

О.І. Аксіменьтєва, Н.І. Доманцевич*

Проникливість полімерних модифікованих матеріалів

*Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра фізичної та колоїдної хімії
вул. Кирила і Мефодія, 10, Львів-5, 79005, Україна,*

**Львівська комерційна академія, кафедра експертизи товарів та послуг,
вул. Туган-Барановського, 10, Львів, 79008, Україна,
e-mail: standar@lac.lviv.ua.*

Досліджено зміну дифузійних характеристик полімерних модифікованих матеріалів для антикорозійного захисту металевих поверхонь. Визначено вплив інгібіторів та пластифікаторів на проходження та зміну бар'єрних властивостей матеріалів під час довготривалого старіння.

Ключові слова: полімерні матеріали, інгібітори, пластифікатори, паропроникливість.

Стаття постуила до редакції 19.12.2005; прийнята до друку 30.05.2005

I. Вступ

Забезпечення захисту металевих виробів від корозії модифікованими полімерними плівками, визначається як вихідними властивостями полімерної матриці і характеристиками додатків, так і умовами та часом експлуатації пакувального матеріалу.

Формування експлуатаційних властивостей полімерних плівок відбувається, в основному, під час процесу їх отримання [1,2]. Одним із основних методів отримання полімерних плівок є екструзія розплаву, при якій полімер видавлюють через кільцеву головку з наступним роздувом. Цей метод переважно застосовують для отримання одношарових поліетиленових, поліпропіленових, поліетилентерфталатних плівок. Одночасно спостерігається тенденція до коригування властивостей матеріалу, шляхом суміщення або поєднання різних вихідних об'єктів, що досягається, наприклад, при збільшенні кількості шарів плівок.

При герметичному пакуванні металопродукції в полімерні матеріали у з'ємні або нез'ємні покриття, створюється зона, яка визначає умови проходження корозійних процесів. Ефективність її функціонування в значній мірі залежить від проходження дифузійних процесів в матеріалі.

Відомо, що проникнення водяної пари через плівку є багатоетапним процесом [1,3]. Початковим етапом цього процесу є змочування поверхні. Проникнення вологи через плівку викликається явищами дифузії, осмосу, електроосмосу. Відповідно сучасним уявленням про молекулярний механізм дифузійних процесів переміщення низькомолекулярних частинок відбувається через тимчасові

пори або дірки, які постійно мігрують, рекомбінують та зтягуються, що пов'язано зі структурними особливостями (гнучкості ланцюга) полімерів та тепловими флуктуаціями, що в ньому проходять. Кінцевим етапом процесу проникнення вологи є систематичне надходження вологи через пори та тріщини деформуваного полімерного матеріалу.

У цьому складному механізмі проникнення вологи через плівку можна виділити явища, які пов'язані з природою полімерної матриці – адсорбційне зв'язування молекул води молекулами полімеру і дифузійне проникнення розчинника у внутрішню структуру тіла, що набухає. Швидкість протікання цих явищ та процесів залежить від фізико-хімічних властивостей речовин, що контактують, а також від зовнішніх умов – температури, тиску і може змінюватись на 5-6 порядків.

Для полімерних покриттів, призначених для захисту металу від атмосферної корозії, важливою характеристикою є паропроникливість. Особливість паропроникливості у полімерних плівках порівняно з іншими парами та газами виявляється у полярності молекул води та їх здатності до утворення асоціатів. Час непроникливості молекул водяної пари для поліетиленової плівки товщиною 50-200 мкм не перевищує 10 год., а час нестационарної дифузії декілька діб, що далеко не співставно із термінами служби антикорозійних покриттів. В режимі стаціонарної дифузії кількість вологи, що проходить через полімер, є лінійною функцією часу.

Модифікація полімерних матеріалів інгібіторами газової корозії металів призводить до змін структури та фізико-хімічних властивостей, в тому числі і в

особливостях переносу води та газів через них. У зв'язку з цим виникла необхідність вивчення залежності характеристик явищ переносу у покриттях від типу і концентрації доданків, а також змін у волого-, паропроникливості через полімерний плівковий матеріал в процесі його старіння.

II. Експериментальна частина

Об'єктом для досліджень було вибрано в якості полімерної основи поліетилен низької густини (ГОСТ 16337-70, марки 10802-020) (структурна формула: $-CH_2-CH_2-$; скорочене позначення – ПЕНГ), як інгібітор використовували:

циклогексиламінбензоат $((C_6H_{11})NH_3^+ \cdot (C_6H_5CO_2^-))$ скорочено ЦГАБ;

дициклогексиламін бензоат $((C_6H_{11})_2NH_2^+ \cdot (C_6H_5CO_2^-))$ скорочено ДЦГАБ;

нітрит дициклогексиламіна $((C_6H_{11})NH \cdot HNO_2)$ скорочено НДА.

Використання в якості модифікуючих додатків легких інгібіторів атмосферної корозії металів ЦГАБ, ДЦГАБ, НДА було обумовлено їх високими захисними показниками по відношенню до багатьох металів (як чорних, так і кольорових), достатньо високими температурами їх плавлення і розпаду, що дозволяло проводити сумісну переробку в композиції з поліетиленом низької густини. Кількість інгібітора, який вводили в полімер змінювали від 0,5 до 2 ваг. %. При цьому мінімальну кількість інгібітора, що вводили в полімер, вибирали розрахунково-експериментальним шляхом, виходячи з умов утворення мінімальної допустимої концентрації легких парів в замкненому об'ємі з металопродукцією, при врахуванні пролонгованості дії та міграції компонент з полімерної матриці. Максимальна кількість інгібітора корозії, який вводили в полімер, була вибрана експериментальним шляхом, виходячи з умов отримання плівки та інтенсивності процесу переходу інгібітора в газоподібний стан [4,5]. Збільшення вмісту інгібітора ЦГАБ у вихідній композиції більше 0,5 ваг. %, інгібітора ДЦГАБ – більше 1 ваг. % та інгібітора НДА – більше 2 ваг. % призводило до появи в модифікованому покритті видимих дефектів у вигляді газових включень, що сприяло зниженню дифузійних і міцнісних показників покриття. В якості пластифікатора використовували дибутилфталат (ДБФ).

Багатошарові покриття виготовляли екструзією модифікованого поліетилену (внутрішній шар) сумісно з полістиролом (ПС) або поліетилентерефталатом (ПЕТФ) (зовнішній шар). При необхідності спеціальних досліджень такі покриття виготовляли склеюванням шарів.

Зразки плівок виготовлювали на лабораторному екструдері моделі 4П 35x18 та на промисловому рукавно-плівково-агрегаті типу ЛРП. Інгібітори вводили в полімерну матрицю на стадії роздування в зоні виходу плівкового рукава з формуючої голівки.

Додаткове введення пластифікатора до складу полімерної композиції знижувало температуру переробки і полегшувало суміщення інгібіторів з полімерною матрицею. Паропроникливість полімерних плівок визначали гравіметрично. Для цього металеві стаканчики з дистильованою водою щільно закривали зразками плівок та розміщували в ексикаторі, заповненому зневодненим силікагелем з розрахунку 80 г силікагелю на кожний стакан. Ексикатор встановлювали в повітряний термостат і витримували на протязі 25-30 діб, проводячи зважування стаканчиків через кожних п'ять діб. Аналогічно визначали паропроникливість багатошарових покриттів.

III. Результати

Дослідженнями проникливості полімерних модифікованих плівок встановлено, що введення до складу плівки модифікуючих компонентів дозволяє знизити величини показників паропроникливості на 10-15% порівняно з плівками без вмісту інгібітора. Початкова паропроникність інгібованих покриттів в 1,3-1,6 рази менша від неінгібованих. Час переходу до стаціонарної дифузії для всіх одношарових інгібованих та неінгібованих плівок практично однаковий і складає біля 30 днів (рис. 1).

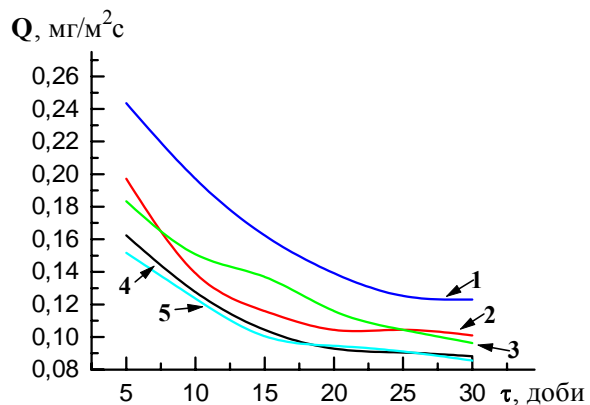


Рис. 1. Початкова паропроникливість модифікованих полімерних матеріалів:

1 – ПЕНГ; 2 – ПЕНГ+ 0,5% ваг. ДЦГАБ + 1,0% ваг. ДБФ; 3 – ПЕНГ+ 0,5% ваг. ДЦГАБ; 4 – ПЕНГ+2,0% ваг. НДА; 5 – ПЕНГ+ 1% ваг. ЦГАБ.

Паропроникність плівок, які підлягали природному старінню в складських умовах протягом 10 років значно зростає (рис. 2). При чому, дифузійні характеристики інгібованих покриттів значно змінюються після перших 3-4 років складування. Коефіцієнт паропроникності зразків зі значним вмістом інгібітора (більше 2 ваг. %) зростає в 3-3,5 рази, та перевищує середні показники по паропроникності [6].

Застосування двошарових плівок дозволяє зменшити початкову паропроникність покриття, однак при довготривалому складському використанні

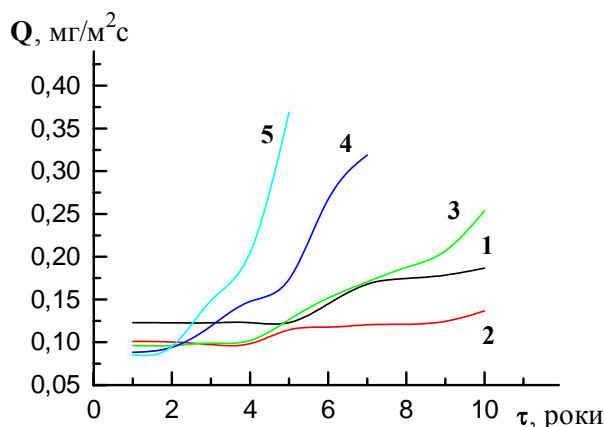


Рис. 2. Паропроникливість модифікованих полімерних матеріалів, які підлягали старінню в складських умовах протягом 10 років:

1 – ПЕНГ; 2 – ПЕНГ+ 0,5% ваг. ДЦГАБ + 1,0% ваг. ДБФ; 3 – ПЕНГ+ 0,5% ваг. ДЦГАБ; 4 – ПЕНГ+2,0% ваг. НДА; 5 – ПЕНГ+ 1% ваг. ЦГАБ.

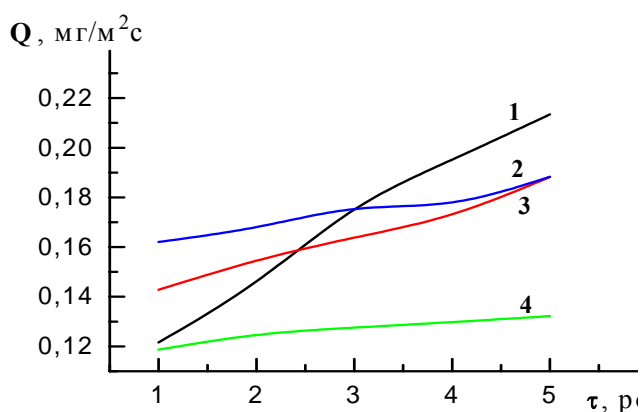


Рис. 3. Паропроникливість багатшарових полімерних покриттів, які підлягали старінню в складських умовах протягом 5 років:

1 – ПС + (ПЕНГ+ 0,5% ваг. ДЦГАБ); 2 – трьохшарове антикорозійне покриття “Lektron AR” з внутрішньою плівкою з інгібітором “Nitto” (виробництва “Nitto Electric Industrial Co., Ltd”, Осака, Японія); 3 – ПЕТФ+ (ПЕНГ+ 0,5 % ваг. ДЦГАБ); 4 – клеєне покриття – ПС+ спеціальний клей + (ПЕНГ+ 0,5% ваг. ДЦГАБ).

цей показник суттєво зростає (рис. 3).

IV. Обговорення результатів

Відомо [1,7], що найактивніше дифузійні та газо-і парообмінні процеси одних і тих же дифундуючих речовин крізь полімерні покриття проходять при високоеластичному стані полімерного матеріалу, збільшення його аморфності та в структурах, які мають незначну кількість розгалужень при відсутності просторової сітки. Додатки малої кількості пластифікатора та інгібітора сприяють загальному збільшенню міжмолекулярної взаємодії, збільшенню розгалуженості і підвищенню щільності

полімерів, в результаті чого можливе зниження початкової проникливості полімерів. Попередніми дослідженнями [8] було встановлено збільшення кількості метильних груп (СН₃) в інгібованих захисних покриттях, при проведенні спектральних досліджень шляхом вимірювання оптичних густин метильної смуги 1378 см⁻¹. З цієї причини початкова паропроникливість модифікованих покриттів значно менша, ніж вихідного неінгібованого зразка.

При тривалому складуванні (більше 3-х років) в інгібованих покриттях активно протікають процеси старіння. Електронно-мікроскопічними дослідженнями встановлено збільшення кількості дрібнокристалічних утворень в модифікованих інгібіторами на основі амінів плівках, що, можливо, було ініційовано зростанням кількості коротколанцюгових відгалужень при загальному збільшенні ступеня кристалічності полімерної матриці [9-12]. Збільшення об'єму кристалічної фази в модифікованих покриттях призводить до збільшення границі розділу аморфно-кристалічна фаза, який характеризується великою дефектністю та високою схильністю до окислення. Тому при тривалій експлуатації в закритих складських приміщеннях деструкція в інгібіторованих покриттях зростає і може значно переважати аналогічні руйнівні процеси в немодифікованих покриттях. Саме через це коефіцієнт паропроникливості модифікованих покриттів значно зростає в період з 4 по 6 роки експлуатації. У деяких інгібованих покриттях на 6-8 роки експлуатації процеси старіння виявляються у появі чисельних невеликих тріщин, які рівномірно розкинені по площі полімерної матриці або густим кільцем оточують сферолітичні кристалічні утворення. В таких зразках дифузія пари проходить через пори, а покриття слід характеризувати як таке, що втратило свої захисні властивості. Звичайно, що для більш повної характеристики і визначені рекомендованих термінів експлуатації інгібованих покриттів слід додатково враховувати сукупність таких факторів як вплив фізико-механічних властивостей металу, що захищають, та проникливість полімерних плівок до летючих інгібіторів корозії [13-15].

Застосування багатшарових покриттів (2-3 шари) незначно зменшує коефіцієнт паропроникливості. Початкова паропроникливість двошарового (поліетилентерефталатна + інгібована поліетиленова плівка) та контрольного покриття “Lektron AR” на такому ж рівні як і одношарових плівок (рис. 3). Однак часова залежність паропроникливості багатшарових покриттів більш плавна, коефіцієнт паропроникливості протягом терміну досліджень не перевищує 0,21 мг/м²с, що дозволяє рекомендувати дані плівки і на більші терміни експлуатації в складських приміщеннях.

Виявлений різний хід часової залежності коефіцієнта паропроникливості для двошарових покриттів полістирол + інгібований поліетилен можна пояснити особливістю їх виготовлення. У покриттях, отриманих екструзією з розплаву паропроникливість

значно зростала в часі, тоді як отриманих склеюванням – зростання не перевищувало 11,4% протягом 5 років. Зменшена паропроникність другого покриття пов'язана, можливо, з ізолюючою, роздільною здатністю клеєвого складу, проте виготовлення таких покриттів в технологічному плані значно складніше.

Таким чином, введення в матеріал захисного

покриття летких інгібіторів корозії призводить до зміни структури та фізико-хімічних характеристик полімерної матриці, що вимагає враховувати не тільки хімічні перетворення, але й умови формування термопласту та різноманітність деструкційних процесів, які протікають з старінням плівок при їх зберіганні та експлуатації.

- [1] С.А. Рейтлингер. *Проницаемость полимерных материалов*. М., Химия, 272 с. (1974).
- [2] Дж. Мэнсон, Л. Сперлинг. *Полимерные смеси и композиты*. М., Химия (1979).
- [3] С.А. Казакевич. *Влияние некоторых жидких сред на структурные превращения и физико-механические свойства полимерных пленочных материалов*. Автореф. дис. к.х.н. М.:МТИ, 18 с. (1969).
- [4] А.И. Алцыбеева, И.З. Левин. *Ингибиторы коррозии металлов*. М., Химия, 262 с. (1968).
- [5] М.В. Полтева, В.П. Персианцева, И.Л. Розенфельд. Давление насыщенного пара некоторых бензоатов и нитробензоатов аминов // В кн. *Коррозия и защита металлов*, М., Наука, сс. 140-146 (1970).
- [6] І.О. Мікульонок, Г.Л. Рябцев, Ю.О. Іщенко. Одержання пакувальних плівок // *Укрпластик*, 1, сс. 12-15 (2002).
- [7] Н.И. Доманцевич, Я.М. Золотовицкий, О.Н. Копыл, Г.В. Речиц. Влияние ингибиторов коррозии на паро- и кислородопроницаемость плёнки ПЭВД // *Пласт. массы*, 10, сс. 32-33 (1987).
- [8] Н.І. Доманцевич. Вплив ультрафіолетового опромінення на структуру та властивості модифікованих плівкових покриттів // *Фізика і хімія твердого тіла*, 1(2), сс. 273-277 (2000).
- [9] Н.І. Доманцевич. Структура і властивості полімерних інгібіторованих плівкових покриттів // *Фізика і хімія твердого тіла*, 2(1), сс. 131-135 (2001).
- [10] Н.Н. Павлов. *Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях*. М., Химия, 224 с. (1982).
- [11] Я.П. Скоробогатий, Н.І. Доманцевич, Б.П. Яцишин. Старіння полімерних модифікованих матеріалів в умовах закритого складування і в природних кліматичних умовах // *Хімічна промисловість України*, 1, сс. 32-34 (2002).
- [12] Б. Рэнби, Я. Рабе. *Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров*. М., Мир (1978).
- [13] С.Ф. Наумова, Ю.Н. Михайловский, П.И. Зубов. Влияние паро- и газопроницаемости полимерных пленок на их свойства // *Лакокрасочные материалы и их применение*, 2, сс. 30-33 (1966).
- [14] Д.Г. Лин, Е.В. Воробьева. Влияние аминного антиоксиданта на окисление полиэтилена в контакте с медью // *Пласт. массы*, 1, сс. 9-11 (2002).
- [15] Р.С. Масловская, Т.Н. Павлинова, Е.И. Сергеева, Ю.Н. Михайловский. Проницаемость полимерных пленок по отношению к летучим ингибиторам коррозии // *Пласт. массы*, 11, сс. 9-11 (1972).

О.І. Aksimentyeva, N.I. Domatsevich*

Permeability of the polymeric modified materials

*'Ivan Franko' Lviv National University,
10, Kyrylo and Mefodia Str., Lviv-5, 79005, Ukraine,
*Lviv Commercial Academy,,
10, Tugan-Baranivskogo Str., Lviv, 79008, Ukraine,
e-mail: standar@lac.lviv.ua.*

The change of the diffusion characteristics of the polymeric modified materials intend for anticorrosive protection of metal surfaces is investigated. The influence of inhibitors and plasticizers on passage and change of barrier properties of materials during age hardening is determined.