

УДК 539.213+539.25

Вплив ультра-фіолетового опромінення на структуру та властивості модифікованих плівкових покриттів

Н.І. Доманцевич

Львівська комерційна академія, 79008, Україна, Львів, вул. Туган-Барановського, 10, кафедра хімії та фізики, тел 797-627, E-mail: academy@LAC.LVIV.UA

Показано, що введення інгібітора НДА (нітриту дициклогексаламіну) в полімерні плівки та наступне ультрафіолетове опромінення їх приводить до деструкції захисного покриття та зниження захисних властивостей через початкове збільшення кристалічної фази і подальше гальмування її росту.

Ключові слова: поліетилен, інгібітор, ультрафіолетове опромінення, деструкція.

Стаття поступила до редакції 14.04.2000; прийнята до друку 25.06.2000.

Постійний ріст нових потреб у тимчасових захисних покриттях продукції вимагає подальшого розвитку робіт як по пошуку нових, більш ефективних методів захисту продукції, так і більш детального і поглибленого вивчення природи явищ руйнування самих захисних матеріалів та процесів штучного покращення властивостей поверхневих захисних шарів. При вирішенні завдань надання певних властивостей матеріалу використовують два фактори, які регулюють процес обробки (або застосовують їх поєднання): зміна хімічного складу матеріалу покриття і надання їм певної структури.

Зміну хімічного складу захисних покриттів проводять шляхом введення в їх склад компонентів – пластифікаторів, активаторів, інгібіторів корозії як захисних покриттів, так і продукції тощо. Деколи структування, ініційоване додатковими компонентами, може привести до небажаних наслідків – пористості покриття і його руйнування.

Другий фактор використовується, в основному, шляхом проведення обробки

(механічної, іонізаційної, термічної), яку часто суміщають з процесом введення додаткового компоненту.

Використання полімерних плівкових покриттів як тимчасових захисних вимагає виконання нових, набагато більш ускладнених з попередніми роками, завдань по захисту продукції, які визначаються вимогами:

підвищення якості захисту при дії високих температур і хімічних агресивних середовищ;

забезпечення складних поєднань захисних властивостей, які суміщають в одному (деколи багатшаровому) покритті, здатному протидіяти несприятливим фізико-механічним і електрофізичним характеристикам: пластичністю, низькою тепло- і електропровідністю, твердістю тощо.

Для вирішення поставлених проблем проведено комплекс структурних досліджень полімерного плівкового матеріалу – поліетилену (структурна формула: $-CH_2-CH_2-$) модифікованого

летючим інгібітором атмосферної корозії – нітритом дициклогексиламіном (хімічна формула: $(C_6H_{11})_2NH \cdot HNO_2$; позначення – НДА).

Рентгеноструктурним, спектральним дослідженням та вивченню морфології поверхневих шарів підлягали зразки поліетиленових покриттів з вмістом інгібіторів до 1 ваг.% [1,2]. Відомо, що невеликі концентрації додатків створюють значний вплив на зміну структури, яка може мати місце в результаті зшивання макромолекул або при утворенні міжмолекулярних зв'язків. Дослідження стійкості протикорозійних плівок дії УФ опромінення здійснювалось на апараті штучної погоди з лампою ПРК-2, з підтримкою температури поверхні зразків на рівні 303 К та середньої вологості 55%.

Електронно-мікроскопічні дослідження проводились на електронному мікроскопі Tesla-250. Зразки підлягали попередньому іонне травлення на приладі ВУП-4, після чого під кутом 10° проводився підпил хрому та під кутом 90° вугіль. Отриману вугільну репліку, яка зберігала структуру матеріалу, відривали за допомогою желатини.

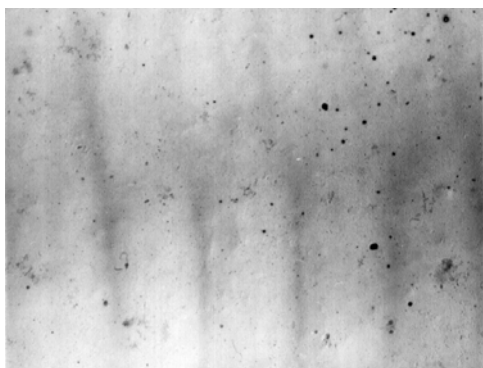


Рис.1. Структура поверхні вихідного зразка – полімерної плівки без вмісту інгібітора ($\times 10700$).

В результаті електронно-мікроскопічних досліджень встановлено, що введення інгібітора приводить до значних змін в структурі полімерних плівок. Вихідний зразок (без вмісту інгібітора) характеризується рівномірною поверхнею з незначною кількістю без помітних структурних утворень (рис.1). Окремі поверхневі утворення мали лінійний розмір $\ell = 5-9 \cdot 10^{-9}$ м. Зважаючи на проведені

рентгеноструктурні дослідження, які виявили значну аморфність вихідних зразків, можна припустити, що дані утворення є зародженнями кристалічної фази (рис.2). Додавання інгібітора НДА

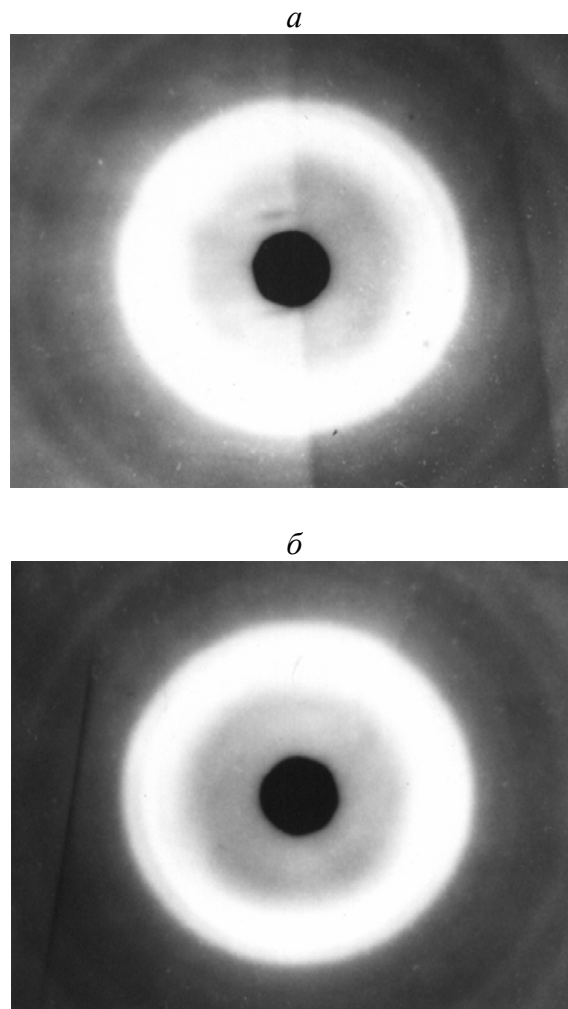


Рис.2. Дифракція ретгенівських променів вихідного зразка.

приводить до зміни структури поверхні плівки – у зразків виявляється дрібнофібрилярні поверхневі утворення (лінійні розміри $\ell = 2-3 \cdot 10^{-8}$ м) та надмолекулярні утворення з структурою, подібною до кристалічної ($\ell = 3-5 \cdot 10^{-8}$ м) (рис.3). Структурні зміни полімерних плівок з інгібітором НДА значно менші, чим з аналогічним летючим інгібітором того ж класу – метанітробензоатом гексаметилендіаміном (хімічна формула: $CH_2(CH_2)_5NH \cdot HOOC C_6H_4NO_2$; позначення – Г-2), додаток якого приводить до значно більших кристалічних структурних утворень



Рис.3. Морфологічні особливості поліетиленової плівки з додатком інгібітора – 1 ваг.% НДА (x 10700).

у вигляді сферолітів [2]. Відомо[3], що інгібітори класу амінів, введені в полімерну матрицю також використовуються як ініціатори надмолекулярних утворень, які, в залежності від властивостей додатку і його кількості, можуть приводити до виникнення структурних утворень різної форми. Такі процеси можна виявити по утворенню в полімерній матриці значної кількості окремих монокристалів, так і великих структурно-об'ємних утворень - фібрил, пелюсток, сферолітів.

Наповнювач (Al) – не видозмінював структуру, хоча у плівці виявлено окремі великі включення, а на самій полімерній матриці проявляється рельєфна сітка новоутворених надмолекулярних структур (рис.4). Вплив невеликої кількості



Рис.4. Структура поверхні інгібованої НДА полімерної плівки з алюмінієвим наповнювачем (x 7300).

наповнювача можна розглядати як дію

структуроутворювача, що добре узгоджується з [4,5]. Протикорозійні полімерні плівки з невеликим вмістом наповнювача відрізняються прозорістю завдяки дрібносферолітній структурі.

Особливо замітні структурні зміни виявлені при УФ-опроміненні, яке сприяє розростанню кристалічних структур. УФ опромінення на протязі 100 год. приводить до виникнення полосатих структур, які характерна для еластомірів. Вони складаються з великих асиметричних утворень, довжина ($\ell = 5-9 \cdot 10^{-8}$ м) яких 4-5 раз менша за ширину (рис.5,а). Перехід фібрилярної до полосатої структури був зафіксований для полімерних плівок, яких піддали нагріванню [1]. Крім цього, в структурі були виявлені досить великі ($\ell = 3-5 \cdot 10^{-8}$ м) утворення, які, згідно рентгеноструктурних досліджень, можна охарактеризувати як первинні прояви впорядкованості структури та зародження кристалічної фази. Продовження опромінення до 300 год. сильно видозмінює морфологію поверхні – на матриці масово виявляються дрібнокристалічні утворення, які не розростаються, не коагулюють, а існують окремими групами (рис.5,б). Опромінення ультрафіолетом на протязі 500 год. не змінює загальної картини проходження процесу кристалізації, який рівномірно розвивається у всіх напрямках, хоча самі кристалічні форми вже не характеризуються округлістю та сферичністю (рис.5,в). В таких плівках починають проявлятися перші ознаки процесу деструкції, а на межі аморфно-кристалічна фаза проявляються розриви.

Слід зауважити, що у випадку полімерних плівок з інгібіторами, кристалічні утворення є значно менших розмірів, чим у плівках без вмісту інгібіторів, а у випадку додатку інгібітора НДА меншими, чим у випадку інгібітора Г-2 [2]. Отримання такого результату - зародження кристалічної фази з наступним гальмуванням її росту - можливе у трьох випадках [6,7]:

утворенні у матриці нових, розгалужених, відмінних від поліетилену структур (сополімеризація з інгібітором);

внутрішньомолекулярній передачі ланцюгу з утворенням коротких розгалужень, які перешкоджають розростанню кристалічних структур; значному збільшенні в полімерній матриці реакцій деструкція-сшивання.

фотооокислення, проте зростає кількість мікро- і макродефектів, що зв'язуються з несумісністю різних фазових утворень. Дефектність інгібованої полімерної матриці особливо збільшується при УФ-опроміненні і рості кристалічної фази, що приводить до

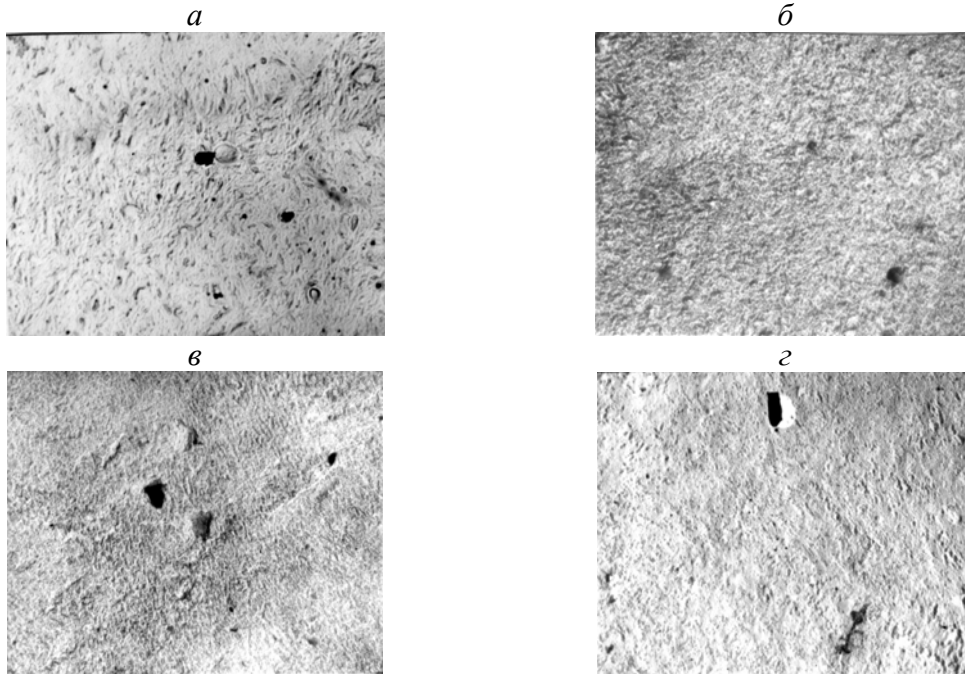


Рис.5. Структура поверхні інгібованих НДА полімерних плівок, яких піддали УФ-опроміненню (x 10700): а) 100 год.; б) 300 год.; в) 500 год.; г) 700 год.

Ці результати збігаються з раніш проведеними дослідженнями де було виявлено, що початкове УФ-опромінення знижує величину міцності при розтягу на 26% “чистих” полімерних плівок, де, згідно спектральних досліджень спостерігається значне фотооокислення (про що свідчить ріст інтенсивності полоси поглинання 1720 см^{-1}) [8]. У модифікованих інгібітором плівках спостерігається сповільнення фотооокислювальної деструкції, хоча зростає кількість етильних і бутильних груп з відповідним зростанням оптичної густини полос поглинання 770 см^{-1} і 895 см^{-1} , що вказує на збільшення кількості коротколанцюгових відгалужень. В таких плівках зменшується руйнування матриці за рахунок

паро- і вологопроникності плівок.

Опромінення на протязі 700 год. приводить до активної деструкції структури та активізації процесів руйнування матриці (рис.5,г).

Таким чином, введення в матрицю інгібітора НДА та наступне УФ-опромінення плівки проявляється в двох характерних процесах структуроутворення – збільшенні кількості кристалічної фази на початковому етапі, наступному гальмуванні її росту, деструкції захисного покриття та зниження захисних властивостей. Вплив цих процесів, їх взаємодію та визначальну дію в певних умовах експлуатації захисних покриттів слід враховувати при виборі умов зберігання продукції.

- [1] Гуль В.Е. *Структура и прочность полимеров*, М.: Химия, (1971).
- [2] Доманцевич Н., Полікарпов І., Яцишин Б. Дослідження експлуатаційних властивостей нових плівкових покриттів. // *Вісник ЛКА*, **2(2)**, сс.21-27 (1998).
- [3] Рэнби Б., Рабек Я. *Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров*, М.: Мир, (1978).

- [4] Домацевич Н.И., Золотовицкий Я.М., Копыл О.Н., Речиц Г.В. Влияние ингибиторов коррозии на паро- и кислородопроницаемость плёнки ПЭВД. // *Пласт. массы*, №10, сс.32 – 33 (1987).
- [5] Мэнсон Дж., Сперлинг Л. *Полимерные смеси и композиты*, М.: Химия, (1979).
- [6] А.В. Поляков, Ф.Н. Дунтов, А.Э. Софиев и др. *Полиэтилен высокого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза*, Л.: Химия, (1988).
- [7] Сирота А.Г. *Модификация структуры и свойств полиолефинов*, Л.: Химия, (1984).
- [8] Домацевич Н.И., Золотовицкий Я.М., Голубова Л.С., Заборская Л.В. О влиянии ингибиторов коррозии на термо- и фотоокислительную деструкцию полиэтилена // *Защита металлов*, 23(4), сс.716 –718 (1987).

Influencing of ultra-violet lighting on frame and properties of modified film covers

N.I. Domanzevych

Lviv Comercial Academy, department of the chemistry and physics, 79008, Ukraine, Tugan-Baranovscy str., 10

It is shown, the lead in polymere films a NDA-ingibitor and ultraviolet irradiation following is reduce to the destruction of protective roofing and decrease of protective properties, through increase crystal mode and slow down of its growth next.