

Н.І. Доманцевич

Вплив модифікаторів на електричні властивості полімерних плівок

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

Досліджено зміну величини приведенного електроопору полімерних модифікованих плівок під час прискорених досліджень. Використовуючи дані експериментів визначено ресурс роботи покриття.

Ключові слова: полімерні плівки, модифікуючий матеріал, поліетилен.

Стаття постуила до редакції 06.07.2005; прийнята до друку 15.11.2005.

Вступ

Питання, які пов'язані із стабілізацією структури та властивостей модифікованих полімерних матеріалів під час довготривалого старіння, часто представляються у вигляді окремих несистематичних досліджень. Це обумовлено великою кількістю використаних модифікуючих матеріалів, що часто мають протилежну дію на основу та незначним накопиченням результатів вивчення механізму процесів старіння. При цьому зазначено, що введення невеликих додатків наповнювачів та пластифікаторів позитивно впливає на формування структури полімерної матриці, полегшуючи умови переробки та знижуючи внутрішні напруження [1 - 3].

І. Експериментальна частина

Об'єктом для досліджень було вибрано в якості полімерної основи поліетилен низької густини (ГОСТ 16337-70, марки 10802-020) (структурна формула: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), як інгібітор використовували циклогексиламінбензоат ($((\text{C}_6\text{H}_{11})\text{NH}_3^+ \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-)$ скорочено ЦГАБ) та дициклогексиламін бензоат ($((\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{NH}_2^+ \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-)$ скорочено ДЦГАБ). Кількість інгібітора, який вводили в полімер змінювали від 0,5 до 5 ваг. %. Пластифікацію здійснювались 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. Додавання пластифікатора до суміші сприяло збільшенню концентрації інгібітора в матриці без появи в модифікованому покритті видимих дефектів у вигляді газових включень, що сприяло зниженню дифузійних і міцнісних показників покриття.

Для визначення надійності покриттів застосовується метод прискорених досліджень на довговічність в рідких агресивних середовищах, згідно з яким експериментально визначався ресурс роботи покриття від температури та концентрації агресивного середовища, з наступною екстраполяцією в область робочих значень температури та концентрації. Критерієм відмови роботи покриття (граничним станом покриття) було зменшення приведенного електричного опору плівки ($R_{пр}$) до величин приведенного опору руйнування. Величину електроопору після його зменшення на стадії руйнування плівки приймали за електроопір руйнування покриття даного зразку.

Вимірювання електропровідних характеристик полімерних плівок при прискорених дослідженнях на довговічність в рідких агресивних середовищах проводили згідно рекомендацій ГОСТ 9.083-78. Для досліджень використовували пластини латуні з розміром $70 \times 70 \text{ мм}^2$ і товщиною 30 мм. В пластині виточувалось заглиблення діаметром 40 мм і глибиною 10 мм. Яке заповнювалось порошком активованого вугілля, який застосовувався з метою забезпечення максимального контакту та мінімального перехідного електричного опору між досліджуваною плівкою та латунною основою. Паралельно підготовлювались зразки полімерних плівок, товщину яких підбирали в межах від 150 мкм до 170 мкм.

На поверхню латунної пластини встановлювали

полімерну плівку, що досліджували, і закріплювали її замазкою. На плівку встановлювали скляну лунку діаметром 40 мм, яку також закріплювали замазкою. Приготовлена таким чином лунка наповнювалась розчином агресивного середовища (соляна кислота з робочою концентрацією 15%), вибраного відповідно до умов досліджень (ГОСТ 9.083-78). В отвір заповненої лунки вставляли платиновий електрод. Отриману електричну схему підключали до тераомметра Е6-13А (рис. 1).

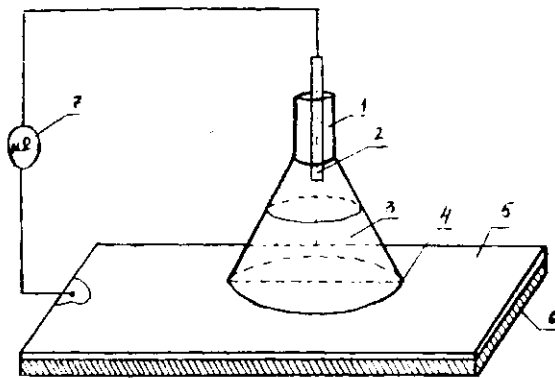


Рис. 1. Схема досліджень протикорозійних полімерних плівок на довговічність: 1 – скляна лунка, 2 – платиновий електрод, 3 – агресивне середовище, 4 – замазка, 5 – протикорозійна полімерна плівка, 6 – латунна пластинка, 7 – тераомметр.

Отримані значення величин електроопору переводили у значення приведенного електричного опору покриття ($R_{пр}$):

$$R_{пр} = R \cdot s,$$

де R – вимірний електричний опір плівки, Ом
 s – площа дотику агресивного середовища з поверхнею плівки, $см^2$.

По величині приведенного електроопору плівки на стадії, що передувала руйнуванню визначали приведенний електроопір руйнування покриття даного зразку.

Питомий ресурс $\tau_{птг.}$ (в год.) полімерного покриття вираховували по формулі

$$\tau_{птг.} = \frac{\tau}{d - d_{кр}},$$

де d – товщина покриття даного зразку, см;
 $d_{кр}$ критична товщина покриття, см.

Під критичною товщиною приймають середню величину мінімальної товщини покриття, при якій була відсутня пористість (ГОСТ 9.083-78).

II. Результати

Плівки, до складу яких було введено інгібітори корозії мали початковий опір вищий від вихідного неінгібованого зразка. На початковому етапі експерименту (перших 4-6 годин) електроопір плівок різко зменшувався приблизно в 2 рази, після

чого стабілізувався (рис. 2). Під час подальших досліджень протягом перших 15 діб опір контрольних антикорозійних плівок з процентним складом додаткових компонент більше 0,5 ваг. % зростав понад 2 разів (рис. 3). У плівках без інгібіторів, а також плівок з малим процентним складом доданків опір змінювався не так стрімко. Різке пониження електроопору спостерігалось в інгібованих зразках на 20-22 добу, в неінгібованих або з малим вмістом інгібітора плівках – після 24 діб досліджень [4].

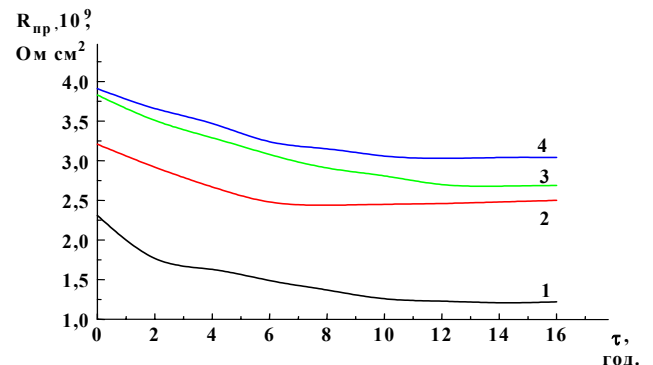


Рис. 2. Кінетика довговічності поліетиленових плівок, підданих прискореним дослідженням в рідких агресивних середовищах: 1 – вихідний немодифікований зразок (ПЕНГ); 2 – ПЕНГ + 2,0 ваг. % ДОФ; 3 – ПЕНГ + 1 ваг. % ДЦГАБ + 0,5 ваг. % ДБФ; 4 – ПЕНГ + 1 ваг. % ДЦГАБ.

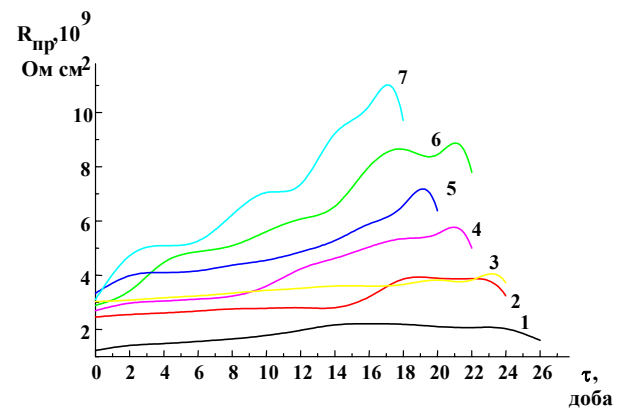
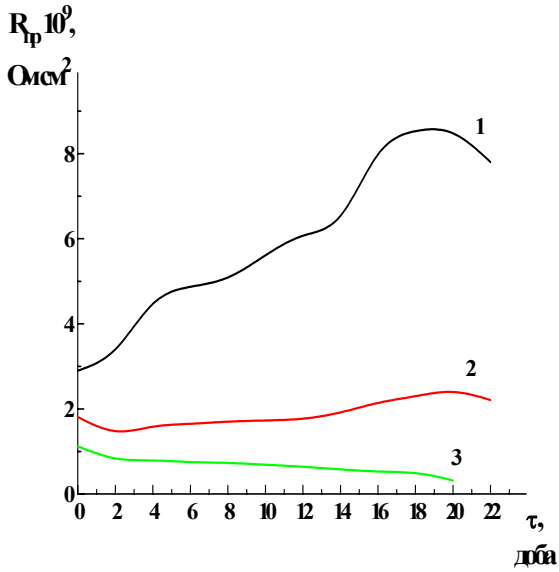


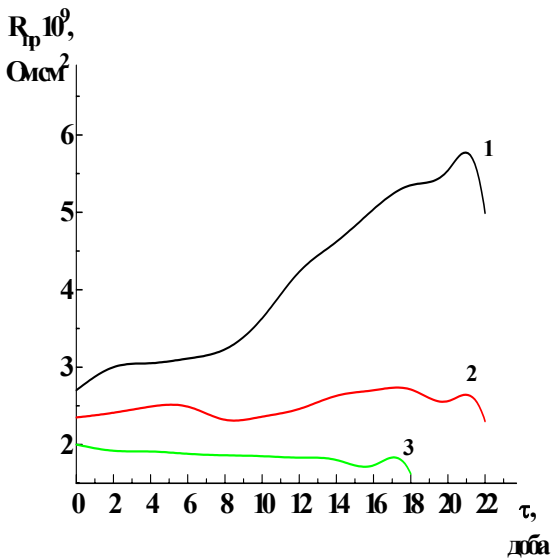
Рис. 3. Кінетика довговічності поліетиленових плівок, підданих прискореним дослідженням в рідких агресивних середовищах: 1 – вихідний немодифікований зразок (ПЕНГ); 2 – ПЕНГ + 2,0 ваг. % ДОФ; 3 – ПЕНГ + 1 ваг. % ДЦГАБ + 0,5 ваг. % ДБФ; 4 – ПЕНГ + 1 ваг. % ДЦГАБ; 5 – ПЕНГ + 0,5 ваг. % Г-2; 6 – ПЕНГ + 0,25 ваг. % Г-2; 7 – ПЕНГ + 1,0 ваг. % НДА.

Дія зовнішніх факторів (світлопогоди, ультрафіолетового випромінювання) приводить до значного зниження опору плівки під час прискорених досліджень в агресивному середовищі (рис. 4). Відомо [5-8], що опромінювання, за наявності в полімерній матриці інгібіторів корозії, сприяє виникненню центрів

кристалізації, що, безумовно, понижує опір матеріалу. З іншого боку, частинки полярного інгібітора, рівномірно розосередженні в полімерній матриці, перешкоджають активному структуроутворенню та кристалізації, проводять стабілізуючу дію на процеси фотодеструкції поліетилену (що спостерігається на другу – десятю добу). Характерною особливістю, яка передуює процесам руйнування плівок, є тимчасове зростання величини електроопору матеріалу, що спостерігалось при дослідженні більшості зразків.



a)



б)

Рис. 4. Кінетика довговічності плівок ПЕНГ + 0,5 ваг. % Г-2 (а) та ПЕНГ + 1 ваг. % ДЦГАБ (б), підданих прискореним дослідженням в рідких агресивних середовищах після дії зовнішніх факторів: 1 – без попередньої дії; 2 – світлопогода три місяці; 3 – УФ опромінення 300 год.

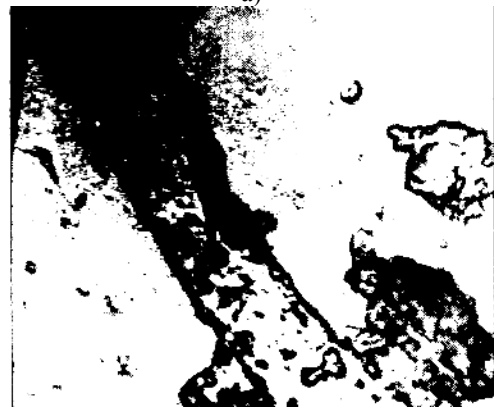
Тривала дія світлопогоди призводить до

зменшення кількості інгібітора в приповерхневих областях під впливом вітрової ерозії та дощового вимивання. Тому деструкція під впливом сонячних променів у даних полімерних плівках носить інший характер – утворення великих сферолітів в аморфній матриці знижує міцнісні характеристики зразків. Агресивне середовище додатково поглиблює деструкцію таких плівок, що, в кінцевому, різко підвищує опір дослідних зразків [9].

Дослідження часової залежності електроопору модифікованих інгібіторами поліетиленових плівок підтверджуються проведеними дослідженнями морфології поверхні. У плівок поліетилену без інгібітора спостерігалась зміна структурних утворень на поверхні після чотирьох діб дії агресивного середовища (рис. 5а,б). Дефекти покриття стали більш виразними.



a)



б)

Рис. 5. Зміна морфології поверхні полімерної плівки ДЦГАБ при дії агресивного середовища (X 2000): а – до дії; б – після дії агресивного середовища.

Для прикладу, плівки з вмістом 0,5 ваг. % інгібітора Г-2 характеризувались більш дрібними структурними неоднорідностями, які зосереджувались, головним чином, навколо включень модифікатора (рис. 6а,б). Після чотирьох діб травлення в агресивному середовищі, рельєфний рисунок таких плівок змінювався - найбільший розвиток структурних дефектів спостерігався там, де були дрібні дефектні утворення – навколо

інгібітора Включення інгібітора ніби ініціювали початкову деструкцію аморфної матриці, не підсилюючи цю дію в агресивному середовищі.

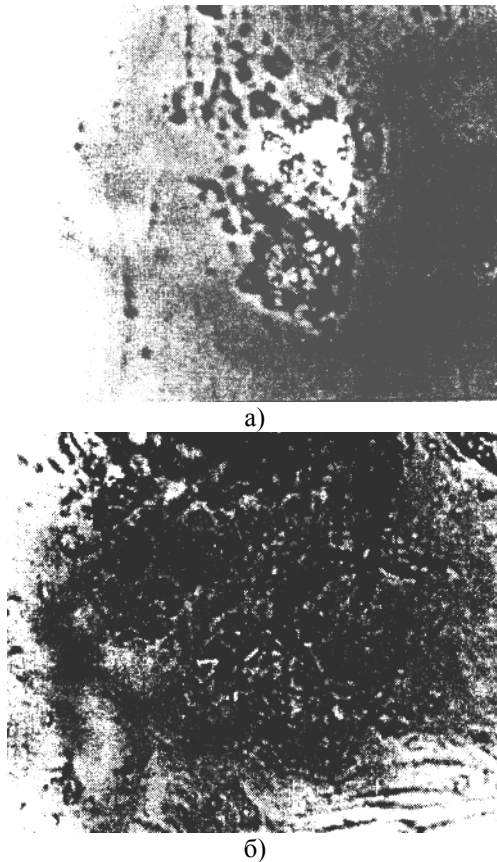


Рис. 6. Структура поверхні плівок ПЕНГ + 0,5 ваг. % Г-2 (x 2000): а – до досліджень; б – після дії середовища.

УФ-опроміювання і світлопогода викликали у модифікованих плівках подібні формування поверхневої структури – спостерігалися утворення сферолітів: дрібніших при УФ-опроміюванні та більших при дії світлопогоди. Навколо деяких сферолітів спостерігався муар, що можна було трактувати як виникнення напружень в навколишній матриці, або докристалізаційні перетворення. Дія агресивного середовища призводила до різних структурних перетворень у таких плівках: в опромінених УФ-сферолітна кристалізація переходила в обмежено-фібрилярну; у зразках, які підлягали світлопогодним змінам – сфероліти збільшувались в розмірах, були виявлені нові дрібносферолітні утворення і, незважаючи на обмежений час дії агресивного середовища, спостерігалась посилена рельєфність поверхні та розриви плівки (рис. 7).

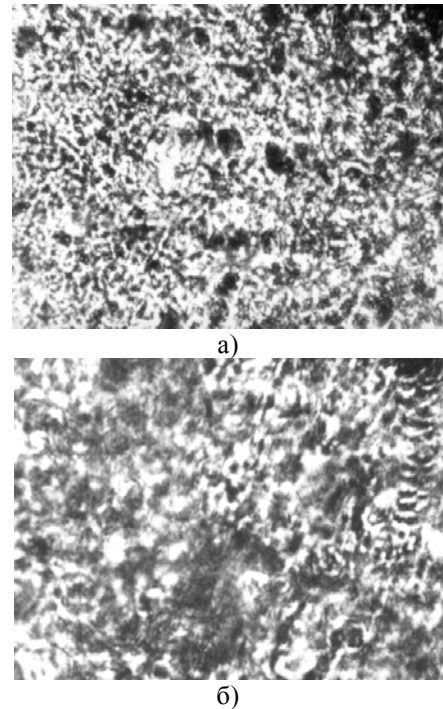


Рис. 7. Морфологія поверхні опромінених (УФ, 300 год.) в поліетиленових плівках ПЕНГ + 1 ваг. % ДЦГАБ (x2000): а – до дії ; б – після додаткової дії агресивного середовища.

Плівки з інгібітором ДЦГАБ мають кращі показники ресурсу роботи (табл. 1).

Таблиця 1

Величини питомого ресурсу роботи захисного покриття, визначені по ГОСТ 9.083-78.

Матеріал плівки	τ		$\tau_{\text{пит}}$	
	доба	год.	год.	роки
ПЕНГ	26	624	62400	7,1
ПЕНГ + 2,0 мас. % ДОФ	24	576	57600	6,6
ПЕНГ + 1 мас.% ДЦГАБ + 0,5 ваг. % ДБФ	25	600	60000	6,9
ПЕНГ + 1 ваг. % ДЦГАБ	21	504	50400	5,8
ПЕНГ + 0,5 ваг. % Г-2	19	456	45600	5,2
ПЕНГ + 0,25 ваг. % Г-2	22	528	52800	6,0
ПЕНГ + 1,0 ваг. % НДА	17	408	40800	4,7

Висновки

Екстраполюючи дані експериментів по визначенню ресурсу роботи покриття τ , можна передбачити захисний ресурс роботи досліджуваних

плівок $\tau_{\text{штг}}$. [10]. Так, захисний ресурс плівок з летким інгібіторами атмосферної корозії НДА та Г-2 понижується до двох-трьох років при використанні їх на відкритих площадках і до чотирьох-п'яти років при використанні в складських

приміщеннях. Інгібовані захисні покриття з додатками пластифікатору мають підвищений ресурс роботи і можуть використовуватись терміном до 8 років.

- [1] Е.А. Каневская. Современное состояние методов ускоренных испытаний атмосферостойких полимерных покрытий // *Лакокрасочные материалы и их применение*, **1**, сс. 77-81 (1971).
- [2] В.С. Каверинский, Ф.М. Смехов, А.Г. Ярославцева. Исследование полимерных материалов и покрытий с помощью электрических методов // *Лакокрасочные материалы и их применение*, **1**, сс. 38-42 (1980).
- [3] *Электрические свойства полимеров* / под. Ред. Б.И, Сажина. Л.: Химия, 224 с. (1986).
- [4] В.В. Харитонов. *Теплофизика полимеров и полимерных композиций*. Минск: Высшая школа, 162 с. (1983).
- [5] Г.И. Робсман, И.И. Ехведов, А.М. Додонов. Полимерные и комбинированные материалы для упаковки // *Пласт. Массы*, **1**, сс. 52-54 (1986).
- [6] А.Н. Павлов, В.И. Цыганова. *Упаковка, транспортирование, хранение машин и оборудования*. М.: Машиностроение, 152 с. (1984).
- [7] Дж.Х. Бристон, Л.Л. Катан. *Полимерные пленки* / Под ред. Э.П. Донцовой. М.: Химия, 384 с. (1993).
- [8] П.М. Огибалов, Н.И. Малинин. и др. *Конструкционные полимеры: Методы экспериментального исследования*, М.: МГУ, **1,2** (1972).
- [9] Ф.Н. Пивень, Н.А. Гречаная, И.И. Чернобыльский. *Теплофизические свойства полимерных материалов*. К.: Вища школа, 180 с. (1976).
- [10] Н.І. Доманцевич. Структура і властивості полімерних інгібіторованих плівкових покриттів // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(1), сс. 131-135 (2001).

N.I. Domatsevich

Influence of modifiers on electrical properties polymeric thin films

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

The changes of value of the agreed electroresistance polymeric modified thin films during the accelerated tests were investigated. The resource of work of coverings using the data of experiments was determined.