

УДК 678.742.23

Н.І. Доманцевич
**Структура і властивості полімерних інгібіторованих
плівкових покриттів**

*Львівська комерційна академія, 79008, Україна, Львів, вул. Туган-Барановського, 10,
кафедра хімії та фізики, тел 797-627, E-mail: standar@lac.lviv.ua*

Проведено термометричні та термогравіметричні дослідження плівок полімерних матеріалів, у склад яких введено антикорозійні інгібітори. Показано, що модифікація поліолефінів інгібіторами приводить до структурних змін (росту розгалуженості та кристалічної фази, утворення дрібнокристалічних угруповань), що підтверджувалось спектральними дослідженнями.

Ключові слова: Полімерні матеріали, поліолефіни, інгібітори корозії металів.

Стаття поступила до редакції 27.11.2000; прийнята до друку 3.12.2000

I. Вступ

Вирішення проблеми забезпечення зростаючих потреб у тимчасових захисних покриттях продукції вимагає подальшого розвитку робіт по пошуку нових ефективних методів захисту продукції, які часто пов'язані з модифікацією існуючих матеріалів. Використання таких матеріалів як базової основи дає можливість змінити першопочаткові властивості, використовуючи переваги вихідного матеріалу. Отримати заплановані властивості матеріалу можна шляхом зміни хімічного складу матеріалу покриття і надання їм певної структури.

Зміну хімічного складу захисних покриттів проводять шляхом введення в матеріал основи модифікуючих компонентів – пластифікаторів, активаторів, інгібіторів корозії.

Надання певної структури матеріалу проводиться, в основному, шляхом відповідної обробки (механічної, іонізаційної, термічної), яку часто суміщають з процесом введення

додаткового компоненту.

Метою проведення досліджень по диференціальному термічному аналізу (ДТА) та термогравіметрії (ТГ) зразків, а також електронно-мікроскопічних та оптичних досліджень (інфрачервоних спектрів поглинання), було встановлення сумісності модифікаторів з поліетиленом і визначення змін фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей модифікованих інгібіторами корозії поліетиленових матеріалів.

II. Методика отримання зразків та проведення їх досліджень

В якості сировини для виробництва інгібіторованих полімерних плівок були вибрані наступні матеріали:

- ✓ поліетилен низької густини (ГОСТ 16337-70, марки 10802-020) (структурна формула: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) в якості полімерної основи;
- ✓ нітрит дициклогексиламіна $((\text{C}_6\text{H}_{11})\text{NH}\cdot\text{HNO}_2$, скорочено НДА, ТУ 6-02-684-72);

- ✓ метанітробензоат гексаметилендіаміну (хімічна формула: $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NHNOOC}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$; позначення – Г-2);
- ✓ циклогексиламоній вуглекислий (($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$)₂ · H_2CO_3 позначення – КЦА);
- ✓ дибутилфталат (позначення – ДБФ).

Вибір поліетилену низької густини в якості полімера-основи обумовлений наступними факторами: доступністю і, відповідно, низькою ціною; широким температурним інтервалом переробки; відносно високими фізико-механічними та хімічними показниками, в тому числі міцністими, та захисними властивостями; абсолютною корозійною інертністю по відношенню до багатьох металів.

В якості модифікуючого додатку легких інгібіторів атмосферної корозії металів НДА, Г-2, КЦА, обумовлений рядом наступних факторів: доступністю сировини, високими захисними показниками по відношенню до багатьох металів (як чорних, так і кольорових), достатньо високими температурами їх плавлення і розпаду, що дозволяє проводити їх сумісну переробку в композиції з поліетиленом низької густини.

Диференціальний термічний і термогравіметричний аналіз проводили на дериватографі ОД-102 угорського підприємства “Спектротомаш”. По дериватограмах оцінювали температуру плавлення і відносну степінь кристалічності полімерних плівок. По даних термогравіметричного аналізу визначали втрату маси досліджуваного зразка.

Спектрометричні дослідження проводили на спектрофотометрі СФ-46.

III. Результати

Вплив інгібіторів на структуротворення полімерної основи виявляється в підвищенні температури плавлення - спостерігається зсув зміщення ендотермічного піку в сторону вищих температур (рис.1).

Приведені дериватограми протикорозійних модифікованих плівок показують, що вміст інгібіторів НДА, КЦА, Г-2 підвищує стійкість полімерної основи до термоокислювальної деструкції. Це

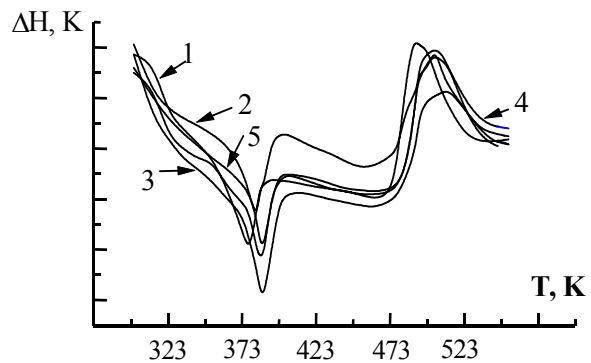


Рис.1. Дані ДТА полімерних плівок на основі поліетилену: 1 – вихідний поліетиленовий зразок; 2 - поліетиленова плівка з додатком 1 ваг.% КЦА; 3 - поліетиленова плівка з додатком 1 ваг.% НДА; 4 - поліетиленова плівка з додатком 0,5 ваг.% НДА; 5 - поліетиленова плівка з додатком 1 ваг.% Г-2 та 0,2 % ДБФ.

підтверджує зміщення екзотермічного піку, що пов'язується з розкладанням полімерної плівки, в область високих температур. Для полімерної плівки термічний розклад настає в області 498 К, тоді коли наявність інгібіторів (0,5-2,0 ваг.%) зміщує його на 10-20 К в сторону вищих температур. Підвищення процентного вмісту інгібіторів корозії спричинило позитивний ефект на зміну стійкості до термоокислювальної деструкції.

Незначне збільшення температури плавлення ($T_{пл.}$) в зразках з інгібітором НДА зв'язано, можливо, з особливостями структуроутворення при термообробці в присутності інгібітора корозії. Зразок поліетиленової плівки з інгібітором Г-2 та пластифікатором ДБФ характеризується більш складними структурними змінами.

У всіх поліетиленових інгібіторованих плівках спостерігається згідно з результатами термогравіметричного аналізу зменшення втрат ваги при температурах 523 К та 543 К, що, можливо, виявляється як комплексна дія структуроутворення та гальмування процесів окислення в присутності інгібіторів (табл.1).

IV. Обговорення результатів

Відомо, що при введенні інгібіторів корозії

Таблиця 1.

Дані термогравіметричного аналізу інгібіторованих поліетиленових плівок.

№ п/п	Склад плівки	Температура плавлення $T_{пл.}$, К	Температура максимального окислення T , К	Втрати в мг (%) при температурі	
				523 К	543 К
1	ПЕ	378	498	2,5 (2,1)	3,0 (2,5)
2	ПЕ + 1% КЦА	388	503	2,0 (1,7)	2,7 (2,25)
3	ПЕ + 1% НДА	388	511	1,0 (1,0)	1,5 (1,5)
4	ПЕ + 0,5% НДА	385	503	1,0 (1,0)	2,0 (2,0)
5	ПЕ + 1% Г-2 +0,2 ДБФ	388	503	0,7 (0,7)	1,5 (1,5)

(стабілізаторів і антиоксидантів) в склад полімерних плівок, для підвищення сумісності доданка і матриці слід враховувати [1]:

1. наявність в молекулі інгібітора аліфатичних або ароматичних заміщувачів. При цьому, у випадку використання аліфатичних заміщувачів слід зважати на довжину ланцюга, розгалуженість і рівномірність розподілу в молекулі;
2. здатність молекул стабілізатора до утворенню міжмолекулярних водневих зв'язків;
3. дипольний момент інгібітора.

Відомо [2], що невеликі концентрації додатків створюють значний вплив на зміцнення структури, що може мати місце в результаті зшивання макромолекул або при утворенні міжмолекулярних зв'язків. 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 зафіксувати по утворенню в полімерній матриці значної кількості окремих монокристалів, так і великих

структурно-об'ємних угруповань - фібрил, пелюсток, сферолітів, що особливо чітко виявляється при ультрафіолетовому опроміненні інгібіторованих плівок та процесах їх старіння [3].

Отримання такого результату - зародження кристалічної фази з наступним гальмуванням її росту - можливе у трьох випадках [1,4]:

1. утворенні нових, розгалужених, відмінних від поліетилену структур (сополімеризація з інгібітором);
2. внутрішньомолекулярній передачі ланцюгу з утворенням коротких розгалужень, які перешкоджають розростанню кристалічних структур;
3. значному збільшенні в полімерній матриці реакцій деструкція - зшивання.

Два перших випадки можуть проявляти себе при утворенні плівкового покриття з екструдеру (умови: температура, швидкість протягування тощо), коли існує можливість активної взаємодії етилену з інгібітором. Останній випадок може себе проявляти при активній дії зовнішніх факторів (агресивне середовище, температура, УФ) на захисне покриття.

Інгібітор, при сприятливих обставинах (низька температура зон екструдерної

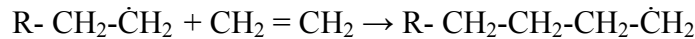
головки) може вступати з поліетиленом у взаємодію, що не приводить до утворення розгалужених об'ємних структур [5]. Аналогічний результат слід очікувати при малих концентраціях інгібітора.

По даних ДТА і ТГ було встановлено, що характер неоднорідностей інгібованого матеріалу визначався перш за все невеликою кількістю додатків (рис.1):

1. спостерігався зсув ендотермічного піку в область вищих температур, що свідчить про підвищення стабільності матеріалу до процесів термоокислення, а також про збільшення дрібнодисперсності структури (крім додатку інгібітора КЦА);
2. роздільна кристалізація компонент не

спостерігається, що можливо зв'язане з характерною взаємодією матриці і інгібітора.

Дані результати підтверджуються структурними дослідженнями та дослідженням ІК-спектрів поглинання, де виявлено збільшення кількості метильних груп (рис.2). Визначення зростання $-CH_3$ -груп шляхом вимірювання оптичних густин метильної полоси 1378 см^{-1} (з компенсацією по полосі 1304 см^{-1}) в спектрах плівок поліетилену – вихідного зразка і поліетилену з вмістом інгібітора показало зростання метильних груп у два рази – з 15 на 100 атомів до 36. Це вказує [6], що крім звичайного радикального процесу росту молекул етилену



має місце зініційована інгібітором корозії (відрив атома водню від метилової групи) внутрішньомолекулярна передача ланцюгу,

що чергується з приєднанням мономеру $CH_2 = CH_2$ з утворенням коротколанцюгових етильних розгалужень

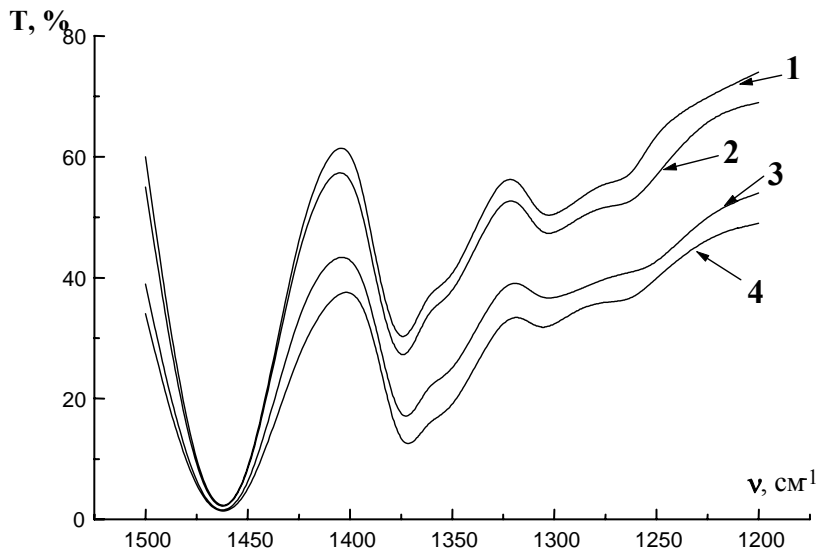
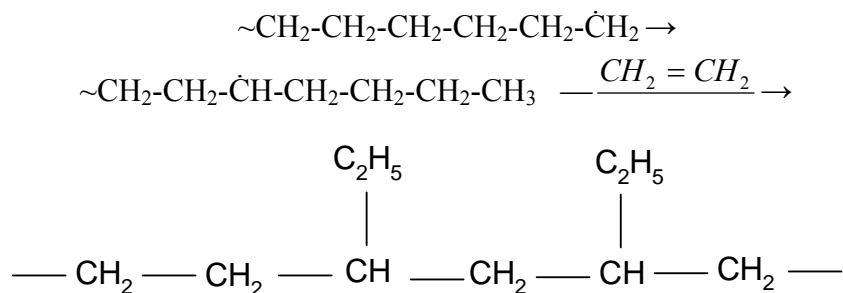


Рис.2. ІК-спектри поглинання поліетиленових інгібіторованих плівок: 1 – вихідний поліетиленовий зразок; 2 - поліетиленова плівка з додатком 1 ваг.% КЦА; 3 - поліетиленова плівка з додатком 0,5 ваг.% НДА; 4 - поліетиленова плівка з додатком 2 ваг.% НДА.



Проведені дослідження пояснюють причини утворення в інгібіторованих плівках структур, відмінних від вихідних, неінгібіторованих зразків: в аморфних поліетиленових плівках спостерігається більша кількість центрів кристалізації, а при проведенні самої кристалізації таких плівок утворюються більш дрібнокристалічні структури з характерним об'ємним ростом [2]. Присутність в полімерній матриці великої кількості розгалужень не сприяє утворенню великих орієнтованих структур, а при використанні таких плівок для пакування слід враховувати умови

зберігання, які можуть посилити шкідливі структуроутворення в полімерній матриці, спричинені застосуванням інгібіторів.

Таким чином, дані дослідження підтверджують результати раніш проведених структурних і електрофізичних досліджень, в яких вказано, що включення інгібіторів ініціює початкову деструкцію аморфної матриці, а при кристалізації – сприяє росту дрібнозернистих об'ємних утворень, що в кінцевому приводить до пониження ресурсу роботи захисного покриття.

- [1] А.Г. Сирота. *Модификация структуры и свойств полиолефинов*. Л.: Химия, (1984).
- [2] В.Е. Гуль *Структура и прочность полимеров*. М.:Химия, (1971).
- [3] Н.І. Доманцевич. Вплив УФ-опромінення на структуру і характеристики модифікованих полімерних плівок. // *Фізика і хімія твердого тіла*, 1(2), сс. 273 –277 (2000).
- [4] А.В. Поляков, Ф.Н. Дунтов, А.Э. Софиев и др. *Полиэтилен высокого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза*. Л.: Химия, (1988).
- [5] Б. Рэнби, Я. Рабек. *Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров*. М.: Мир, (1978).
- [6] Н. Грасси, Дж. Скотт. *Деструкция и стабилизация полимеров*. М.: Мир, (1988).

N.I. Domantsevych

Structure and properties of polymeric inhibited film coats

Lviv Commercial Academy, 79008, Ukraine, Lviv., Tugan-Baranovsky Str., 10,
Chem and Phys. Depart., tel.: 797-627, E-mail: standar@lac.lviv.ua

The thermometric and thermogravimetric researches of polymeric materials films, the corrosion-preventive retarders are injected into a composition which one are shown. Is exhibited, that the modification of polyolefins by retarders gives in structural changes (propagation of branching and crystalline phase, the formation of small-particles formations), that affirmed by spectral examinations.