

УДК 678.742.23

Н.І. Доманцевич, Б.П. Яцишин

Структуро- та дефектоутворення при довготривалому старінні інгібованих полімерних плівок

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

Проведено структурні дослідження інгібованих полімерних плівок, які були піддані довготривалому старінню в умовах складських закритих приміщень. Електронномікроскопічними дослідженнями встановлено особливості структуроутворення в залежності від типу додатків (інгібіторів, пластифікаторів), що використовували, та, відповідно, характерні особливості дефектоутворення, які виникали при тривалому використанні таких плівок.

Ключові слова: полімерні матеріали, пластифікатори, інгібітори корозії металів.

Стаття поступила до редакції 27.03.2003; прийнята до друку 23.05.2003

I. Вступ

Однією з особливостей полімерів, що відрізняє їх від низькомолекулярних з'єднань, є можливість в широких межах модифікувати структуру та змінювати властивості з мінімальними додатками інших матеріалів. В полімерних матеріалах, що застосовуються в якості захисних, одночасно використовують інгібітори атмосферної корозії для підвищення якості зберігання металевих виробів та проводять пластифікацію з метою покращення механічно-міцнісних властивостей. При цьому сумарна дія цих двох додатків на полімерну матрицю часто не враховується, що допускалось при короткочасному використанні модифікованих матеріалів [1,2].

Довготривале зберігання металевих виробів в модифікованих полімерних плівках вимагає врахування впливу всіх додатків на матрицю, оскільки може призводити до зменшення життєвого циклу продукції. Для вирішення поставлених проблем проведено спектральні та структурні дослідження полімерних модифікованих матеріалів, які підлягали довготривалому старінню в складських умовах.

Об'єктом для досліджень було вибрано в якості полімерної основи поліетилен низької густини, як інгібітор використовували циклогексиламінбензоат (ЦГАБ), дициклогексиламін бензоат (ДЦГАБ), нітрит дициклогексиламіна (НДА). Кількість інгібітора, який вводили в полімер змінювали від 0,5 до 2 ваг.%. Пластифікацію здійснюватись фізико-хімічними методами шляхом введення в полімерну матрицю під

час екструзії дибутилсебацінат (ДБС), диоктилсебацінат (ДОС), ди-2-етилгексилфталат (ДЕГФ), диоктилфталат (ДОФ), дибутилфталат (ДБФ) в кількості до 5 ваг.%, що покращувало еластичні та пластичні властивості матеріалу через збільшення рухомості та кінетичної гнучкості ланцюгів.

Спектрометричні дослідження проводили на спектрофотометрі СФ-46. Ідентифікація кетонних і карбонільних груп в спектрах окиснення проводилась по смугах поглинання відповідних низькомолекулярних з'єднань та на основі довідкових даних [3-5].

Електронномікроскопічні дослідження проводились на електронному мікроскопі Tesla-250. Зразки підлягали попередньому іонному травленню на приладі ВУП-4, після чого проводився підпил хрому та міді.

II. Результати

Спектральними дослідженнями інгібованих покриттів встановлено зміну молекулярної структури плівок в процесі старіння в складських умовах: на початковому етапі сповільнюються процеси окиснення поліетиленової плівки (не спостерігаються валентні коливання зв'язку $C=O$ кетона при 1720 см^{-1}), а при збільшенні тривалості експлуатації до 3 років – можна виявити початкову руйнацію плівки (виходячи з вимірювань смуги 1378 см^{-1} , кількість метильних груп в матеріалі зростає) [1]. Саме в цей період проходить початкова кристалізація

інгібованого полімерного зразку, виникають напруження по лінії розділу аморфної та кристалічної фаз, що призводить до порушення цілості покриття. В аналогічних покриттях з додатками пластифікатора інтенсивне окиснення проходить в значно пізніший період – через 5 років. В спектрі плівок з додатками пластифікатора на основі фталатів, які піддали природньому старінню терміном більше 5 років, виявлено видозміну піків 1720 і 1280 cm^{-1} при зменшенні інтерференційності спектра, що може трактуватись як додакове структуроутворення матриці та активне виділення модифікуючих компонентів, що утворюють на поверхні матеріалу додатковий шар.

Проведеними електронно-мікроскопічними

дослідженнями виявлено зміни морфології плівок, що, в основному, відповідають тим процесам, які протікають при старінні. На початкових етапах старіння проходить первинне зародження кристалічної фази з розмірами новоутворень $l \approx 5 \div 9 \cdot 10^{-9}$ м [6]. При старінні інгібованих плівок до 3 – 4 років спостерігається розростання кристалічної структури $l \approx 3 \div 5 \cdot 10^{-8}$ м. Подальші часові зміни структури визначаються умовами перебування матеріалу та активністю і кількістю тих компонент, що визначають зміни в матриці. Особливістю кристалізації при довготривалому старінні (більше 4 років) є ріст монокристалічних утворень ромбовидної форми з аморфної матриці, розміри якої значно перевищують початкові дрібнокристалічні

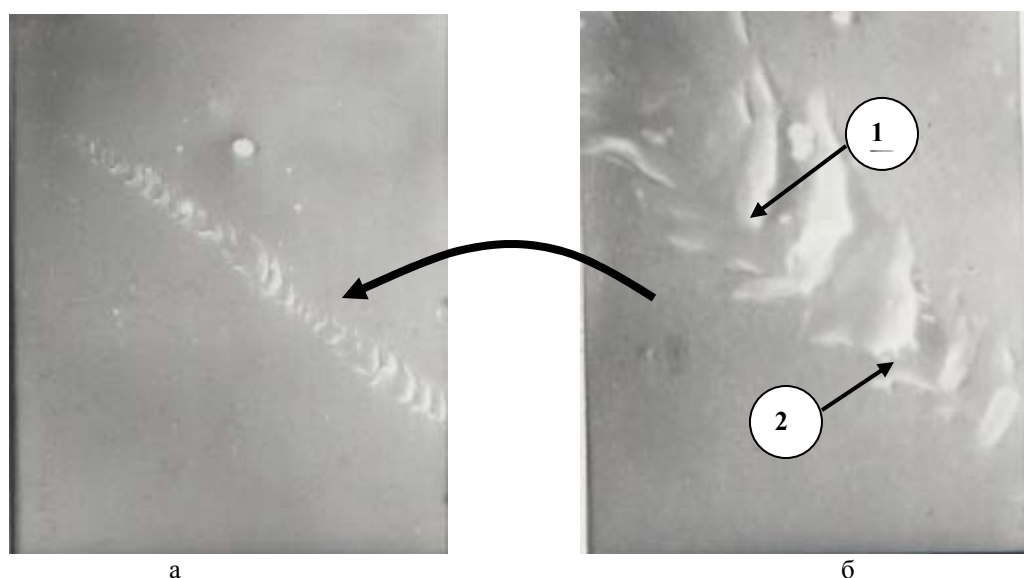


Рис. 2. Мікрофотографія зміни структури полімерної інгібованої плівки (1 ваг.% ДЦГАБ) при старінні 5,5 роки, (а - $\times 2000$; б - $\times 10000$, 1 – зародження тріщини, 2 – початковий етап формування голкоподібних полімерних кристалів).

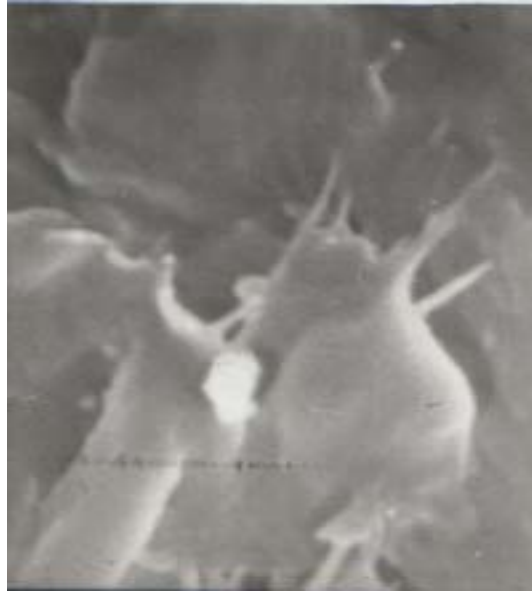


Рис. 3. Структурні утворення в полімерній матриці (ПЕВД + 0,5 ваг.% ЦГАБ) при довготривалому старінні (більше 7 років). Розміри гольчатих кристалів, що вирости з полімерного кристалічного утворення, в дійсності значно більші, ніж $l \leq 10^{-7}$ м, проте їх було важко зафіксувати на мікрофотографії через теплове розм'ягчення полімеру під дією електронного скануючого пучка.

формування ($l \approx 3 \div 8 \cdot 10^{-6}$ м) (рис. 1).

Наступний етап полімерної кристалізації характеризується утворенням групи монокристалічних блоків, що нашаровуються один на другий, утворюючи при цьому орієнтовані (в обмеженому просторі матриці) кристалічні нашарування (рис. 2). Причому як орієнтація, так і

кількісна та просторова оцінка кристалічних утворень в межах одного матеріалу визначається, в основному, умовами отримання, складом матеріалів-додатків та умовами зберігання чи експлуатації плівки. У цьому часовому інтервалі активізуються процеси, що призводять до утворення тріщин і щілин, місцезнаходження яких визначається



а



б

Рис. 4. Мікрофотографія поліетиленових плівок, модифікованих інгібітором ДЦГАБ (1ваг.%) та пластифікатором ДЕГФ (х6000):

- а) 0,5 ваг.% ДЕГФ;
- б) 1 ваг.% ДЕГФ.

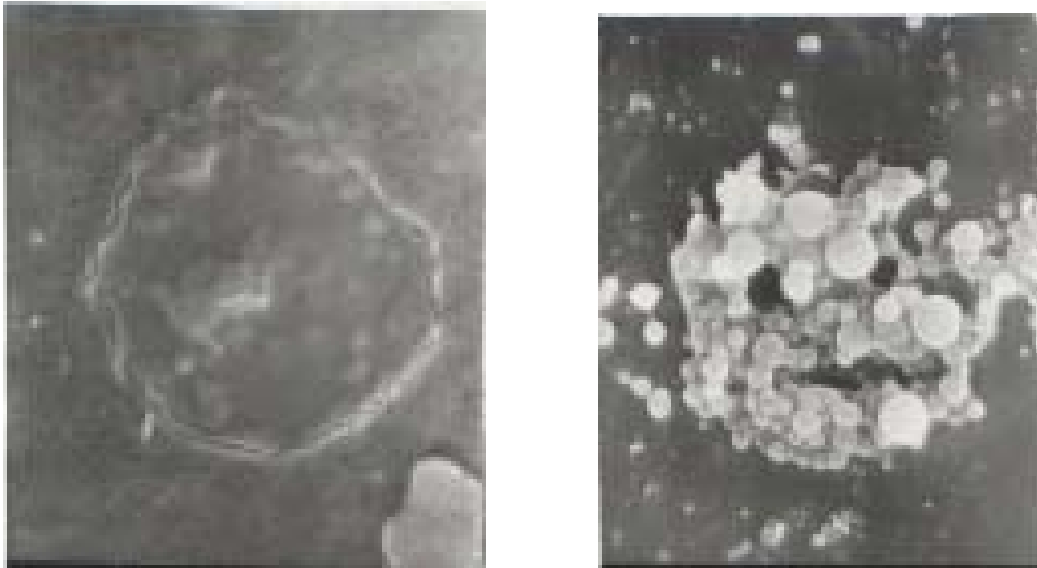


Рис. 5. Утворення тріщин навколо (а) та квазікристалічні нарости (б) на кристалічному участку полімерної пластифікованої плівки, підданій старінню 10 років:
а)-1 ваг.% ДЦГАБ +1 ваг.% ДЕГФ 1 ваг.%; x10000,
б)-1 ваг.% ДЦГАБ +1 ваг.%; ДОФ 1 ваг.%; x4000.

границею розділу між аморфною та кристалічною фазами.

Старіння плівок тривалістю більше 7 років характеризується активацією процесів кристалізації, що охоплюють значний об'єм полімерної матриці – до 30 % і більше. У полімерних кристалах проходить перекристалізація (даний вираз запозичений з металознавства, проте досить точно відображає процеси, що протікають на даному етапі), появляються нові структурні утворення, які, інколи, частково перекривають дефекти та тріщини, створюють нарости та нагромадження. Особливим видом таких утворень є ріст тонких гольчатих кристалів з попередньо сформованої кристалічної полімерної структури (рис. 3). Довжина кристалічних голкоподібних утворень досягає $l \leq 10^{-7}$ м. Такий ріст спостерігається лише в полімерних плівках, що перебували в умовах закритого складування.

У пластифікованих інгібованих поліетиленових покриттях початкові етапи процесів кристалізації при природному старінні проходять з невеликою затримкою (до 0,5 року) з характерними структуроутворенням – великою кількістю дрібних сферолітів ($l \approx 2 \cdot 10^{-7}$ м). При цьому у всіх модифікованих поліетиленових плівках системами “інгібітор-пластифікатор” спостерігалась значно менша дефектність, крейзоутворення було подавлене (рис. 4).

Пластифікації полімерних плівок відповідає специфічна особливість – постійне витіснення та виділення пластифікатора та інших зв'язаних з ним компонент з полімерної матриці. Дослідженнями встановлено, що самі виділення можуть мати двійне походження – через аморфні участки дифундує незв'язаний пластифікатор (легко змивається обезжирювачем при очищенні плівки), а в межах кристалічних утворень витісняється на поверхню та формує квазікристалічні утворення пластифікатора,

зв'язаний з інгібітором та поліетиленом.

Активні деструкційні процеси в пластифікованих зразках розпочинаються лише на 6-7 рік старіння. При цьому виявлено утворення тріщин вздовж границі розділу фаз, які обмежують (локалізують) кристалічну область, що сприяє появі пор $D \approx 4 \cdot 10^7$ м (рис. 5). В деяких пластифікованих матеріалах спостерігається паралельно з ростом тріщин конгломератний ріст нової структури на утвореннях старої або по межі розділу фаз ($D \approx 10^{-6}$ м).

Звичайно, формування нових структур та процеси руйнування в пластифікованих плівках під час старіння не обмежуються лише вищевказаними формами. В модифікованих плівках при старінні паралельно з вказаними спостерігаються такі ж типи структурних утворень, що в немодифікованих плівках. Інколи в модифікованих плівках можна спостерігати видозмінене та незначне крейзоутворення – ріст дрібних тріщин від основного дефекту-тріщини, характерне для деструкційних процесів полімерів, що перебувають під навантаженням (формування крейзів від магістральної тріщини).

III. Обговорення результатів

Грунтовне вивчення зміни структури та властивостей тонкоплівкових полімерних шарів, які містили різну кількість різноманітних наповнювачів та компонент, дало змогу виявити спрямованість дії модифікуючих елементів, їх взаємодію та встановити сумарний вплив на процес довготривалого старіння. Пластифікацію інгібованих поліолефінів, в основному, проводять значно більшою кількістю пластифікатора, що обумовлено вимогами підвищення фізико-механічних властивостей пакувань для короточасового зберігання металевої

продукції [8-10]: напруження розриву при розтягу повинно бути не менше 10 МПа, відносне видовження при розриві – не менше 600%, швидкість корозії сталі в контакт з матеріалом Іп розчину Na_2SO_4 – не більше 10^{-4} г/м²· год. Оптимізацією складу протикорозійного матеріалу ПЕ-пластифікатор–інгібітор визначено кількість мінерального масла в захисному складі 30–40%. Вважається, що мала кількість пластифікатора (10–30%) призводить до ефекту антипластифікації – суттєво зростають модуль пружності та кристалічність матеріалу основи [10]. Збільшення кількості пластифікатора більше 50% призводить до розділу компонент композиції під дією зовнішніх факторів або самодовільно (синерезис) – матеріал змінює свої властивості та втрачає споживчу цінність [8]. В даній роботі пластифікацію інгібованих матеріалів проводили незначною кількістю модифікуючого елементу – 0,5–5 ваг.%. Це дозволило отримати матеріал, структура та властивості якого були незначно відмінними від вихідного на початковому етапі експлуатації, проте часові зміни характеристик – були значними. Це пов'язано, головним чином, зі зменшенням процесів окиснювальної деструкції поліолефінів на початковому етапі експлуатаційного циклу, збільшенням гнучкості полімерних ланцюгів та збереженням аморфізації матеріалу. В подальшому присутність незначної кількості пластифікатора в інгібованому полімерному матеріалі також має сприятливий характер, оскільки пригальмовує активне формування великоблочних кристалів і, як наслідок, дефектоутворення по границі розділу фаз сповільнене та не масштабне, як у випадку непластифікованих покриттів. Можливо, в межах певних концентрацій додатків можна говорити про синергізм пластифікатора та інгібітора корозії металів по відношенню матеріалу захисного покриття. Структуроутворення, яке спостерігали на плівках вказаних композицій (рис. 3, 4, 5б), характерне виявлення взаємодії полімерів. Так термоциклованні співекстудованої плівки пенопласту і поліметилметакрилату спостерігали вторинні перетворення та формування нових структур з старих кристалічних утворень, що мали набагато менші розміри від попередньо сформованих. [11]. Ці складні структурні утворення полімеру зберігались при

наступних, більш тривалих дослідженнях. На основі структурних досліджень встановлено залежність перетворень від початкової в'язкості суміші. Звичайно, для системи полімер–інгібітор–пластифікатор такі залежності носять складніший характер. На це вказують результати даної роботи та експериментів у [12], де досліджувались полімерні суміші та виділено три етапи їх структуроутворення: пошарове розділення, взаємодію та формування нової структури поверхні. При цьому капілярні явища, що мають місце в таких структурах, приводять до формування дрібних каплеподібних утворень з вихідним розміром $l \approx 1,2 \cdot 10^{-8}$ м та наступним збільшенням розмірів таких специфічних структур до $l \approx 2 \cdot 10^{-8}$ м. Цілком вірогідно, що завдяки прояву таких капілярних явищ в полімерній плівці, можуть створитися всі передумови для формування покриття без тріщин та інших дефектів, які приводять до порушення герметичності.

До негативних сторін застосування фізичної пластифікації інгібованих покриттів можна віднести тривале виділення пластифікатора з матеріалу основи (неекологічність, неестетичність) та пороутворення на кінцевих етапах (більше 10 років) експлуатації, що приводить до високої проникності, втрати функціональних властивостей. Тривалий контакт модифікуючих елементів з поліетиленовою матрицею в умовах закритого складування може також приводити до часткової хімічної взаємодії компонент, виникнення нових утворень. Хімічної пластифікації, виходячи з критеріїв та визначень роботи [13] та результатів ДТА (незмінна температура плавлення інгібованих пластифікованих та непластифікованих поліетиленових плівок [14]), при цьому не відбувається.

IV. Висновки

Додавання незначної кількості пластифікатора до інгібованих поліетиленових матеріалів дозволяє видозмінити структуру, застабілізувати властивості, що приводить до збільшення терміну придатності та експлуатації покриття.

- [1] Н.І. Доманцевич, Я.П. Скоробогатий, Б.П. Яцишин. Старіння полімерних модифікованих матеріалів в умовах закритого складування і в природних кліматичних умовах // *Хімічна промисловість України*, **1**, сс. 32–34 (2002).
- [2] Н.І. Доманцевич. Проникливість полімерних плівок з модифікуючими компонентами // В зб. *“Товари ХХІ століття”*. Матеріали міжнародної науково-практичної конференції. Полтава, ч. 1, сс. 167–170 (2002).
- [3] Л.И. Тарутина, Ф.О. Позднякова. *Спектральный анализ полимеров*. Л.: Химия, 246 сс. (1986).
- [4] J. Coates. IR spectrometry: sample preparation and spectrum acquisition // In *“Applied spectroscopy” ed. by J. Workman and A. Springsteen*. London: AP., 900 pp. (1998).
- [5] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh. *Spectroscopic methods in organic chemistry*. Stuttgart: Thieme, 364 pp. (1997).
- [6] Н.І. Доманцевич. Вплив УФ-опромінення на структуру і характеристики модифікованих полімерних плівок. // *Фізика і хімія твердого тіла*, **1(2)**, сс. 273–277 (2000).
- [7] И. Нарисава. *Прочность полимерных материалов*. М.: Химия, 400 сс. (1987).

- [8] Я.М. Золотовицкий. *Противокоррозионные полимерные материалы для консервации и упаковки приборной продукции*. М.: ИНФОРМПРИБОР, 44 с. (1988).
- [9] Я.М. Золотовицкий, А.С. Неверов, Л.С. Пинчук, Г.В. Речиц. Противокоррозионные ингибированные материалы на основе пластифицированных полимеров // *Защита металлов*, **2**(21), сс. 244–249 (1985).
- [10] А.С. Неверов. *Создание и исследование герметизирующих и консервационных материалов для машиностроения на основе полиэтилена*. Автореф. дис. канд. техн. наук. Минск: ФТИ, 14 с. (1978).
- [11] H. Ade, D.A. Winesett, A.P. Smith, S. Qu, S. Ge et al. Phase segregation in polymer thin films: Elucidations by X-ray and scanning force microscopy // *Europhys. Lett.*, **45**(4), pp. 526-532 (1999).
- [12] H. Wang, R.J. Composto. Understanding morphology evolution and roughening in phase-separating thin-film polymer blends // *Europhys. Lett.*, **50**(5), p. 622 (2000).
- [13] В.В. Нижник, Л.П. Паскаль, Л.П. Лінець, Т.О. Москаленко. Особливості хімічної пластифікації аморфних полімерів // *Доп. НАН України*, **10**, сс. 147–151 (2002).
- [14] Н.І. Доманцевич. Структура і властивості полімерних інгібованих плівкових покриттів // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(1), сс. 131–135 (2001).

N.I. Domanzevych, B.P. Yatsyshyn

The Structure and the Defect Formation of Modified Thin Polymer Films during Age Hardening

*Lviv Comercial Academy, Department of the Chemistry and Physics,
Tugan-Baranovscy str., 10, Lviv, 79008, Ukraine*

The structure and the defect formation of the thin polymer films with employment of the inhibitor, which were exposed to long aging in conditions of the closed warehouse premises have been investigated. With the help of IR-spectrometry and electron microscopy researches were established particulars of the structure forming depending on a type of the additives (inhibitors, plasticizers), that used, and, accordingly, typical defects, which arose at long use such thin films.