

Н. И. ЕГОРЕНКОВ, Д. Г. ЛИН, академик АН БССР В. А. БЕЛЫЙ

КОНТАКТНОЕ ОКИСЛЕНИЕ РАСПЛАВА ПОЛИЭТИЛЕНА НА СПЛАВАХ МЕТАЛЛОВ

Ранее (¹⁻³) нами было показано, что катализ и ингибирование при контактном окислении расплава полимера на металлах являются не только поверхностными, но и объемными процессами. Последнее связано с диффузией в объем расплава металлосодержащих соединений (продуктов контактных реакций).

Целью данной работы было изучение окисления расплава полиэтилена в контакте со сплавом металла (латунь) и его компонентами (медь, цинк). В экспериментах использовали пленки нестабилизированного полиэтилена П-2070 и П-4070 толщиной 80 мк, а также фольги из латуни Л62, меди М1 и цинка Ц1. Пленки полимера помещали на механически очищенную поверхность фольги и окисляли в контакте с металлом при температуре выше температуры плавления полимера (423° К) в среде воздуха. После окисления пленки отделяли от подложки и подвергали и.-к. спектрометрическому исследованию на UR-20.

На рис. 1а представлены данные по кинетике накопления карбонильных групп (полоса 1720 см⁻¹) при окислении полиэтилена в контакте с металлами и политетрафторэтиленом (ПТФЭ). Кинетическая кривая накопления карбонильных групп при окислении полиэтилена на ПТФЭ, соответствующая по характеру кинетической кривой окисления свободных полиэтиленовых образцов, была взята нами за контрольную кривую, относительно которой оценивалась активность металлов к окислению полимера. Полученные данные показывают, что поверхность латуни ускоряет окисление полиэтилена на ранней стадии термообработки, а затем скорость накопления карбонильных групп постепенно замедляется и, наконец, практически не зависит от длительности термообработки. В итоге при длительной термообработке количество карбонильных групп в пленках, термообработанных на латуни, оказывается меньше, чем в пленках, термообработанных на инертной подложке (ПТФЭ). Следовательно, при окислении полиэтилена на латуни происходит переход от катализа к ингибированию. Аналогичное явление наблюдается для пленок, окисленных на поверхности меди (рис. 1, 3). Предельные значения оптической плотности полосы поглощения карбонильных групп для пленок, окисленных на латуни (0,95), выше, чем окисленных на меди (0,65), а время достижения предельных значений соответственно больше. Кроме того, на ранней стадии катализа степень окисления полиэтилена на латуни несколько ниже, чем на медп. В отличие от меди, для цинка не наблюдается ингибирования окисления полиэтилена (кривая 2), а активность цинка на стадии катализа окисления ниже, чем меди. Таким образом, на процесс контактного окисления полиэтилена на латуни оказывают влияние оба компонента сплава (медь и цинк), но определяющее значение имеет медь.

На рис. 1б, в представлены данные по окислению полиэтиленовых пленок, отделенных после контактной термообработки от поверхности металла. Время окисления пленок в контакте с металлической подложкой оказывает существенное влияние на окисление пленок, отделенных от подложки. При этом характер окисления пленок зависит от природы подложки, на которой они предварительно термообработывались. Так, для

пленок, термообработанных на цинке, скорость окисления тем выше, чем больше время контактной термообработки. Для пленок, термообработанных на меди, скорость окисления сначала возрастает, а затем уменьшается и, наконец, становится практически равной нулю (рис. 1б). Увеличение скорости характерно для пленок, отделенных от меди на стадии катализа окисления подложкой (кривая 5), а уменьшение скорости — для пленок, отделенных от меди на стадии перехода от катализа к ингибированию (кривая 6).

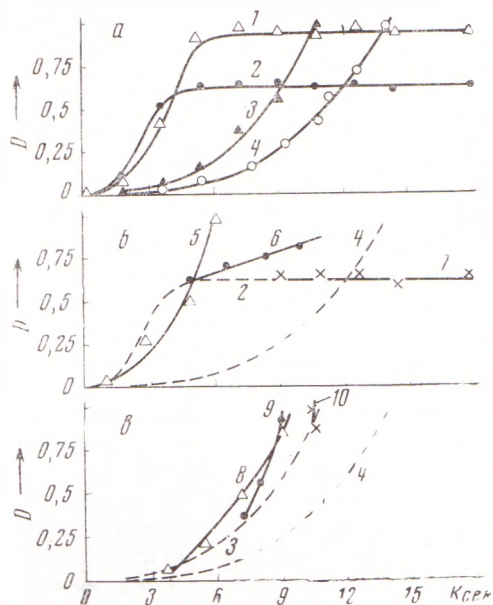


Рис. 1

Рис. 1. Накопление карбонильных групп (1720 см^{-1}) при 423° К в пленках П-2070 при окислении на поверхности латуни (1), меди (2), цинка (3), политетрафторэтилена (4); в пленках П-2070, отделенных от меди на стадии катализа (5), перехода от катализа к ингибированию (6) и ингибирования (7); в пленках П-2070, отделенных от цинка при различном времени контактного окисления (8, 9, 10 — соответственно 3,6; 7,2 и 10,5 ксек.)

Пленки, отделенные от меди на стадии ингибирования, не окисляются (кривая 7) и оказывают на окисление полиэтиленовых пленок, помещенных на их поверхность, такое же влияние, как и поверхность меди (рис. 2). Пленки, окисленные на поверхности латуни, после отделения от подложки, обладают свойствами, аналогичными по характеру свойствам пленок, окисленных на

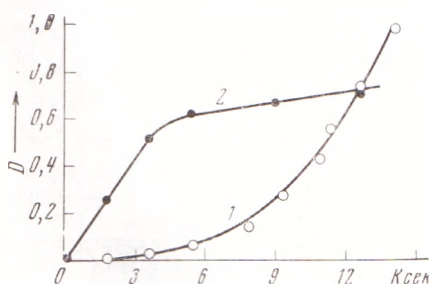


Рис. 2

Рис. 2. Накопление карбонильных групп (1720 см^{-1}) в пленках П-2070, термообработанных на поверхности полиэтиленовой пленки, отделенной от поверхности меди на стадии ингибирования окисления (2) и на поверхности политетрафторэтилена (1). Здесь и на рис. 3 и 4 т. окисл. 423° К

меди. Полученные данные показывают, что пленки, окисленные на металле, обладают «памятью» о подложке, приобретая некоторые свойства, характерные для подложки. Последнее легко объясняется, если катализ и ингибирование при контактном окислении полимера на металлах рассматривать как следствие диффузии в объем полимера металлсодержащих соединений — продуктов контактных реакций расплава полимера с металлом (1).

При контактном окислении расплава полиэтилена на меди и цинке наблюдается растворение поверхности металла на стадии катализа окисления, а в и.к. спектрах полиэтиленовых пленок появляются полосы поглощения в области $1540\text{--}1640\text{ см}^{-1}$, характерные для солей карбоновых кислот, комплексов металлов, двойных связей. Эти полосы наблюдаются после начала процесса окисления, характеризуемого поглощением в области $1700\text{--}1780\text{ см}^{-1}$ (рис. 3а, в). В области $1700\text{--}1780\text{ см}^{-1}$ для пленок, окисленных как на меди, так и на цинке, различаются пики на 1720 , 1740 и 1780 см^{-1} , которые можно отнести к карбонильным группам в кетонах, альдегидах или сложных эфирах и перекисных соединениях. Поглоще-

ние в области $1540-1640\text{ см}^{-1}$ характерно только для полиэтиленовых пленок, термообработанных на растворяющихся в объеме расплава полиэтилена металлах (цинк, медь, свинец и др.), но отсутствует в пленках, термообработанных на политетрафторэтилене. Не наблюдаются эти полосы и в пленках, термообработанных на стекле и алюминии — материалах, не растворяющихся в расплаве полиэтилена. Положение характерных пиков в области $1540-1640\text{ см}^{-1}$ зависит от природы металла. Так, для свинца ⁽¹⁾ наблюдается пик на 1540 см^{-1} , меди — на 1580 и

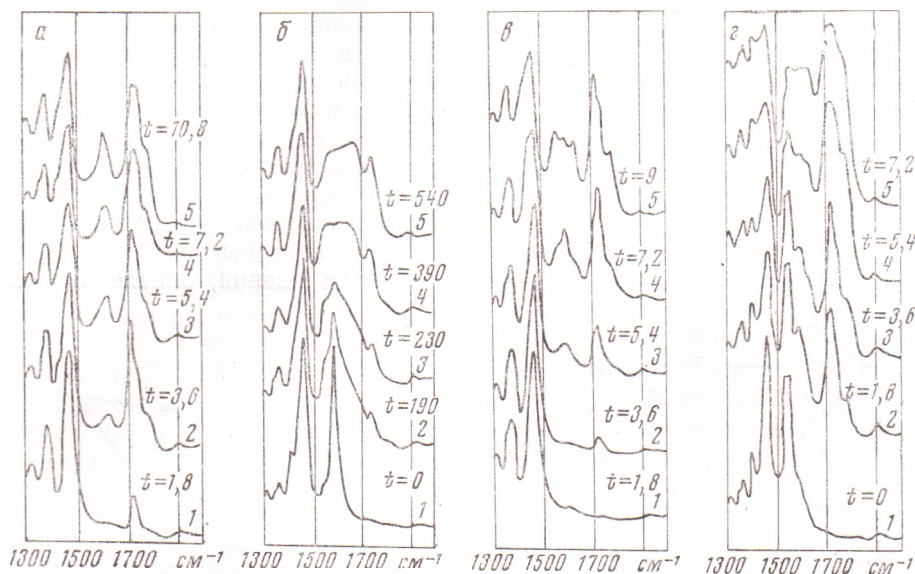


Рис. 3. И.-к. спектры пленок П-2070 (а, в), окисленных на поверхности меди (а) и цинка (в), а также пленок П-4070 (б, г), наполненных 10 вес. % стеарата меди (б) и стеарата цинка (г). (t — время окисления в сек.)

1640 см^{-1} (рис. 3а), цинка на $1540-1560$, $1580-1600$ и 1640 см^{-1} (рис. 3в). Пики на 1540 см^{-1} для свинца, $1580-1600\text{ см}^{-1}$ для меди и $1540-1560\text{ см}^{-1}$ для цинка можно отнести к металлсодержащим соединениям типа солей карбоновых кислот или комплексов металлов. Действительно, для полиэтилена, наполненного стеаратом свинца ⁽¹⁾, стеаратом меди (рис. 3б) и стеаратом цинка (рис. 3г) наблюдается поглощение соответственно в области 1540 , $1580-1600$ и $1540-1560\text{ см}^{-1}$. Поглощение в области $1600-1640\text{ см}^{-1}$ связано, по-видимому, с двойными связями, образующимися при окислении. Поглощение в этой области появляется раньше, чем поглощение в области $1580-1600\text{ см}^{-1}$ для меди и $1540-1560\text{ см}^{-1}$ для цинка (рис. 3). В и.-к. спектрах пленок, окисленных на латуни, также наблюдается поглощение в области $1540-1640\text{ см}^{-1}$ с пиками, характерными для пленок, окисленных на компонентах латуни (меди и цинка).

Если в контактном окислении полиэтилена на меди и цинке определяющую роль играют металлсодержащие соединения типа солей карбоновых кислот, диффундирующих с границы адгезионного контакта в объем расплава полимера, то искусственное увеличение такого рода соединений в объеме полимера должно приводить к аналогичным результатам. Действительно, при введении в полиэтилен стеарата цинка наблюдается ускорение окислительного процесса. Чем больше введено стеарата цинка, тем выше скорость окисления (рис. 4б). Стеарат меди (рис. 4а) при малых концентрациях ускоряет окисление полиэтилена (кривые 1, 2), а при больших концентрациях наблюдается подавление окислительных процессов (1, 3-6). На стадии ингибирования уменьшается оптическая

плотность полосы поглощения, соответствующей стеарату меди (рис. 3б; рис. 4а, 4', 5', 6'). Происходит, по-видимому, разрушение или преобразование стеарата. Последнее явление наблюдается и для пленок со стеаратом цинка. Постепенно в процессе окисления спектры в области $1540-1640\text{ см}^{-1}$ для пленок, наполненных стеаратом цинка, становятся аналогичными спектрам (5) пленок, окисленных на поверхности цинка (рис. 3в, г).

При контактном окислении полиэтилена на сплавах, компоненты которых обладают различной способностью к растворению в расплаве полимера, происходит изменение химического состава и структуры сплава. Поверхность двухкомпонентного сплава искусственно обогащается металлом, обладающим более низкой способностью к растворению или совсем не растворяющимся. Например, для композиционного материала алюминий—медь, полученного методом вакуумного термического напыления, термообработка в контакте с расплавленной полиэтиленовой пленкой приводит к образованию тонкого поверхностного слоя, целиком состоящего из алюминия, за счет избирательного растворения меди. При контактном окислении полиэтилена на латуни происходит растворение обоих компонентов сплава, но скорость растворения цинка несколько выше. Поверхностный слой латуни обогащается медью, приобретая характерный для меди красный цвет. Способность расплавов полимеров избирательно растворять металлы положена в основу разработанного в Институте механики металлополимерных систем АН БССР способа изменения состава и структуры металлических сплавов (4).

Институт механики металлополимерных систем
Академии наук БССР
Гомель

Поступило
4 VI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. И. Егоренков, Д. Г. Лин, В. А. Белый, ДАН, **207**, № 2, 397 (1972).
² В. А. Белый, Н. И. Егоренков, Д. Г. Лин, Высокомолек. соед., **Б14**, № 10, 787 (1972). ³ Н. И. Егоренков, Д. Г. Лин, В. А. Белый, Докл. АН БССР, **16**, № 11, 1012 (1972). ⁴ В. А. Белый, Н. И. Егоренков и др., Авт. свид. СССР 354007.

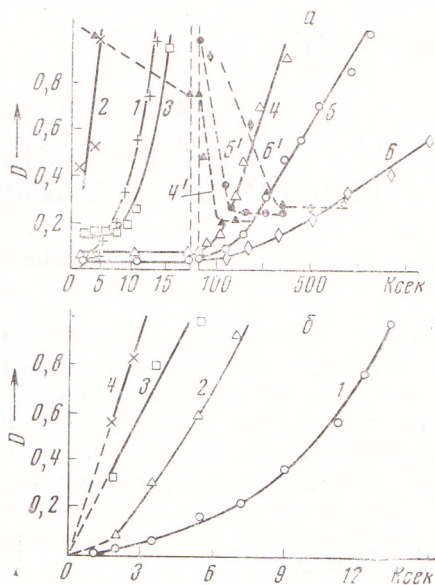


Рис. 4. Накопление карбонильных групп (1720 см^{-1}) при окислении пленок из П-4070, наполненных стеаратом меди (а) и стеаратом цинка (б). 1–6 — содержание стеарата меди 0; 0,25; 0,5; 3; 5 и 10 вес.% соответственно; 4', 5' и 6' — изменение содержания стеарата меди в пленках 3; 5 и 10 вес.% стеарата; 1–4 — содержание стеарата цинка 0; 0,1; 0,25 и 10 вес.%