для пленок, термообработанных на толстых слоях свинца, катализ сменяется в процессе окисления ингибированием. Ингибирование настолько существенно, что при длительной

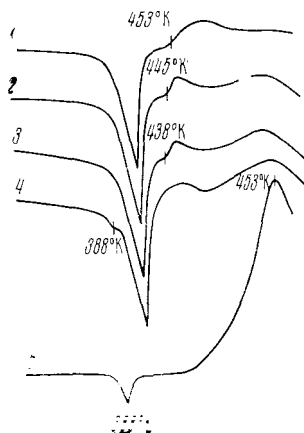


Рис. 2. Термограммы в координатах разность температур — температура полиэтилена (1), стеарата свинца (5) и полиэтилена, содержащего 5 об. % свинца (2), 15 об. % свинца (3) и 10 вес. % стеарата свинца (4)

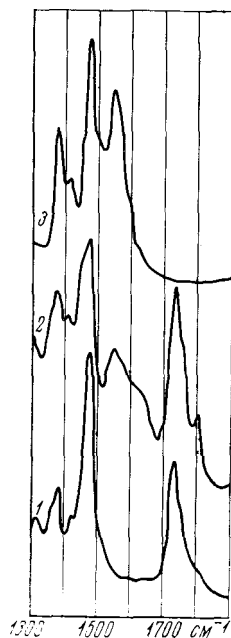


Рис. 3. И.-к. спектры полиэтиленовых пленок, окисленных на поверхности алюминия, стекла и ПТФЭ (1), свинца (2), а также спектр неокисленных пленок, содержащих стеарат свинца (3)

термообработке степень окисления, характеризуемая оптической плотностью полосы поглощения карбонильных групп (1720 см^{-1}), для полиэтилена в контакте со свинцом оказывается ниже, чем в контакте с алюминием, стеклом и ПТФЭ.

Таблица 1

Изменение оптической плотности полосы 1720 и 1540 см^{-1} при окислении полиэтилена на свинцовых пластинах, т. окисл. 523°K

Продолжительность окисления K, сек.	1,8	3,6	5,4	7,2	9,0	10,8	14,4	18,0	25,2	36,0
$D_{1720}, \text{ см}^{-1}$	0,01	0,17	0,51	0,66	0,73	0,73	0,75	0,74	0,72	0,73
$D_{1540}, \text{ см}^{-1}$	—	0,07	0,16	0,22	0,28	0,30	0,34	0,36	0,35	0,40

Характер кинетических кривых окисления полиэтиленовых пленок на свинцовых пластинах аналогичен характеру кинетических кривых окисления полиэтилена на толстых визуально непрозрачных слоях свинца, полученных термическим распылением (табл. 1). Данные по окислению

полиэтилена в контакте со свинцовыми пластинами, полученные методом и.-к. спектроскопии, согласуются с данными, полученными методом д.т.а. полиэтилена, наполненного порошком свинца (рис. 2, термограммы 1, 2, 3). Введение в полиэтилен порошкообразного свинца смещает начало экзотермического пика окисления на термограмме в область более низких температур (свидетельствует о катализе окисления) при одновременном уменьшении площади пика (свидетельствует об ингибировании окисления).

В процессе контактного окисления расплава полиэтилена происходит растворение свинца. Процесс растворения легко наблюдать по увеличению прозрачности системы полиэтилен — слой свинца — стекло по методике

(⁶) или по изменению электрических характеристик слоя свинца по методике (⁷). В и.-к. спектрах полиэтиленовых пленок, окисленных на свинце, в отличие от пленок, окисленных на алюминии, стекле и ПТФЭ, наблюдается появление и рост полосы поглощения в области, характерной для асимметрических колебаний ионизированной карбоксильной группы в солях металлов, например стеарате свинца (рис. 3). Кинетика накопления такого рода соединений в объеме расплава полиэтилена при контактном окислении примерно соответствует кинетике накопления карбонильных групп (рис. 1, 3, 4, табл. 1).

Если причиной отклонения кинетики окисления полиэтилена, контактирующего со свинцом, от кинетики окисления полиэтилена, контактирующего со стеклом, алюминием и ПТФЭ, служит накопление в объеме полиэтилена свинецсодержащих соединений, аналогичное явление должно наблюдаться при введении в полиэтилен модельных соединений, например стеарата свинца. Постепенное увеличение количества молекул стеарата свинца в полиэтилене в процессе термообработки можно получить, в частности, при использовании полиэтилена, наполненного порошкообразным стеаратом. В этом случае, вплоть до полного растворения частиц стеарата, концентрация его молекул в расплаве полиэтилена должна возрастать.

На рис. 4 представлены данные по влиянию различных концентраций порошкообразного стеарата свинца на окисление полиэтилена П-4070 на предметном стекле. Как и следовало ожидать, при малых концентрациях стеарат свинца ускоряет окисление полиэтилена. Для пленок, содержащих 5 и 10 вес.% стеарата, катализ в процессе термообработки сменяется ингибированием. Таким образом, наблюдается соответствие в характере влияния стеарата свинца и свинца при контактном окислении полиэтилена. Данные по термоокислению полиэтилена со стеаратом свинца, полученные методом и.-к. спектроскопии, согласуются с данными, полученными д.т.а. (рис. 2, 1, 3, 4). Как следует из термограмм, введение 10 вес.% стеарата свинца смещает начало экзотермического пика, соответствующего окислению полиэтилена, в область более низких температур при одновременном уменьшении площади пика (степени окисления).

Становится понятным, почему при окислении расплава полиэтилена на тонких слоях свинца, полученных на стекле вакуумным термическим распылением, не наблюдается переход от катализа к ингибированию: при определенной толщине слоя количество атомов свинца, содержащихся в нем, может оказаться недостаточным для образования концентрации

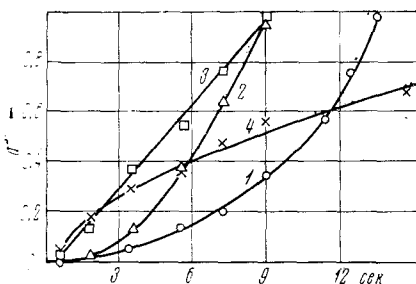


Рис. 4. Изменение оптической плотности полосы поглощения 1720 см^{-1} при окислении полиэтилена (1) и полиэтилена, наполненного стеаратом свинца, при 523° К (2, 3, 4 — соответственно 1; 5 и 10 вес.% стеарата свинца)

металлсодержащих соединений, при которой проявляется ингибирующий эффект.

На термограммах полиэтилена, наполненного свинцом, кроме экзотермического пика окисления, характерного для исходного полиэтилена, появляется второй экзотермический пик в области более высоких температур ($540^{\circ} - 565^{\circ} \text{K}$). Второй пик, по-видимому, связан с окислением свинецсодержащих солевых соединений, образовавшихся при реакциях расплава полиэтилена со свинцом, так как он характерен для термограмм полиэтилена, наполненного стеаратом свинца, и термограмм стеарата свинца (рис. 2, 4, 5). Свободные радикалы, возникающие при окислении свинецсодержащих солевых соединений, должны инициировать окислительные реакции в полиэтилене. Вследствие этого второй экзотермический пик на термограммах полиэтилена, наполненного свинцом или стеаратом свинца, может быть следствием одновременно протекающих окислительных реакций металлсодержащих соединений и полиэтилена.

Таким образом, на процесс окисления полимера, находящегося в контакте с металлом, существенное влияние оказывают металлсодержащие соединения (продукты контактных реакций), диффундирующие в полимер.

Полученные данные согласуются с экспериментальными данными по влиянию солей металлов переменной валентности на жидкофазное окисление углеводородов. Известно (^{9, 10}), что соли ряда металлов, включая стеараты, являются катализаторами при окислении углеводородов, в том числе парафиновых. Показано (^{11, 12}), что в больших концентрациях соли некоторых металлов подавляют окисление углеводородов. Ингибирующая способность солей при жидкофазном окислении углеводородов может немонотонно изменяться при увеличении концентрации соли. Так, при окислении *n*-декана увеличение концентрации стеарата меди выше 0,06 мол. % приводит к резкому увеличению индукционного периода (¹⁰).

Открытым остается, однако, вопрос, являются ли металлсодержащие соединения при контактном окислении расплавов полимеров непосредственной причиной катализа и ингибирования или эту роль выполняют соединения, которые могут образовываться при реакциях металлсодержащих соединений с продуктами окисления полимера, как это предполагается в случае жидкофазного окисления углеводородов со стеаратами металлов (^{13, 14}).

Институт механики металло-полимерных систем
Академии наук БССР
Гомель

Поступило
12 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. А. Блюмберг, Ю. Д. Нориков, Н. М. Эмануэль, ДАН, 151, № 5, 1127 (1963). ² Н. П. Евмененко, Я. Б. Гороховский, Ю. И. Пыленко, ДАН, 202, № 5, 1117 (1972). ³ I. Burger, C. Meyer, I. C. Ballaseanu, C. R., 252, 2235 (1961). ⁴ W. J. Klein, K. C. Kooyman, J. Catalysis, 4, 626 (1965). ⁵ М. М. Калинин, В. П. Карливан, Высокомолек. соед., 10А, № 10, 2335 (1968). ⁶ В. А. Белый, Н. И. Егоренков, Ю. М. Плескачевский, Высокомолек. соед., Б12, 643 (1970). ⁷ В. А. Белый, Н. И. Егоренков, Ю. М. Плескачевский, Докл. АН БССР, 14, № 8, 716 (1970). ⁸ Н. И. Егоренков, Д. Г. Лин, В. А. Белый, Докл. АН БССР, 15, № 8, 710 (1974). ⁹ Ph. George, A. Robertson, Trans. Farad. Soc., 42, 217 (1946). ¹⁰ Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, 29, 710 (1955). ¹¹ Д. Г. Кнорре, Л. Г. Чучукина, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, 33, 877 (1959). ¹² Л. Л. Ясина, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, № 11, 2635. ¹³ В. П. Виноградов, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 188, № 3, 616 (1969). ¹⁴ В. М. Гольдберг, Л. Н. Обухова, Нефтехимия, 2, № 4, 294 (1964).