

УДК 541.64 : 542.943 : 546.56

© 1991 г. А. И. Кузавков, И. И. Уголев, Н. И. Егоренков

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ИОНОВ Cu^{2+}
В ПОЛИЭТИЛЕНОВЫЕ ПЛЕНКИ ПРИ ИХ ТЕРМИЧЕСКОМ
ОКИСЛЕНИИ НА МЕДИ**

Методом ЭПР изучен перенос в ПЭ ионов Cu^{2+} , образующихся на границе адгезионного контакта в процессе окисления расплавленных ПЭ-пленок на меди. В широком интервале температур определены параметры диффузии ионов и кинетики образования карбонильных соединений в граничащем с медью слое. В области малых толщин пленок процесс диффузии ионов меди связан с распространением фронта реакции окисления ПЭ и участием ионов меди в реакциях окисления. В толстых пленках диффузия ионов меди имеет двухступенчатый характер, обусловленный запаздыванием процесса автокатализитического окисления наружного слоя относительно катализируемого соединениями меди окисления граничащего с металлом слоя ПЭ.

Термическое окисление полиолефинов на поверхности металлов, образующих ионные оксиды (меди, цинк, железо, свинец и др.), сопровождается появлением в граничащем с подложкой слое солей металлов и органических кислот (карбоксилатов металлов) и их переносом в объем полимера [1–5]. Это явление наблюдается как при твердофазном [2, 3, 5], так и при жидкофазном (в расплаве) [1, 4] окислении полимера. В процессе окисления гетерогенный катализ термического окисления полимера поверхностью металла переходит в гомогенный катализ карбоксилатами металла, дифундирующими в объем полимерного слоя [1, 5]. Расстояния от границы адгезионного контакта, на которых в объеме полимера различными экспериментальными методами обнаруживается металл, составляют от нескольких десятков (железо) [6] до нескольких сотен (меди) [5, 7, 8] микрометров.

При определенных условиях (температуре и продолжительности ее действия, толщине слоя полимера) металл (например, медь) обнаруживается в наружном слое пленки. Однако в литературе отсутствуют сведения о кинетике переноса металлов в полимерах и параметрах их диффузии. Ранее в работе [8] методом ЭПР было показано, что при термическом окислении полимеров различной природы (полиолефины, полиакетали, каучуки, полиэфиры, полиамиды) на поверхности меди в них образуются соединения двухвалентной меди. Метод ЭПР ионов меди обладает рядом преимуществ перед другими методами определения металла в полимерах (химическим, ИК-спектроскопии, атомно-абсорбционным анализом), поскольку является неразрушающим, обладает высокой чувствительностью, а также дает возможность определять ионы меди в сильно окисленных пленках ПЭ. В последнем случае метод ИК-спектроскопии использовать невозможно вследствие сильного поглощения ИК-излучения карбонильными группами в области $1600\text{--}1800 \text{ см}^{-1}$, что приводит к перекрыванию полосы поглощения ионизированной карбоксильной группы карбоксилатов меди в области $1550\text{--}1650 \text{ см}^{-1}$.

Цель работы – изучение методом ЭПР переноса ионов в расплаве термически окисляющегося на меди ПЭ и оценка параметров их диффузии.

В экспериментах использовали ПЭВП (ГОСТ 16338-77) и фольгу толщиной 50 мкм из меди марки М1 (ГОСТ 5638-75). Пленки из ПЭВП толщиной 50–500 мкм получали методом термического прессования при 423 ± 5 К. Окисление пленок на меди проводили в среде воздуха при 403–463 К. Окисленные образцы охлаждали до

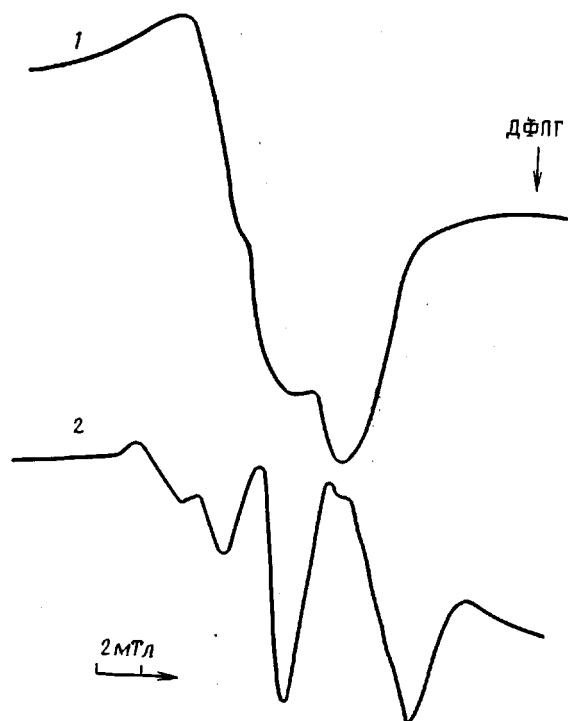


Рис. 1. Спектры ЭПР ионов Cu^{2+} в окисленной на меди при 423 К в течение 5 ч (1) и 10 мин (2) ПЭ-пленке толщиной 300 мкм

комнатной температуры, фольгу отслаивали и с обеих поверхностей пленок скользили снимали слой полимера толщиной 10–15 мкм. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре ERS-230 на частоте 9 ГГц, а ИК-спектры – на спектрофотометре «Specord IR-75» при 290 ± 2 К. За кинетикой окисления ПЭ следили по изменению показателя поглощения карбонильных групп $K_{\text{с-о}}$. О проникновении меди в полимер судили по появлению сигнала ЭПР ионов Cu^{2+} в области индукции магнитного поля ~ 330 мГл, а об их количестве – по величине амплитуды сигнала, так как расчеты показали, что изменение формы и ширины сигнала практически не изменяет площадь под полосой поглощения. Коэффициент диффузии ионов Cu^{2+} в расплаве рассчитывали по формуле $D = l^2/6\theta$, где l – толщина пленки; θ – время запаздывания (проникновения) ионов в наружный слой пленки. Предварительными экспериментами было установлено, что ионы Cu^{2+} появляются в граничащем с медью слое ПЭ сразу же после контактирования расплава с металлом. Поэтому при определении времени запаздывания не учитывали возможный период индукции их образования.

На рис. 1 приведены спектры ЭПР образцов ПЭ из наружного (кривая 1) и граничащего с металлом (кривая 2) слоев пленки толщиной 300 мкм, окисленной при 423 К. В спектрах присутствует асимметричная линия ионов Cu^{2+} с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой, состоящей из четырех линий, обусловленной взаимодействием магнитного момента неспаренного электрона с магнитным моментом ядра ($I=3/2$). Представленные на рис. 1 спектры являются типичными для карбоксильных соединений двухвалентной меди [9, 10]. Наличие сверхтонкого расщепления свидетельствует о том, что в рассматриваемом случае ионы меди в ПЭ находятся в виде изолированных моноядерных соединений.

В исследованной области толщин слоя ПЭ и температур расплава ионы Cu^{2+} проникают в наружный слой (на границу раздела полимер – воздух) пленки в процессе ее термического окисления на поверхности меди. Для пленок постоянной толщины время проникновения ионов Cu^{2+} с границы адгезионного контакта в наружный слой экспоненциально уменьшается, а скорость их накопления в этом слое увеличивается с ростом температуры (рис. 2).

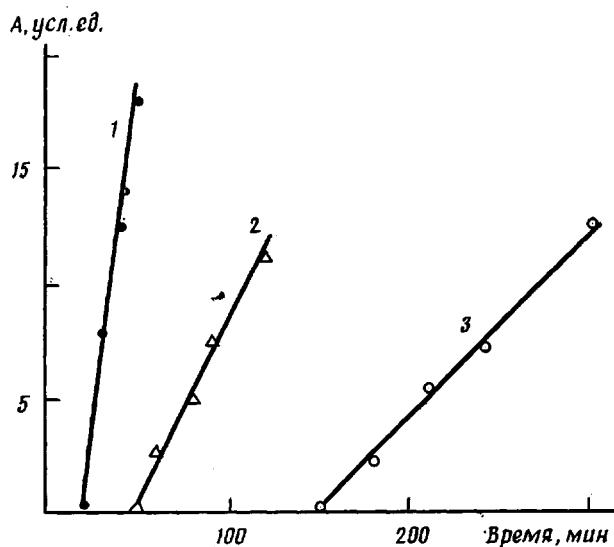


Рис. 2. Зависимость амплитуды сигнала ЭПР ионов Cu^{2+} в наружном слое ПЭ-пленки толщиной 300 мкм от продолжительности ее окисления на меди при 463 (1), 443 (2) и 423 К (3)

При диффузии молекул веществ в изотермических условиях через слой полимера ограниченной толщины время диффузии линейно зависит от квадрата толщины слоя [11]. В нашем случае такой характер зависимости имеет место только для определенной области толщин ПЭ-пленок. Для 423 К это наблюдается для пленок толщиной > 150 мкм (рис. 3). В области толщин < 150 мкм зависимость нелинейна. Это может быть обусловлено тем, что в тонких и толстых пленках скорость диффузии ионов Cu^{2+} в расплаве ПЭ различна. Расчет коэффициентов диффузии D для пленок различной толщины подтверждает такое предположение (таблица). Коэффициенты диффузии рассчитывали в предположении, что образовавшиеся в зоне адгезионного контакта ионы Cu^{2+} диффундируют в однородную в поперечном сечении по физическим и химическим свойствам пленку ПЭ.

Для выяснения правомерности такого подхода, а также причины аномального уменьшения времени проникновения ионов Cu^{2+} для малых толщин пленки необходимо учесть специфику контактного окисления полимерной пленки на поверхности катализически активного металла. Вследствие катализа скорость окисления граничащего с металлом слоя ПЭ значительно выше скорости его окисления в наружном слое пленки, а процесс окисления протекает без периода индукции (рис. 4, кривые 1–4). Кинетика образования карбонильных групп в начальной стадии процесса окисления описывается уравнением реакции первого порядка (рис. 4, кривые 2, 4; таблица). Диффундирующие в расплаве ПЭ ионы меди (входят в состав карбоксилатов [1–5]) образуются в результате взаимодействия карбоновых кислот (конечных продуктов термического окисления ПЭ [12]) с поверхностью меди в присутствии кислорода. Количество карбоксилатов меди в граничащем с металлом слое определяется соотношением скоростей их образования и диффузии в объем полимера. По данным ЭПР, в начальной стадии процесса окисления граничащего слоя количество ионов Cu^{2+} в нем непрерывно возрастает со временем, т. е. скорость образования карбоксилатов выше скорости их диффузии (рис. 4, кривая 5, область 0–30 мин).

При автокаталитическом окислении пленок ПЭ в диффузионном режиме процесс окисления локализуется в наружном слое, а скорость реакции и концентрация продуктов окисления уменьшаются с увеличением расстояния от поверхности пленки. В пленках, окисляемых на меди в диффузионном режиме, два фронта реакции окисления движутся навстреч-

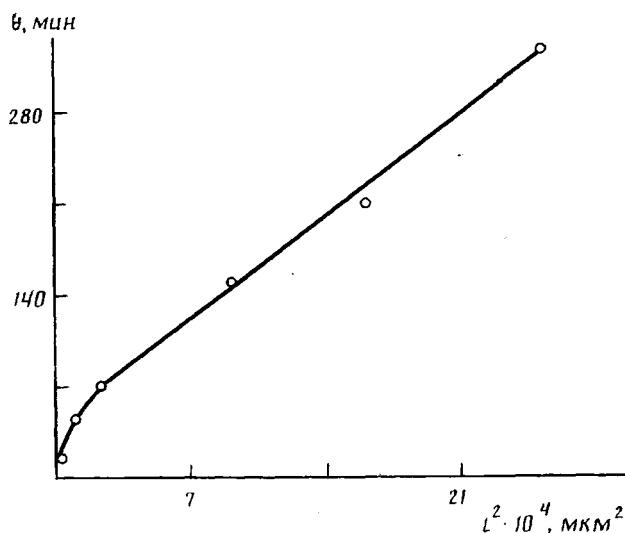


Рис. 3. Зависимость времени проникновения ионов Cu^{2+} в наружный слой от квадрата толщины ПЭ-пленки при 423 К

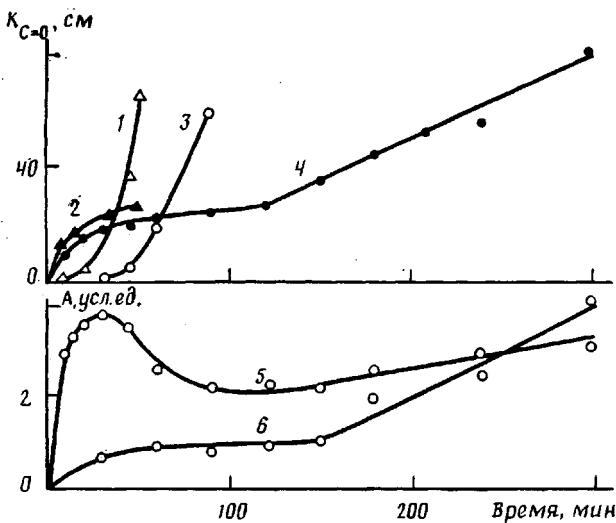


Рис. 4. Влияние продолжительности окисления на меди при 423 К ПЭ-пленки толщиной 50 (1, 2) и 300 мкм (3–6) на накопление карбонильных групп (1–4) и ионов Cu^{2+} (5, 6) в наружном (1, 3) и граничащем с металлом (2, 4, 5) слоях и в объеме пленки (6)

чу один другому: от границы адгезионного контакта и от наружной поверхности пленки. Так как окисление граничащего с металлом слоя полимера происходит за счет кислорода, диффундирующего через пленку, то процесс окисления в нем замедляется и практически прекращается, когда наступает автокаталитическое окисление полимера в наружном слое (рис. 4, кривые 3, 4, область 0–120 мин). Прекращается и процесс накопления ионов Cu^{2+} в граничащем с металлом слое. Их количество в нем затем начинает уменьшаться вследствие диффузии в объем пленки и на кинетической кривой образуется максимум (рис. 4, кривая 5, область 0–120 мин). При этом количество ионов Cu^{2+} в объеме всей пленки остается постоянным (рис. 4, кривая 6, область 0–120 мин), а в наружном слое пленки ионы меди еще не фиксируются (рис. 2, кривая 3). Происходит в основном перераспределение ионов Cu^{2+} в окисленном граничащем

Параметры диффузии ионов Cu²⁺ в ПЭ и образования карбонильных групп

T, K	Толщина пленки, мкм	D · 10 ⁸ , см ² /с	D' · 10 ⁸ , см ² /с	K _{C=O} · 10 ⁴ с ⁻¹
403	300	0,46	—	—
423	50	0,46	—	5,1
423	100	0,62	1,39	7,1
423	150	0,90	2,78	8,0
423	300	1,67	3,85	8,1
423	400	2,12	—	—
423	500	2,10	4,43	7,1
443	300	5,00	8,68	20,1
463	300	12,5	28,9	57,1

Примечание. Были получены следующие значения энергий активации (кДж/моль): E_D = 85; E_{D'} = 83 и E_{C=O} = 79.

с металлом слое ПЭ. Кислородсодержащие продукты термоокислительной деструкции ПЭ из наружного слоя диффундируют в объем пленки одновременно с продвижением фронта окисления и со временем достигают границы адгезионного контакта. Вследствие этого в граничащем с медью слое наблюдается повторный рост количества карбонильных групп и ионов Cu²⁺ (рис. 4, кривые 4, 5, область 120–300 мин). Общее количество ионов меди в объеме пленки соответственно возрастает (рис. 4, кривая 6, область 120–300 мин), и они фиксируются в наружном слое (рис. 2, кривая 3).

В тонких пленках фронт окисления и продуктов контактных реакций, движущийся от границы адгезионного контакта к наружному слою, достигает его раньше, чем в этом слое начинается автокаталитическое окисление, а наблюдаемое экспериментально снижение периода индукции в наружном слое в области малых толщин (нелинейный участок кривой на рис. 3) по сравнению с толстыми пленками (рис. 4, кривые 1, 3) обусловлено катализом процесса окисления ПЭ ионами меди.

Характер распределения продуктов окисления ПЭ на меди по сечению пленки зависит от продолжительности окисления и толщины пленки [7]. В тонких пленках концентрация продуктов окисления монотонно снижается в направлении к наружному слою. Аналогичный характер имеет распределение в толстых пленках на стадии периода индукции окисления наружного слоя (рис. 5, кривая 1). На стадии автокаталитического окисления градиент концентрации продуктов окисления возникает также в наружном слое пленки, а наименее окисленным оказывается средний слой [7]. При диффузии ионов Cu²⁺ в ПЭ зона катализируемого медью, но протекающего с малой скоростью вследствие недостатка кислорода окисления смещается в объем пленки. Эта зона может не пропускать в граничащий с металлом слой кислород, диффундирующий через окисляющуюся пленку. По-видимому, вследствие этого в граничащем с металлом слое ПЭ возникает градиент концентрации продуктов окисления, направленный к поверхности меди, а в поперечном сечении пленки появляется максимум степени окисления, который смещается со временем к наружному слою пленки (рис. 5, кривые 2, 4). Таким образом, в толстых пленках в поперечном сечении возникает неоднородность свойств полимера, что должно отражаться на кинетике диффузии ионов Cu²⁺. Условно такую пленку можно представить состоящей из трех или четырех (в зависимости от продолжительности окисления) слоев, степень окисления ПЭ в которых различна.

Одновременно с прекращением процесса окисления в граничащем с медью слое ПЭ и замедлением движущегося от границы адгезионного контакта к наружному слою пленки фронт окисления может ускоряться диффузия ионов Cu²⁺ в глубь полимера. Так, для продолжительности

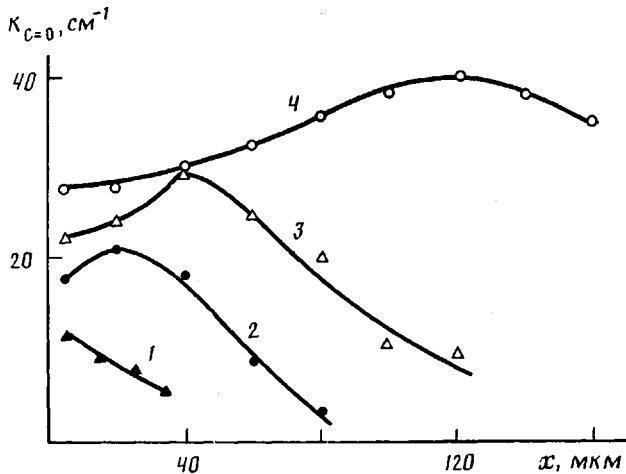


Рис. 5. Распределение карбонильных групп по сечению ПЭ-пленки толщиной 300 мкм, окисленной на меди при 423 К в течение 15 (1), 30 (2), 60 (3) и 120 мин (4), в направлении от подложки к наружному слою

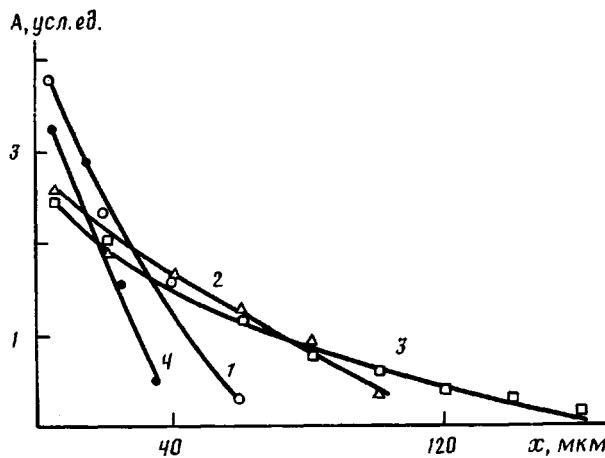


Рис. 6. Распределение ионов Cu^{2+} по сечению ПЭ-пленки толщиной 300 мкм, окисленной на меди при 423 К в течение 30 (1), 60 (2), 120 (3) и 15 мин (4)

окисления 30 мин глубина проникновения ионов в пленку составляет ~ 60 мкм, а для 60 мин ~ 100 мкм (рис. 6, кривые 1, 2). Это может быть обусловлено тем, что соединения меди практически не диффундируют в неокисленный ПЭ [13]. Поэтому разумно предположить, что появление ионов Cu^{2+} в наружном слое толстых пленок (>150 мкм для 423 К) является следствием встречи двух фронтов окисления. Об этом свидетельствует тот факт, что для продолжительности окисления 120 мин глубина проникновения ионов Cu^{2+} в пленку составляет ~ 170 мкм (рис. 6, кривая 3). Следовательно, целесообразно при расчете коэффициентов диффузии ионов Cu^{2+} по времени их проникновения в наружный слой пленки учитывать уменьшение ее толщины на величину, соответствующую глубине проникновения ионов на стадии катализируемого медью окисления граничащего с металлом слоя, а в качестве времени запаздывания использовать разность между значением периода индукции окисления наружного слоя или временем прекращения реакции окисления в граничащем с медью слое и временем встречи двух фронтов окисления.

Рассчитанные с учетом этих двух обстоятельств коэффициенты диффузии D' приведены в таблице. Их значения оказались в 2–3 раза выше

коэффициентов диффузии, вычисленных без учета особенностей контактного окисления полимера на поверхности катализически активного металла. Для начальной стадии процесса контактного окисления и проникновения ионов Cu^{2+} в ПЭ, когда толщина окисленного граничащего с медью слоя существенно меньше толщины пленки, коэффициенты диффузии ионов можно вычислить, считая пленку полубесконечным пространством (в этом случае $D=x^2/\pi t$). Для пленки толщиной 300 мкм и времени диффузии 15 и 30 мин при 423 К они соответственно равны $5,7 \cdot 10^{-9}$ и $6,5 \cdot 10^{-9}$ см²/с. Такие же значения имеют коэффициенты диффузии ионов Cu^{2+} в ПЭ-пленках толщиной 50 и 100 мкм, рассчитанные по времени проникновения ионов в наружный слой (таблица).

Если экстраполировать температурную зависимость коэффициента диффузии ионов Cu^{2+} в область ниже температуры плавления ПЭ и учесть, что при переходе через температуру плавления коэффициенты диффузии органических соединений в ПЭ уменьшаются примерно на порядок [14], то при 363 К коэффициент диффузии имеет значение порядка 10^{-11} см²/с. Оно хорошо согласуется с данными работы [13], в которой изучена диффузия в окисленный ПЭ карбоксилатов меди ($C_{n}H_{2n+1}CO_2$)₂Cu, содержащих 7–29 атомов углерода в цепи ($D=1 \cdot 10^{-9}$ см²/с для C_7 и $D=8 \cdot 10^{-11}$ см²/с для C_{29}). Высокие значения энергии активации диффузии ионов Cu^{2+} (таблица) могут свидетельствовать о том, что диффундируют преимущественно соединения меди большой ММ. Например, такая величина энергии активации соответствует диффузии в ПЭ нормальных алканов с числом атомов углерода в цепи >15 [14]. Однако при окислении ПЭ образуются карбоновые кислоты с широким диапазоном ММ, поэтому приведенные в таблице значения коэффициентов диффузии Cu^{2+} являются усредненной величиной.

Из изложенного следует, что различие в скоростях диффузии ионов Cu^{2+} в тонких и толстых пленках ПЭ связано с особенностями контактного термического окисления полимера на поверхности меди. В тонких пленках ионы меди диффундируют одновременно с перемещением фронта реакции окисления от подложки к наружному слою. В толстых пленках процесс диффузии имеет двуступенчатый характер. В начальной стадии контактного окисления (в течение периода индукции автокатализического окисления наружного слоя) процесс диффузии является таким же, как и в тонких пленках. В дальнейшем ионы Cu^{2+} диффундируют уже по предварительно окисленному в автокатализическом режиме ПЭ, степень окисления которого увеличивается по направлению к наружному слою пленки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Егоренков Н. И., Лин Д. Г., Белый В. А. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 207. С. 396.
2. Chan M. G., Allara D. L. // J. Colloid and Interface Sci. 1974. V. 47. P. 697.
3. Miller A. C., Czanderna A. W., Jellinek H. H. G., Kachi H. // J. Colloid and Interface Sci. 1982. V. 85. № 1. P. 244.
4. Егоренков Н. И., Кузавков А. И., Лин Д. Г. // Композиц. полимер. материалы. 1982. № 13. С. 46.
5. Sack S., Schar S., Steger E. // Polymer Degrad. and Stab. 1984. V. 7. № 4. P. 198.
6. Егоренков Н. И., Кузавков А. И., Докторова В. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 12. С. 2475.
7. Лин Д. Г., Егоренков Н. И., Капшай М. Н., Кузавков А. И. // Композиц. полимер. материалы. 1984. № 23. С. 64.
8. Егоренков Н. И., Уголев И. И., Кузавков А. И., Потапович А. К. // Журн. прикл. спектроскопии. 1986. Т. 45. № 6. С. 1031.
9. Каборин Н. М., Кокорин А. И., Рогачева В. Б., Зезин А. Б. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 209.
10. Вишневская Г. П., Сафин Р. Ш., Радионов Б. К. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 4. С. 247.
11. Райченко А. И. Математическая теория диффузии в приложениях. Киев, 1981. 396 с.
12. Tüdos F., Iring M. // Acta Polymerica. 1988. V. 39. № 1/2. P. 19.
13. Allara D. L., White C. W. // Stabilisation and Degradation of Polymers/Ed. by Allara D. L., Hawkins W. L. V. 169. Washington, 1978. P. 273.
14. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М., 1987. 312 с.

A. I. Kuzavkov, I. I. Ugolev, N. I. Yegorenkov

STUDY OF THE Cu²⁺ IONS TRANSFER INTO POLYETHYLENE
FILMS IN THE COURSE OF THEIR THERMAL OXIDATION
ON COPPER

S u m m a r y

Transfer in PE of Cu²⁺ ions formed on the boundary of the adhesional contact in the course of oxidation of melted PE films on copper has been studied by the ESR method. In the wide temperature range the parameters of the ions diffusion and of kinetics of carbonyl compounds formation in the PE-copper interphase are determined. For small films thicknesses the copper ions diffusion is related with spreading of the PE oxidation front and with participation of copper ions in oxidation reactions. In thick films diffusion of copper ions has the two-stage character because of the delay of the autocatalytic oxidation of the external layer comparing with oxidation of PE interphase catalysed with copper compounds.