

КОНТАКТНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ИНГИБИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НА МЕДИ ПРИ НЕРАВНОМЕРНОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ АНТИОКСИДАНТА

© Д.Г.Лин, Е.В.Воробьева

Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины, Белоруссия

Поступило в Редакцию 3 октября 2010 г.

Изучена окислительная стойкость полиэтиленовых пленок, содержащих антиоксидант, сосредоточенный только в поверхностном слое полимера или только в слое, граничащем с подложкой. Исследованы особенности окисления полиэтиленовых пленок с неравномерным распределением аминного (неозон Д) и фенольного (ирганокс 1010) антиоксидантов на каталитически активной медной подложке в зависимости от природы антиоксиданта.

Окисление полиэтиленовых (ПЭ) пленок в контакте с активными металлами сопровождается переносом соединений металла-подложки в объем полимера [1, 2]. Переносимые металлсодержащие соединения, представляющие собой гидратированные и негидратированные карбоксилаты [3], катализируют окислительные превращения в полимерах [2, 4]. С целью подавления окисления полимера, а также дезактивации каталитического действия переносимого металла в полимеры вводят антиоксиданты (АО). Полимеры, содержащие АО, имеют более продолжительный индукционный период окисления (ИПО), зависящий от активности металлической подложки, в контакте с которой ведется окисление. Установлено, что замена пассивной подложки на активную, как правило, приводит к сокращению ИПО пленок полимера [5], хотя в отдельных случаях возможны отклонения от этого правила. Так, например, контакт медной подложки с ПЭ, ингибированным аминным АО – неозоном Д, сопровождается увеличением эффективности АО [6]. Аналогичный эффект обнаружен при окислении на цинковых подложках ПЭ пленок, содержащих фенольный АО – ирганокс 1010 [7].

Окисление полимерных пленок на воздухе протекает неравномерно по их толщине. Наиболее интенсивному воздействию подвергается поверхностный слой образца, в который облегчен подвод кислорода в зону реакции и отвод оттуда газообразных продуктов, образующихся в ходе окислительных превращений. В глубине пленки окисление сдерживается главным образом из-за уменьшающегося по мере удаления от поверхности образца парциального давления кислорода. Кроме того, на развитие окисления оказывает влияние природа металлической подложки, которая может интенсифицировать

окисление полимера. В результате в пленке такого образца возникают две зоны интенсивного окисления полимера: одна в поверхностном слое образца, другая – в слое, прилегающем к подложке. В зависимости от температурно-временных режимов и других условий эксплуатации скорости окислительных превращений в этих зонах могут существенно различаться.

Представленная схема развития окисления по толщине образца существенно усложняется при введении в полимер АО. Если подложка неактивная, то локализация окисления в поверхностном слое пленки приводит к ускоренному расходу АО в этой части образца. Далее определяющим уже становится диффузионное поступление АО в зону реакции. Если АО достаточно подвижен, то происходит перенос АО из глубинных слоев образца в зону его интенсивного расходования, и переход реакции окисления полимера в стадию автокатализа на некоторое время сдерживается. Затем по мере расходования АО окислительный процесс вступает в заключительную – автокаталитическую стадию и распространяется во всем объеме образца. В случае активной подложки АО одновременно сдерживает развитие окисления в двух локальных зонах: поверхностном и граничном с подложкой слоях полимера. Соответственно образуются два диффузионных потока АО из срединной части образца в эти зоны. Естественно, что со временем любой из двух этих потоков может стать недостаточным для эффективного подавления реакций окисления полимера и наступит автокаталитическое развитие процесса в той зоне, в которой концентрация АО опустилась ниже критического уровня. Как видно, в вопросе контактного окисления ингибированных полимерных пленок на активных подложках край-

не важным является распределение АО в объеме окисляемого материала.

Целью работы явилось изучение особенностей и механизма контактного окисления пленок ингибированного ПЭ, в которых перед испытанием искусственно создавали неравномерное распределение АО.

Экспериментальная часть

В экспериментах использовали порошкообразный (дисперсность до 250 мкм) нестабилизированный ПЭ низкого давления (ГОСТ 16338–85, марка 20308–005). В качестве антиоксидантов применяли неозон Д (N-фенил-2-нафтиламин, ГОСТ 39-79) – АО аминного типа и ирганокс 1010 (эфир 3,5-дитрет-бутил-4-гидроксибензилпропионовой кислоты и пентаэритрита) – АО фенольного типа.

Введение АО в ПЭ осуществляли с использованием растворителя (ацетон). Для этого навески порошков АО и ПЭ помещали в растворитель, полученную суспензию полимера в растворе АО перемешивали на магнитной мешалке в течение 15 мин, затем высушивали на воздухе при комнатной температуре до полного удаления растворителя. Из смесей АО и ПЭ методом термического прессования (температура 150°C, давление 70–80 кгс·см⁻², продолжительность 30–90 с) получали полимерные пленки толщиной 50 и 100 мкм. Из пленок формировали образцы для исследований, которые затем окисляли на подложках из меди (марка М1) или пластинах КВг. Окисление проводили при температуре 150°C в термошкафах при свободном доступе кислорода воздуха.

При испытаниях использовали три вида образцов полимерных пленок (рис. 1). Два из них (образцы А и В представляли собой двухслойный проплавленный пакет из пленок толщиной по 50 мкм). Первая из этих пленок содержала равномерно распределенный АО в количестве 0.2 мас%, во второй АО отсутствовал. В образце А пленка с АО при окисле-

нии непосредственно контактировала с подложкой, в образце В, наоборот, пленка ингибированного ПЭ при окислении являлась наружной, т.е. была отделена от подложки слоем неингибированного ПЭ. Таким образом, в образцах А и В искусственно создавали неравномерное распределение АО. Образец С представлял собой единую пленку ПЭ удвоенной (100 мкм) толщины, в которой находился равномерно распределенный в объеме пленки АО концентрацией 0.1 мас%. Этот образец, как и образцы А, В, окисляли на подложках из КВг и меди. Как видно, во всех трех образцах суммарное количество введенного АО было одинаковым, только в образцах А, В перед началом испытаний искусственно создавалось неравномерное распределение АО.

Степень окисления ПЭ оценивали по значению показателя интенсивности (экстинкция) полосы 1720 см⁻¹ в ИК спектрах пленок, снятых на Фурье-спектрофотометре Vertex 70 («Bruker», Германия, 2004). Математическое интегрирование спектров поглощения в областях 1720 (границы пика 1840–1670 см⁻¹) и 1475 см⁻¹ (границы пика 1500–1390 см⁻¹) осуществляли, используя программное обеспечение прибора – пакет OPUS 5.5. Если окисление пленок производили на медной подложке, то для спектрофотометрирования пленки отделяли от подложки. Пленки, окисленные на пластинах КВг, спектрофотометрировали без отделения от подложек. Эффективность АО в пленке характеризовали величиной продолжительности ИПО полимерного образца. Окончанием ИПО считали момент достижения значения показателя экстинкции полосы 1720 см⁻¹, равного 0.03 [6, 7].

Для оценки количества металла, перенесенного из подложки в объем полимера, использовали метод атомно-абсорбционного анализа [8]. Для этого пленку, отделенную после термообработки от подложки, озоляли в режиме двустадийной термообработки в муфельной печи [9] и полученный зольный остаток использовали при изготовлении рабочих растворов. Атомно-абсорбционный анализ прово-

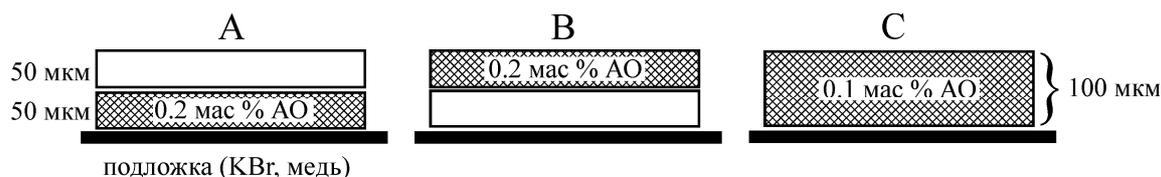


Рис. 1. Схематичное изображение образцов, используемых в исследованиях.
Описание – в тексте.

дили на измерительном комплексе «Сатурн-3» с комплексом «Гафит-2» (Минск, Белоруссия).

На рис. 2 сопоставлены данные по окислению образцов А, В и С на инертной подложке (пластины из КВr). Установлено, что при неравномерном распределении АО (образцы А, В) значения ИПО образцов сокращаются. Так, если в образцах с равномерным распределением ирганокса 1010 (образец С) ИПО равен 31 ч (рис. 2, кривая 6), то при переходе к образцам А, В, содержащим такое же общее количество АО, ИПО соответственно снижается до 3 и 10 ч (рис. 2, кривые 4, 5). Аналогичные зависимости обнаружены в случае образцов ПЭ, ингибированных неозоном Д (рис. 2, кривые 1–3), только здесь различие в значениях ИПО образцов А, В и С выражено менее заметно (рис. 2, кривые 1–3). Последнее скорее всего является свидетельством высокой диффузионной подвижности аминного АО, позволяющей снизить эффект от неравномерного распределения АО в образцах А, В. Из рис. 2 также видно, что снижение ИПО наиболее сильно проявляется в образце А. В этом образце антиокислительная добавка вводится в нижнюю, граничную с подложкой часть образца, в то время как его поверхностный слой перед испытаниями остается неингибированным. Именно поверхностный слой благодаря свободному поступлению кислорода

подвергается наиболее активному окислительному воздействию. Поэтому при отсутствии АО в поверхностном слое в нем развивается интенсивный окислительный процесс. В этих условиях происходит быстрое и неэффективное расходование АО, поступающего из глубинной части образца в зону быстрого окисления. В результате ИПО быстро заканчивается, и в полимере развивается автокаталитическая стадия окисления. В образце А величина ИПО наиболее близка к величине ИПО неингибированного полимера (рис. 2, кривые 1, 4 и 7).

По иному механизму развивается окислительный процесс в образцах, в которых АО перед испытанием находился в поверхностном слое полимера, а нижняя часть образца, прилегающая к подложке, оставалась неингибированной (образец В). В этом случае зона активного окислительного воздействия – поверхностный слой – защищена АО и окисление на начальной стадии развивается в глубинной, удаленной от поверхности части образца, в которой АО отсутствует. Поскольку подвод кислорода воздуха в эту зону ограничен, интенсивность окислительных преобразований заметно ниже. Кроме того, развитие окисления внутри образца сдерживается АО, поступающим из поверхностного слоя. Именно по этой причине скорость накопления карбонильных групп в образце В по истечении

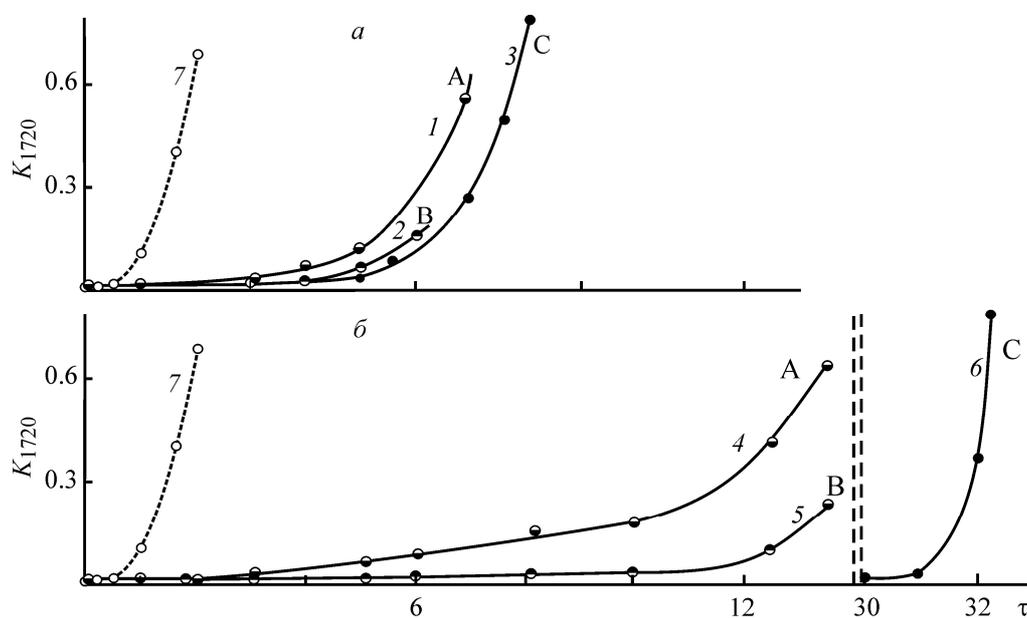


Рис. 2. Зависимость показателя интенсивности полосы поглощения 1720 см^{-1} K_{1720} в ИК спектрах образцов А (1, 4), В (2, 5) и С (3, 6), содержащих в качестве АО неозон Д (1–3) и ирганокс 1010 (4, 6), от продолжительности окисления τ (ч) при 150°C на подложках КВr.

a – неозон Д, *b* – ирганокс 1010.

7 – неингибированный полимер.

ИПО заметно ниже, чем в образце А. Таким образом, при окислении образцов неравномерно ингибированного ПЭ на пассивной подложке (КВг) продолжительность ИПО полимера снижается. Эффект снижения является наиболее заметным в образцах, поверхностный слой которых в исходном состоянии не содержит АО.

Картина контактного окисления образцов ПЭ с неравномерно распределенным АО заметно осложняется, если подложка является активной. В данном случае образец С, в котором АО распределен равномерно, по сравнению с образцами А, В, в которые введено удвоенное количество АО либо в верхнюю, либо в нижнюю половину полимерного слоя, также имеет более высокую продолжительность ИПО (рис. 3, 4, кривые 1–3). Роль активной подложки проявляется в том, что по истечении ИПО окислительный процесс в образце В развивается достаточно быстро и отсутствует такое резкое отставание в кинетике накопления карбонильных групп по сравнению с образцом А, которое было характерным для образцов на пассивной подложке. По завершении ИПО окисление образца В на меди практически не сдерживается АО, находящимся в нем. Другая особенность окисления образцов на активных подложках связана с зависимостью соотношения значений ИПО для образцов А, В от природы АО. Так, при использовании в качестве АО неозона Д продолжительность ИПО образца В оказалась более низкой, чем образца А (рис. 3, кривые 1, 2). В образцах, ингибированных фенольным АО – ирганоксом 1010, соотношение между ИПО образцов А, В является обратным – в образце В величина ИПО несколько выше (рис. 4, кривые 1, 2).

Объяснение особенностей окисления образцов в контакте с активной металлической подложкой следует в первую очередь связывать с переносом металла-подложки в объем окисляемого полимера. Поступление в пленку полимера металла в виде растворимых металлосодержащих соединений приводит к катализу окислительных процессов [2, 4] и как следствие к ускоренному расходованию АО и соответственно к сокращению ИПО. На рис. 3, 4 (кривые 4, 5) представлены данные по накоплению меди в образцах А, В и С. Как видно, при неравномерном введении АО в полимер (образцы А, В) перенос меди в ПЭ фиксируется заметно раньше по сравнению с образцом, в котором ингибирующая добавка вводилась равномерно (образец С). При этом независимо от природы АО кинетические кривые накопления меди в образцах А, В практически совпадают (рис. 3, 4, кривые 4). Последнее свиде-

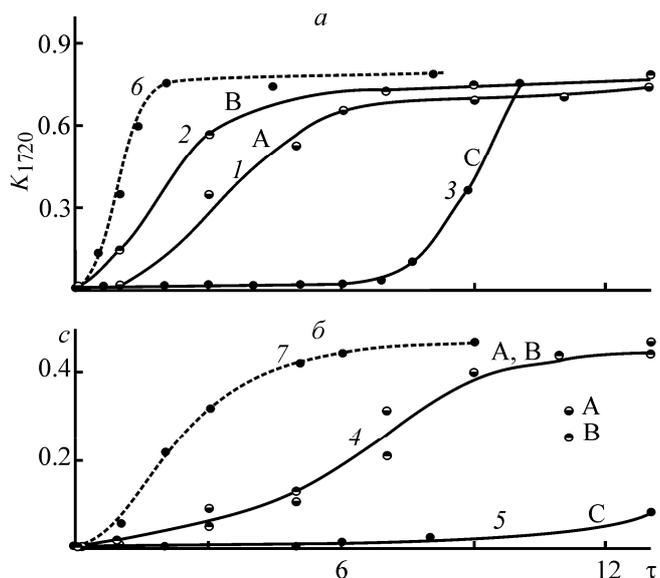


Рис. 3. Зависимость показателя интенсивности полосы поглощения 1720 см^{-1} K_{1720} в ИК спектрах (а) и концентрации металла подложки c (%) (б) в образцах А (1, 4), В (2, 4) и С (3, 5), содержащих в качестве АО неозон Д, от продолжительности окисления τ (ч) при 150°C на медных подложках. 6, 7 – неингибированный полимер, окисленный на меди; то же для рис. 4.

тельство о том, что при неравномерном введении наличие АО в зоне контакта полимера с медью (образец В) не сдерживает перенос металла. Уже отмечалось, что при испытании образца А в поверхностном слое полимера образуется зона интенсивного окисления и возникает диффузионный перенос АО из нижней части образца в зону реакции, где он быстро расходуется. Отток АО из граничного слоя полимера создает благоприятные условия для образования медьсодержащих соединений и переноса их в объем образца. В образце В направление диффузионного переноса АО является противоположным – из поверхностного слоя внутрь образца. Зарождающиеся окислительные реакции в глубинной части образца вызывают повышенный расход АО, поэтому в процессе развития окислительных превращений в образце В ингибитор вряд ли достигнет металлической подложки. Естественно, что в образце В образование и накопление медьсодержащих соединений также не ограничивается. Этим объясняется то, что кинетические зависимости накопления меди в образцах А, В по существу совпадают (рис. 3, 4, кривые 4).

Окисление равномерно ингибированных неозоном Д ПЭ пленок на активной медной подложке приводит к неожиданному результату. Величина ИПО

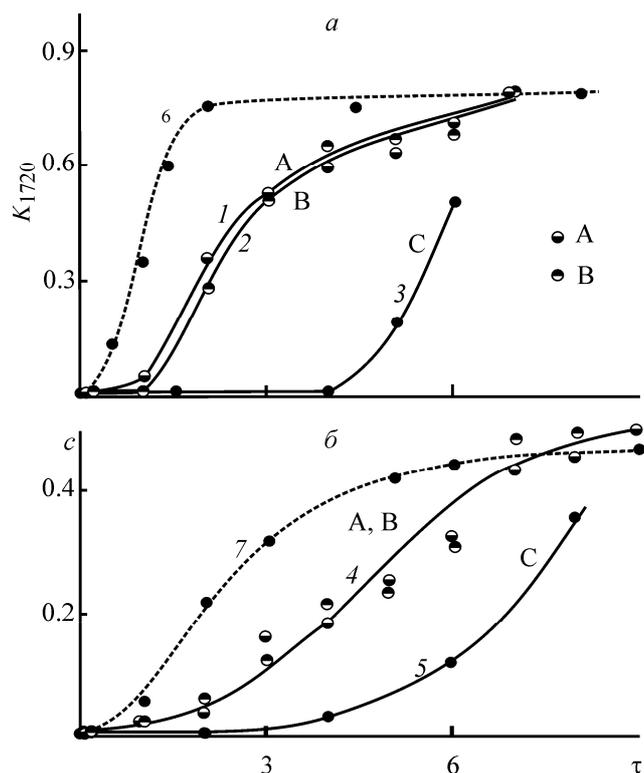


Рис. 4. Зависимость показателя интенсивности полосы поглощения 1720 см^{-1} K_{1720} в ИК спектрах (а) и концентрации металла подложки c (%) (б) в образцах А (1, 4), В (2, 4) и С (3, 5), содержащих в качестве АО ирганокс 1010, от продолжительности окисления τ (ч) при 150°C на медных подложках.

таких образцов по сравнению с образцами на пассивной подложке не уменьшается, а, наоборот, увеличивается (рис. 2, 3, кривые 3). Это интересное явление было достаточно подробно исследовано в работах [10, 11]. Установлено, что в ходе термообработки неозона Д на воздухе в контакте с медью аминный АО превращается в нитроксильные радикалы, которые обладают более высоким ингибирующим эффектом. По-видимому, эта особенность в поведении неозона Д является причиной того, что ИПО образца А выше, чем образца В (рис. 3, кривые 1, 2). Кроме того, при использовании аминного АО перенос меди в полимер протекает менее интенсивно, чем при использовании фенольного АО. Об этом можно судить по тому, что в образце С, ингибированном ирганоксом 1010, перенос меди в пленку полимера происходит еще на стадии ИПО

(рис. 4, кривые 3, 5). Такое поведение совершенно не характерно для образца С, ингибированного неозоном Д (рис. 3, кривые 3, 5), – здесь заметный перенос меди фиксируется лишь по истечении ИПО.

Выводы

1. Неравномерное распределение антиоксиданта в полимере приводит к сокращению индукционного периода окисления независимо от того, на активной или пассивной подложке ведется окисление.
2. Полиэтиленовые пленки на меди, содержащие аминный антиоксидант только в граничном с подложкой слое, имеют более высокую окислительную стойкость по сравнению с пленками, в которых антиоксидант содержится только в поверхностном слое.

Список литературы

- [1] Белый В.А., Егоренков Н.И., Плескачевский Ю.М. // Высокомолекуляр. соединения. 1970. Т. 12Б. С. 643–644.
- [2] Лин Д.Г., Воробьева Е.В. // ЖПХ. 2001. Т. 74. № 6. С. 998–1002.
- [3] Егоренков Н.И. Закономерности изменения адгезионных, фрикционных и физико-химических свойств полимерных пленок на металлах при термических воздействиях: Автореф. докт. дис. Киев, 1986. 32 с.
- [4] Егоренков Н.И., Лин Д.Г., Белый В.А. // ДАН СССР. 1972. Т. 207. № 2. С. 397–400.
- [5] Лин Д.Г. Научные принципы создания слоистых металлополимерных машиностроительных материалов с использованием термопластов и эластомеров: Автореф. докт. дис. Гомель, 1993. 53 с.
- [6] Лин Д.Г., Воробьева Е.В., Марченко Н.В. // ЖПХ. 2005. Т. 78. № 9. С. 1527–1532.
- [7] Лин Д.Г., Воробьева Е.В., Марченко Н.В. // ЖПХ. 2008. Т. 81. № 11. С. 1866–1867.
- [8] Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров: Учеб. пособие. Казань: КГТУ, 2002. 604 с.
- [9] А.с. 1226119 СССР, МКИ G 01 N 1/28. Способ озонирования образца полимера для электрохимического анализа.
- [10] Лин Д.Г., Воробьева Е.В. // ЖПХ. 2003. Т. 76. № 5. С. 856–859.
- [11] Лин Д.Г., Воробьева Е.В., Марченко Н.В. // ЖПХ. 2004. Т. 77. № 9. С. 1539–1542.