

**“Вплив модифікації на властивості
поліетиленових пакувальних плівок”**

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	3
ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1	6
ОБ’ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	6
1.1. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ’ЄКТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	6
1.2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВОК	8
1.3. МАТЕМАТИЧНА ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЮВАНЬ.....	10
РОЗДІЛ 2	13
ВПЛИВ МОДИФІКУЮЧИХ ДОДАТКІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЕТИЛЕНОВИХ ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ЇХ ЗМІНА ПІД ДІЄЮ ЗОВНІШНІХ ЧИННИКІВ.....	13
2.1. ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЕТИЛЕНОВИХ ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ З МОДИФІКУЮЧИМИ ДОДАТКАМИ	13
2.3. ВПЛИВ ЗОВНІШНІХ ЧИННИКІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЕТИЛЕНОВИХ ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ	15
ВИСНОВКИ.....	18
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	19
ДОДАТКИ	22

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ПЕ – поліетилен

ПЕВТ – поліетилен високого тиску

LDPE – поліетилен високого тиску

LLDPE – лінійний поліетилен високого тиску

ПЕНТ – поліетилен низького тиску

ВСТУП

Сучасні полімерні матеріали володіють комплексом унікальних властивостей, які забезпечують ефективні експлуатаційні характеристики виробів, а також відповідну рентабельність їх виробництва.

Використання полімерних матеріалів обумовлено рядом переваг, основними із яких є [1-3]:

- технологічність виготовлення виробів, що дає змогу виключити з виробничого циклу трудомісткі операції механічного оброблення заготовок і напівфабрикатів;

- низька енергоємність, яка полягає у переробленні матеріалів за порівняно низьких температур 140-250 °С, що значно нижче, ніж у металів та кераміки;

- можливість отримання відразу декількох виробів, у тому числі складної конфігурації протягом одного циклу формування, а у випадку безперервного виробництва виробів (наприклад, рулонних та плівкових) здійснювати виробничий процес на високих швидкостях;

- автоматизація практично всіх виробничих процесів перероблення полімерних матеріалів, що дає змогу суттєво знизити собівартість продукції та одночасно підвищити її якість.

Потреба у полімерних матеріалах у різних галузях промисловості та для виробництва товарів народного споживання постійно зростає.

Виробники пропонують споживачам широку номенклатуру виробів з полімерних матеріалів, отриманих шляхом перероблення із застосуванням різних методів та використанням відповідного технологічного обладнання та пристроїв.

Протягом останніх років виробництво полімерних матеріалів значно змінюється за рахунок використання новітніх матеріалів та технологій, а також зростання вимог до їх якості та безпечності. При цьому спостерігається розробка нових марок поліетилену для харчової промисловості, гармонізація з європейськими вимогами до хімічної стійкості пакувальних матеріалів,

розробка різних добавок з метою поліпшення споживних властивостей полімерних плівок для теплиць, технічних плівок для будівництва тощо [3-4].

Окремим видом продукції є поліетиленові пакети, які крім цього застосовують із рекламною метою. Багато компаній наносять на пакети логотипи та зображення своїх фірм, магазинів або будь-яких послуг, що вони надають.

Підвищення якості, надійності та подовження термінів експлуатації виробів із полімерних матеріалів забезпечується удосконаленням технології їх виготовлення, зміною композиційного складу із введенням високотехнологічних інгредієнтів, крім того одночасно розвиваються та ускладнюються методи контролю за змінами у полімерних матеріалах під час терміну експлуатації.

Поліпшення властивостей полімерних плівок шляхом їх модифікації дає можливість отримати пакувальні матеріали з прогнозованими властивостями відповідно до вимог споживачів.

Метою роботи було вивчення споживних властивостей поліетиленових пакувальних плівок з модифікуючими добавками.

Відповідно до визначеної мети були сформульовані наступні завдання:

- обрати та обґрунтувати перелік полімерних пакувальних плівок та методики для досліджень;
- дослідити фізико-механічні властивості поліетиленових пакувальних плівок з модифікуючими додатками;
- дослідити зміну фізико-механічних властивостей поліетиленових пакувальних плівок з модифікуючими додатками.

Робота складається із вступу, двох розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків.

Наукова робота викладена на 22 сторінках комп'ютерного тексту, містить 5 таблиць.

Ключові слова: пакування, полімерні плівки, поліетилен.

РОЗДІЛ 1

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

1.1. Характеристика об'єктів досліджень

Об'єктом дослідження було обрано поліетиленові плівкові матеріали з модифікуючими додатками. Процентне співвідношення рецептур композицій поліетиленових плівкових матеріалів, обраних для дослідження подано у табл. 1.1.

Як матричну основу об'єкту досліджень було використано – поліетилен низької густини (70 – 80 ваг.%), для виготовлення якого використовували гранулят (LDPE 15803-020 та LLDPE) вітчизняного та закордонного виробництва (Азербайджану, Південно Кореї) для формування плівкових виробів. У складі полімерної плівки було використано додатки: органічні (казеїн – до 9 ваг.%), мінеральні змішані (до 30 ваг. % – Vatpol 210) наповнювачі.

З метою забезпечення технічних параметрів виробництва до складу композиції вводили до 1 ваг. % додатків для ковзкості типу “сліп” на основі олеаміду, введення якого до складу полімерної композиції знижувало коефіцієнт тертя при виготовленні, додавало додатковий блиск продукції та полегшувало знімання виробу з форми.

Такі додатки дозволяють поліпшити технологічність переробки (зменшити енергоспоживання, збільшити продуктивність процесу) практично без зміни механічних і оптичних властивостей плівок [5-7].

З метою отримання необхідних колірних характеристик виробу у плівках використано незначну кількість (до 4,5 ваг.%) барвників.

Зразки плівок були отримані на промисловому рукавно-плівковому агрегаті типу ЛРП.

У промислових умовах полімерні плівки випускають у рулонах у вигляді рукава, шириною 1500 мм, намотаного на картонно-паперові шпулі відповідно до вимог стандарту ГОСТ 10354-82 [8]. Маса рулону із полімерною плівкою може бути до 50 кг.

Таблиця 1.1

Характеристика складу композицій поліетиленових плівкових матеріалів, обраних для дослідження

Варіанти	Назва	Товщина, мкм	Склад полімерної матриці,	Наповнювач, %	Пластифікатор, %	Барвник, %
Зразок 1	Плівка, прозора	50	LDPE 15803-020 – 95,1 %	-	Сліп – 0,6 %	-
Зразок 2	Плівка білого кольору, напівпрозора	40	LDPE 15803-020 – 69,2 % LLDPE (стретч) Бровари, вторинний лінійний поліетилен – 17,3 %	Казеїн-285 8,6 %	Сліп – 0,6 %	Білий TiO ₂ CPG 007 Техноком – 4,3 %
Зразок 3	Плівка зеленого кольору	50	LDPE 15803-020 – 3,9 % (Азербайджан) LLDPE (3305) – 7,8 % (Південна Корея) Вторинний гранулят Бровари – 33,1 % Вторинний гранулят внутрішній - 25,3 %	Мінеральна добавка Vatpol 210 (фірма Vatan), 27,2 %	Сліп – 0,4 %	CPG 408 Технофін Зелений – 2,3 %
Зразок 4	Плівка білого кольору	50	LLDPE (3305) – 30,0 % (Південна Корея) LDPE 15803-020 – 43,0 % (Азербайджан) (без вмісту вторинної сировини)	Мінеральна добавка 012 Техноком – 22,6 %	Сліп – 0,6 %	TiO ₂ CPG 007 – 3,8 %

1.2. Методи дослідження полімерних плівок

Методи дослідження полімерних плівкових матеріалів визначені у відповідних нормативних документах. Основні нормативні документи, використані при дослідженні полімерних плівок наведено у табл. 1.2 [8-12].

Таблиця 1.2

Нормативні документи, які визначають методи дослідження властивостей полімерних плівкових матеріалів

Стандарт	Назва
1	2
ГОСТ 10354-82	Пленка полиэтиленовая. Технические условия. – Чинний від 01.07.1983. – М.: Стандартинформ, 2007 – 23 с.
ГОСТ 14236-81	Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение – Чинний від 01.07.1981. – М.: Государственный комитет ССР по стандартам, 1981 – 10 с.
ГОСТ 22648-77	Пластмассы. Методы определения гигиенических показателей
ГОСТ 28798-90	Головки измерительные пружинные. Общие технические условия
ДСТУ 7275:2012	Пакети з полімерних та комбінованих матеріалів. Загальні технічні умови. – Чинний від 01.03.2013. – Київ: Мінекономрозвитку, 2013 – 14 с.
ДСТУ 4260:2003	Тара і пакування спожиткові. Маркування. Загальні вимоги. – Чинний від 01.10.2004. – Київ: Держспоживстандарт України, 2005 – 16 с.
ГОСТ 17035-86	Пластмассы. Методы определения толщины пленок и листов
ГОСТ 25951-83	Пленка полиэтиленовая термоусадочная. Технические условия
ДСТУ ГОСТ 427:2009	Линейки измерительные металлические. Технические условия (ГОСТ 427-75)
ГОСТ 7502-98	Рулетки измерительные металлические. Технические условия
ГОСТ 12302-2013	Пакети полімерних плівок та комбінованих матеріалів. Загальні технічні умови

Полімерні плівкові матеріали призначені для використання переважно як пакувальні матеріали. Нормативний документ ГОСТ 10354 визначає вихідну марку композиції як “Н”, придатної для виготовлення пакувальних матеріалів із

пофарбованої та непофарбованої, стабілізованої і нестабілізованої вихідної сировини.

Товщину плівок вимірювали згідно вимог ГОСТ 17035-86 при кімнатній температурі. Товщину полімерних плівок вимірювали за допомогою приладу МИР-12. Вимірювання проводили по всій ширині смуг, відібраних для дослідження. Перше вимірювання товщини проводили на відстані (10 ± 2) мм від краю смуги, наступні через кожні 50 ± 5 мм.

За результатами вимірювань визначали мінімальне та максимальне значення товщини плівки в рулоні і відхилення від товщини.

Ширину плівки в рулоні визначали по двох лініях на відстані (5 ± 2) см від кінців кожної із смуг. Вимірювання проводили металевою лінійкою з ціною поділки 1 мм по ГОСТ 427. За результатами визначали максимальне і мінімальне значення ширини плівки в рулоні і відхилення від номінального значення.

Зовнішній вигляд полімерної плівки оцінювали візуально.

Міцність при розтягуванні і відносне видовження при розриванні визначали згідно ГОСТ 14236-81 без попереднього кондиціонування плівки на розривній машині. Для випробування застосовували зразки у формі прямокутника шириною 10 мм, довжиною не менше 150 мм. Граничні відхилення по ширині зразка були $\pm 0,2$ мм. Ширина зразка вказана в нормативно-технічній документації на матеріал.

Краї зразків були рівними, гладкими, без зазубрин та інших видимих дефектів.

Для дослідження відбирали по п'ять зразків кожного із досліджуваних полімерних матеріалів. Зразки кондиціонували до 16 год за ГОСТ 12423:2013 при температурі (23 ± 2) °C і відносній вологості (50 ± 5) %.

Механічні випробування проводили на розривній машині ZT 4. Межа допустимого значення похибки вимірювання навантаження при прямому ході не перевищувала $\pm 1\%$ від вимірюваного навантаження.

Затискачі випробувальної машини забезпечували надійне кріплення зразків і не викликали руйнування зразка. Швидкість розведення затискачів розривної машини при дослідженнях становила $500,0 \pm 50,0$ мм/хв.

Товщину і ширину зразків для механічних досліджень визначали в трьох місцях – в середині зразка і на відстані 5 мм від країв міток. З отриманих значень обчислювали середнє арифметичне, за якими визначали початковий поперечний переріз A_0 .

Поліетиленова плівка не є токсичним матеріалом. Її використання у нормальних умовах не вимагало застосування запобіжних заходів.

Гігієнічні показники плівки визначали згідно стандарту ГОСТ 22648-77: визначали зміни кольору і прозорості дистильованої води після витримки у ній полімерних зразків. Зразок плівки розміром 20x20 см, розрізаний на декілька смуг довільного розміру, поміщали у склянку і три рази промивали гарячою дистильованою водою згідно ГОСТ 6709. Зразок переміщали у чисту скляну колбу ємністю 1 л з пришліфованою скляною пробкою і заливали дистильованою водою. Одночасно у таку ж колбу без зразка заливали аналогічну кількість дистильованої води, нагрітої до 80°C . Обидві колби поміщали на 4 години в термостат при 80°C . Після витримки витяжку зливали із зразка, відбирали по 50 см^3 витяжки і контрольної проби води, поміщали у два скляні циліндри і порівнювали візуально колір і прозорість витяжки з контрольною пробкою води.

1.3. Математична обробка результатів вимірювань

За результатами вимірювань розраховували середнє арифметичне значення товщини полімерних плівок \bar{x} , які визначали із ряду значень ($n = 10$) – $x_1, x_2 \dots x_{10}$:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (1)$$

За допомогою математико-статистичних методів обробки розраховували середнє значення міцності на розтягування при розриванні σ_{pp} і середнє

значення відносного видовження при розриванні ε_{pp} , коефіцієнт варіації для міцності на розтягування при розриванні v , середню (m_c) і гарантійну (m_r) похибку при визначенні міцності на розтягування при розриванні [13].

Коефіцієнт варіації (v) розраховують за формулою:

$$v = \frac{\bar{S}}{\bar{x}} \cdot 100 (\%) \quad (2)$$

Де \bar{S} – середнє квадратичне відхилення, мкм;

$$\bar{S} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta x_i)^2}{n(n-1)}}, \quad (3)$$

Середню та гарантійну похибку розраховують за формулами (4) і (5):

$$m_c = \pm \frac{t_1 \cdot \sigma}{\sqrt{n-1}} \quad (4)$$

та

$$m_r = \pm \frac{t_2 \cdot \sigma}{\sqrt{n-1}} \quad (5)$$

Значення t_1 та t_2 визначають із табл. 1.3

Таблиця 1.3

Коефіцієнт Стьюдента для кількості дослідів $n \leq 25$

Кількість дослідів	3	4	5	6	7	8	10	12	14	20
t_1 при довірчій ймовірності $\alpha=0,68$	1,3	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,0	1,0
t_2 при довірчій ймовірності $\alpha=0,95$	4,5	3,3	2,9	2,6	2,5	2,4	2,3	2,3	2,2	2,1

Міцність на розтягування при розриванні в МПа ($\text{H}/\text{мм}^2$) визначали за формулою:

$$\sigma_{pp} = \frac{F_{max.}}{A_0}, \quad (6)$$

де σ_{pp} – міцність при розтягуванні, МПа;

F_p – розтягуюче навантаження при розриванні, Н;

A_0 – початковий поперечний переріз зразка, мм^2 ;

Відносне видовження при розриванні визначали за формулою:

$$\varepsilon_{pp} = \frac{\Delta l}{l}, \quad (7)$$

де ε_{pp} – відносне видовження при розриванні, %;

Δl – видовження зразка у момент розривання, мм ;

l - довжина зразка, мм

РОЗДІЛ 2

ВПЛИВ МОДИФІКУЮЧИХ ДОДАТКІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЕТИЛЕНОВИХ ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ЇХ ЗМІНА ПІД ДІЄЮ ЗОВНІШНІХ ЧИННИКІВ

2.1. Фізико-механічні властивості поліетиленових плівкових матеріалів з модифікуючими добавками

Відібрані для дослідження поліетиленові плівки з модифікуючими добавками використовують як пакувальні матеріали [14-15].

Формування полімерної композиції із вихідних сировинних матеріалів впливає на споживні властивості виробів із полімерних матеріалів та приводить до змін структури та фізико-механічних показників плівок. Виробник, при формуванні полімерної композиції, повинен забезпечити у кінцевому результаті необхідну якість готових виробів. Найкраще використовувати у складі композиції як основний сировинний матеріал первинний поліетилен, проте це не завжди вигідно з точки зору загальних виробничих витрат. Первинна полімерна сировина значно дорожче вторинної, а для деяких виробів ціновий фактор є визначальним у конкуренції на ринку.

Саме тому, протягом останніх років ринок переробки вторинного поліетилену значно виріс і можна знайти сировину, яка за властивостями близька до первинної, а за ціною значно нижче. Втім, під час переробки вторинний поліетилен піддається термомеханічній деструкції, а також іншим деструктивним впливам.

Використання вторинних полімерних матеріалів для перероблення у виробу ускладнюється структурними перетвореннями в полімерному матеріалі, що відбуваються за час попередньої експлуатації під дією різних факторів. Під час експлуатації полімерних виробів відбувається природне старіння, яке супроводжується деструкцією. Процес деструкції прискорюється дією сонячного світла, озону тощо. Повторне використання виробів із полімерів

обумовлює додаткову їх подальшу деструкцію при промиванні, висушуванні, подрібненні, агломерації, гранулюванні і, звичайно, при виготовленні виробів.

Вторинною сировиною слугував гранульований поліетилен, який отримували із відходів виробництва. При цьому кількість вторинної сировини у загальній кількості матеріалу композиції коливалась у межах 8-50 ваг. %.

Збільшення кількості вторинної сировини більше 40 ваг. % у композиції, приводить до пониження вихідних механічних характеристик, що не може компенсувати незначна кількість доданого пластифікатора.

Для забезпечення технологічних потреб виготовлення до складу зразків також вводили до 0,6 ваг. % пластифікатор-“сліпу”, що покращувало еластичні та пластичні властивості матеріалу через збільшення рухомості полімерних ланок.

Результати дослідження вихідних фізико-механічних показників поліетиленових плівкових матеріалів подано у табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Фізико-механічні показники поліетиленових плівкових матеріалів з модифікуючими додатками

$p \leq 0,05$

Показники	ГОСТ 10354	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3	Зразок 4
Товщина, мкм	40	50	40	50	50
Міцність на розтягування при розриванні, МПа (кгс/мм ²)	13,7	13,6	13,8	13,5	14,1
Відносне видовження при розриванні, %	200	235,0	237,0	241,0	235,0
Паропроникність, г/м ² 24 год. 23° С	1,4	1,3	1,1	1,0	1,3

Оскільки полімерні плівки використовують як пакувальні матеріали, для них важливо при незначній товщині плівки забезпечити відповідні механічні характеристики. Товщина полімерних плівок знаходилась у межах 40-50 мкм.

Механічні характеристики полімерних плівок, попри вміст вторинної полімерної сировини, знаходились у відповідності із показниками ГОСТ 10354.

Слід зазначити, що введення до складу полімерної плівки таких наповнювачів як: Vatro 210 (27,2 %), Техноком 012 (22,6 %), Казеїн-285 (8,6 %) приводить до зростання показника міцності на розтягування при розриванні, проте при цьому знижується показник відносного видовження при розриванні. Вміст наповнювачів знаходився у межах 8,6 – 27,2 %.

До складу полімерної композиції досліджуваних зразків 2-4 входять барвники (зразок 2 – білий TiO_2 CPG 007 4,3 %, зразок 3 – зелений CPG 408 2,3 %, зразок 4 – білий TiO_2 CPG 007 – 3,8 %).

Статичний коефіцієнт тертя полімерних плівок знаходиться у межах 0,1-0,5, що відповідає ГОСТ 10354. Цей показник вимірюється тільки для плівок, які містять у своєму складі протиковзкі матеріали.

Значення показників пожежовибухонебезпечності не вимірювались і були прийняті згідно вимог ГОСТ 10354.

Дослідження зміни кольору і прозорості дистильованої води проводилось після витримки в ній полімерних пакувальних плівок протягом 4 годин. Встановлено, що у витяжках не спостерігалась зміна їх кольору та прозорості, що відповідає вимогам до гігієнічних показників та можливості появи виділень з плівки.

2.3. Вплив зовнішніх чинників на властивості поліетиленових полімерних плівкових матеріалів

Протягом терміну використання полімерних плівок як пакувального матеріалу спостерігається дія низки різноманітних факторів, які викликають зміну вихідних властивостей полімерного матеріалу. При цьому комплекс факторів, які діють на полімерний матеріал, може поєднувати різні складові, інтенсивність дії яких впливає на тривалість експлуатації матеріалу. Зміни, що відбуваються у полімерному пакувальному матеріалі, значною мірою

визначають термін експлуатації та збереження якості упакованої продукції [16-20].

Дія атмосферних факторів на полімерні плівкові матеріали спричиняє зміну їх структури, хімічних і фізичних характеристик та, відповідно, зміну споживних властивостей пакувань. У загальному часові зміни у полімерних плівкових матеріалах розглядають як дію внутрішніх та зовнішніх агентів, що спричиняють хімічні та фізичні перетворення під час їх переробки, зберігання, експлуатації.

У більшості випадків проявляється зв'язок між фізико-хімічними перетвореннями і макроскопічними властивостями матеріалу, які мало досліджувались, оскільки перебіг процесу старіння свідчить про його багатофакторність, що характеризується складною системою трансформацій у полімерній матриці під впливом агентів. До внутрішніх агентів слід віднести склад і структуру полімеру, наявність модифікуючих добавок, наповнювачів тощо.

Процеси старіння відбуваються в полімерних матеріалах протягом усього життєвого циклу, починаючи з часу їх виготовлення до закінчення терміну експлуатації. Інтенсивність та тривалість процесів старіння полімерних матеріалів у кожному випадку є різними.

У ході виконання наукової роботи нами було проведено дослідження показників якості обраних зразків пакувальних поліетиленових плівкових матеріалів. Результати дослідження зміни фізико-механічних показників поліетиленових плівкових матеріалів під час старіння протягом 1, 2, 3 подано у табл. 2.2.

Показано, що при дії атмосферних факторів протягом трьох місяців не приводить до зміни показників фізико-механічних характеристик, вони знаходяться у межах похибки.

Таблиця 2.2

Фізико-механічні показники поліетиленових плівкових матеріалів з модифікуючими додатками
після дії зовнішніх факторів

$p \leq 0,05$

	Товщина, мкм	Міцність на розтягування при розриванні, МПа (кгс/мм ²)				Відносне видовження при розриванні, %			
		0	1 місяць	2 місяці	3 місяці	0	1 місяць	2 місяці	3 місяці
Зразок 1	50	13,6	13,6	13,6	13,5	235	232	233	233
Зразок 2	40	13,8	13,7	13,7	13,6	237	237	233	235
Зразок 3	50	13,5	13,5	13,5	13,4	241	240	236	230
Зразок 4	50	14,1	14,1	14,1	14,0	235	234	233	229

ВИСНОВКИ

1. Використання полімерних плівкових матеріалів пакувального призначення забезпечує ефективні експлуатаційні характеристики для упакованих виробів. Полімерні плівкові матеріали отримують різними методами забезпечуючи рентабельність виробництва.
2. До числа переваг використання полімерних матеріалів слід віднести високу технологічність, низьку енергоємність, можливість одержання відразу декількох виробів, у тому числі складної конфігурації за один цикл формування, а у випадку безперервного виробництва виробів здійснювати виробничий процес на високих швидкостях.
3. Модифікація полімерних матеріалів сприяє отриманню пакувальних матеріалів з прогнозованими властивостями (розумних матеріалів) відповідно до потреб сучасного ринку.
4. Введення до складу полімерної плівки таких наповнювачів як: Vatpol 210 (27,2 %), Техноком 012 (22,6 %), Казеїн-285 (8,6 %) приводить до зростання показника міцності на розтягування при розриванні, проте при цьому знижується показник відносного видовження при розриванні. Вміст наповнювачів знаходився у межах 8,6 – 27,2 %. До складу полімерної композиції досліджуваних зразків 2-4 входять барвники (зразок 2 – білий TiO_2 CPG 007 4,3 %, зразок 3 – зелений CPG 408 2,3 %, зразок 4 – білий TiO_2 CPG 007 – 3,8 %).
5. Дія атмосферних факторів на полімерні плівкові матеріали спричиняє зміну їх структури, хімічних і фізичних характеристик та, відповідно, зміну властивостей пакувань. Часові зміни у полімерних плівкових матеріалах розглядають як дію внутрішніх та зовнішніх агентів, що спричиняють хімічні та фізичні перетворення під час їх переробки, зберігання, експлуатації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Про затвердження Інструкції про порядок і умови поставки, закладення, зберігання і відпуску плівки поліетиленової: наказ № 371 від 18.10.2010 р. Державний комітет України з державного матеріального резерву [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1107-10#Text>.
2. Види пакувальних матеріалів [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://greupack.com.ua/ua/vidy-upakovochnykh-materialov/>.
3. Мікульонок І.О. Технологічні основи перероблення полімерних матеріалів: навч. посіб. / І. О. Мікульонок. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. – 292 с. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://www.ela.kpi.ua/bitstream/123456789/35084/1/Pereroblennia-polimernykh-materialiv_liv_NavchPosib.pdf.
4. Суберляк О. В. Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів / О.В. Суберляк, П.І. Баштанник – Київ, 2006. – 270 с.
5. Спорягін Е.О. Теоретичні основи та технологія виробництва полімерних композиційних матеріалів : навч. посіб. / Е. О. Спорягін, К. Є. Варлан. – Д. : Вид-во ДНУ, 2012. – 190 с. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: www.library.dnu.dp.ua/Methodichki/sporjagin.pdf.
6. Мікульонок І.О. Обладнання і процеси переробки переробки термопластичних матеріалів з використанням вторинної сировини/ І.О. Мікульонок – Київ: Політехніка, 2009. – 266 с.
7. Дослідження впливу форми і розмірів полімерних гранул на їхні трибологічні властивості / [В.М. Витвицький, А. Я. Карвацький, І. О. Мікульонок, О. Л. Сокольський] // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2020. - №2 (75). – С. 52-61 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://rrngr.nung.edu.ua/index.php/rrngr/article/view/785>.
8. Пленка полиэтиленовая. Технические условия: ГОСТ 10354-82. – Чинний від 01.07.1983. – М.: Стандартиформ, 2007 – 23 с.

9. Пленки полимерные метод испытания на растяжение: ГОСТ 14236-81 – [Введен в действие от 1981– 01 – 07]. – Москва : Госстандарт, 1981. – 10 с.
10. Пластмассы. Методы определения гигиенических показателей : ГОСТ 22648 – 77 – [Введен в действие от 1977 – 01 – 07]. – Москва : Госстандарт, 1977. – 22 с.
11. Пластмассы. Методы определения толщины пленок и листов : ГОСТ 17035-86 – [Введен в действие от 1977 – 01 – 07]. – Москва : Госстандарт, 1977. – 22 с.
12. Головки измерительные пружинные. Общие технические условия: ГОСТ 28798-90. – [Введен в действие от 1992 – 01 – 01]. – М.: Стандартинформ, 2005 – 6 с.
13. Мінаєва В.О. Математична обробка даних хімічного експерименту. Навчальний посібник/ В.О Мінаєва, В.М. Бочарнікова, Т.А. Григоренко. – Черкаси, Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2003. – 208 с. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: www.eprints.cdu.edu.ua/212/1/Мат.обробка-2003.pdf.
14. Система идентификации полимеров // Методы идентификации полимеров [Електронний ресурс]: Официальный сайт ПЛАСТИНФО. Режим доступу: <https://plastinfo.ru/information/articles/220>.
15. Доманцевич Н. І. Полімерні плівки спеціального призначення / Н. І. Доманцевич, Б. П. Яцишин, М. М. Кріль // Вісник Львівського торговельно-економічного університету. – Львів : Вид-во ЛТЕУ, 2018. – Вип. 20. – С. 5-11.
16. Доманцевич Н.І. Зміна механічних властивостей поліетиленових плівкових матеріалів при їх модифікації технологічними додатками та під час старіння / Н.І. Доманцевич, Б.П. Яцишин // Фізика і хімія твердого тіла. – 2020. – Т. 21, № 3. – С. 510-518.
17. Рэнгби Б. Фотодеструкция, фотоокисление и фотостабилизация полимеров / Рэнгби Б., Рабек Я. – М.: Мир, 1978. – 675 с.
18. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла / И. Фойгт. – Л.: Химия, 1972. – 544 с.

19. Нарисава И. Прочность полимерных материалов / И. Нарисава. - М.: Химия, 1987. – 400 с.
20. Грасси Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Дж. Скотт. – М.: Мир, 1988. – 446 с.

ДОДАТКИ

MODERN SCIENCE: PROBLEMS AND INNOVATIONS

Abstracts of IV International Scientific and Practical Conference
Stockholm, Sweden
28-30 June 2020

Stockholm, Sweden

2020

2

UDC 001.1

The 4th International scientific and practical conference “Modern science: problems and innovations” (June 28-30, 2020) SSPG Publish, Stockholm, Sweden. 2020. 397 p.

ISBN 978-91-87224-07-2

The recommended citation for this publication is:

Ivanov I. Analysis of the phaunistic composition of Ukraine // Modern science: problems and innovations. Abstracts of the 4th International scientific and practical conference. SSPG Publish. Stockholm, Sweden. 2020. Pp. 21-27. URL: <https://sci-conf.com.ua>.

Editor

Komarytsky M.L.

Ph.D. in Economics, Associate Professor

Collection of scientific articles published is the scientific and practical publication, which contains scientific articles of students, graduate students, Candidates and Doctors of Sciences, research workers and practitioners from Europe, Ukraine, Russia and from neighbouring countries and beyond. The articles contain the study, reflecting the processes and changes in the structure of modern science. The collection of scientific articles is for students, postgraduate students, doctoral candidates, teachers, researchers, practitioners and people interested in the trends of modern science development.

e-mail: sweden@sci-conf.com.ua

homepage: <https://sci-conf.com.ua>

©2020 Scientific Publishing Center “Sci-conf.com.ua” ®

©2020 SSPG Publish ®

©2020 Authors of the articles

ПОЛІМЕРНІ ПАКУВАЛЬНІ ПЛІВКИ ДЛЯ ЗАХИСТУ МЕТАЛОВИРОБІВ

Вступ./Introduction. Полімерні пакувальні плівки для тимчасового захисту металовиробів від корозії повинні мати комплекс фізико-механічних, хімічних та протикорозійних властивостей, які забезпечують такий захист металовиробів, а також не змінювати властивості упакованих металевих виробів під впливом зовнішніх факторів. При використанні як модифікуючих додатків летких інгібіторів атмосферної корозії з достатньо високими температурами плавлення і розкладу та можливістю сумісно перероблятися в композиції з поліетиленом низької густини, необхідно враховувати термодинамічні показники з випаровування складника. Мінімальну кількість інгібітора, що вводять в полімер, вибирають розрахунково-експериментальним шляхом, враховуючи умови утворення мінімальної допустимої концентрації летких парів у замкненому об'ємі з товаром із металу і пролонгованість дії та міграції компонент з полімерної матриці. Максимальну кількість інгібітора корозії, який вводять в полімер, вибирають експериментальним шляхом, з огляду на умови отримання плівки та інтенсивність процесу переходу інгібітора в газоподібний стан. Розвиток корозійних процесів на металовиробах, що контактують з полімером, різко зростає за високої вологості, підвищеної температури, аномального тиску [1-3].

Розроблення полімерних пакувальних плівок для захисту металовиробів із регульованою концентрацією летких інгібіторів атмосферної корозії полягає у реалізації технологічного методу суміщення полімерної основи з інгібіторами і доставки останніх до поверхні металевих виробів, що підлягає захисту. Підбір захисних компонентів дозволяє отримати номінальне насичення інгібіторами корозії внутрішнього пакувального простору і забезпечити регульоване виділення інгібітора з об'єму матеріалу протягом періоду експлуатації.

Мета роботи./Aim. Вивчення зміни властивостей полімерних пакувальних плівок для захисту металовиробів при введенні до їх складу модифікуючих додатків.

Матеріали і методи./Materials and methods. Як полімерну основу використовували поліетилен низької густини (ПЕНГ), що обумовлено його високими фізико-механічними характеристиками, технологічними та хімічними властивостями, а також хорошими бар'єрними характеристиками [4].

Вибір інгібіторів корозії обумовлений високою ефективністю їх дії під час захисту металевої поверхні, широким температурним інтервалом застосування, сумісністю з компонентами та матрицею, величиною тиску насиченої пари та низькими токсичними властивостями. Було використано інгібітори газової корозії дициклогексиламін бензоат (ДЦГАБ), циклогексиламін бензоат (ЦГАБ) та нітрит дициклогексиламіну (НДА). З метою полегшення переробки і сприяння суміщенню інгібіторів з основою до складу полімерної матриці вводилися пластифікатори диоктилфталат (ДОФ) та дибутилфталат (ДБФ).

Дослідження паропроникності захисних протикорозійних плівок проводили ваговим методом, використовуючи металеві стаканчики та зварні пакети.

Результати та обговорення./Results and discussion. Введення до складу полімерної плівки модифікуючих компонентів знижує величини показників паропроникності на 10-15 % порівняно з плівками без вмісту інгібітора. Початкова паропроникність інгібованих полімерних плівок у 1,3 – 1,6 рази

менша від неінгібованих. Час переходу до стаціонарної дифузії для всіх одношарових інгібованих та неінгібованих плівок практично однаковий і становить біля 30 днів.

Плівки, що містили в своєму складі інгібітор, характеризувалися кращими показниками. Це пов'язано з активним надходженням парів інгібітора, які запобігали проникненню або витісняли кисень.

У табл. 1 представлені окремі характеристики інгібованих полімерних плівок.

Таблиця 1

Паропроникність інгібованих захисних полімерних плівок

Склад	Товщина, мкм	Границя міцності	Модуль пружності	Відносне видовження, %	Паропро- никність (25 мкм, 401 К), мг/(м ² ·с)
		МПа			
ПЕНГ + 2 ваг. % НДА	10 - 300	10 - 15	40 - 70	170 - 300	0,10±0,005
ПЕНГ + 5 ваг. % ЦГАБ	10 - 300	10-15	40 - 70	170 - 300	0,07±0,003
ПЕНГ + 0,5 ваг. % ДЦГАБ	10 - 300	10 - 15	40 - 70	180 - 260	0,10±0,005
ПЕНГ + 5 ваг. % ДЦГАБ	10 - 300	10 - 15	40 - 70	170 - 280	0,10±0,0050
ПЕНГ + 5 ваг. % ДЦГАБ + 1% ваг. ДОФ	10 - 300	11 - 15	40 - 70	190 - 280	0,04±0,002
ПЕНГ + 5 ваг. % ДЦГАБ + 2 ваг. % ДБФ	10 - 300	11 - 15	40 - 70	190 - 280	0,11±0,006

Слід зазначити, що введення інгібітора газової корозії у склад захисної плівки приводить до зміни структури матеріалу.

Відомо [5], що інгібітори класу амінів, введені у полімерну матрицю, також можуть діяти як ініціатори надмолекулярних утворень, які залежно від властивостей додатку і його кількості можуть призводити до виникнення структур різної форми. У полімерних плівках з додатками інгібіторів частка аморфної фаз зменшується, вони стають більш кристалічними. Такий факт є позитивним на початкових етапах застосування інгібованих плівок, у яких за рахунок меншої проникності кристалічного матеріалу значно зменшена дифузія газів зовні захисного покриття. Однак, з часом підвищене структуроутворення та надмірна кристалічність приводять до значної дефектності матеріалу, а в кінцевому – до втрати бар'єрних властивостей.

Додатки пластифікаторів дозволяють уникнути негативного впливу інгібіторів на структуру плівки. Модифіковані покриття, що містять у своєму складі інгібітори та пластифікатори, характеризуються меншою дефектністю та більш тривалим часом експлуатації. Крім того, зі збільшенням вмісту пластифікатора частково змінюється структура полімерного матеріалу, зростає здатність пластмас до високоеластичних деформацій, полегшується переробка пластмас у виробі, підвищується їх міцність, довговічність і діелектрична здатність. Проте, плівки з додатками пластифікатора частково втрачають свій естетичний вигляд та прозорість, а при тривалій експлуатації стають масними на дотик.

Висновки./Conclusions. На основі проведених досліджень показано, що введення інгібітора та інших модифікувальних компонент, які збільшують кристалічність полімерної матриці, переважно спричиняє початкове пониження значень дифузійних характеристик. Показано, що пластифікація поліетиленових неінгібованих плівок, як правило, приводить до стабілізації аморфного стану матеріалу, підвищення рухливості полімерних ланок, що коригується зі зростанням показників дифузійних характеристик. Одночасне введення до полімерної матриці пластифікатора та інгібітора приводить до стабілізації часових залежностей дифузійних характеристик, які, в загальному, мають нижчі значення, порівняно з немодифікованими матеріалами.

Виявлено, що швидкість дифузійних процесів через багат шарові матеріали значно повільніша порівняно з одношаровими матеріалами, що дозволяє рекомендувати використання багат шарових матеріалів на триваліші терміни експлуатації в складських приміщеннях. Показано, що показники термічної стійкості, паро- та киснепроникності активних протикорозійних плівок можуть бути застосовані для оцінки якості і прогнозування термінів збереження споживних властивостей засобів захисту металотоварів на період їх транспортування та зберігання.

Список літератури

1. Пинчук, Л.С. Полимерные пленки, содержащие ингибиторы коррозии / Л.С. Пинчук, А.С. Неверов. – М.: Химия, 1993. – 176 с.
2. Гольдаде В.А. Современные тенденции развития полимерной пленочной упаковки / В.А. Гольдаде // Полимерные материалы и технологии. – 2015. – Т. 1. - № 1. – С. 63 -70.
3. Доманцевич Н.І. Формування споживних властивостей полімерних покриттів для захисту металовиробів / Н.І. Доманцевич, Б.П. Яцишин, О.І. Аксіментьєва // Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. – 2006. – № 1. – С. 35 – 39.
4. Goldade, V.A. Plastics for corrosion inhibitions / V.A. Goldade, L.S. Pinchuk, A.V. Makarevich, V.N. Kestelman. – Berlin: Springer-Verlag, 2005. – 384 p.
5. Domantsevich N. Structura and properties of the modified polyethylene films / N. Domantzevich, O. Aksimentyeva, B. Yatsyshyn // Current trands in commodity science. Packaging : Zeszyty naukowe. – 186 – Poznan: Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego. – 2012. – P. 67 – 75.

УДК 678.7

ВПЛИВ ФАКТОРІВ СТАРІННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЕТИЛЕНОВИХ ПЛІВОК ПАКУВАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Анотація. У статті розглянуто теоретичні аспекти процесів старіння полімерних матеріалів, визначення термінів згідно з нормативними документами. Метою статті є вивчення теоретичних аспектів проблеми старіння полімерних матеріалів та дослідження перебігу процесу старіння пакувальних поліетиленових плівок спеціального призначення з модифікуючими додатками. Представлено класифікацію основних видів старіння. Проведено аналіз факторів старіння поліетиленових плівок, що діють під час їх експлуатації як пакувального матеріалу. Представлено модельне зображення зміни властивостей полімерної плівки під впливом дії одного фактора протягом різних періодів часу. Показано особливості комплексної дії факторів старіння на властивості полімерних плівок пакувального призначення. Встановлено, що поєднання факторів впливу на полімерні матеріали, інтенсивність та тривалість їх дії у часі важко передбачити, проте розуміння загального механізму дії дає змогу покращити та зберегти властивості матеріалу. Визначено зміну властивостей поліетиленових плівок пакувального призначення залежно від термінів та умов експлуатації. Встановлено вплив складових компонентів полімерних композицій на тривалість експлуатації та можливість їх подальшого використання як пакувальних матеріалів. Вказано на те, що процеси старіння відбуваються в полімерних матеріалах протягом усього життєвого циклу, починаючи з часу їх виготовлення до закінчення терміну експлуатації. Показано, що модифікація полімерних плівок інгібіторами, пластифікаторами та іншими складовими впливає на проходження процесів старіння. При цьому відбувається зміна структури матеріалу, його кристалічності, забезпечується певна рухливість полімерних ланок. Подальші дослідження слід спрямувати на поглиблене вивчення механізму старіння полімерних плівок, встановлення кількісного зв'язку між впливом різних факторів на швидкість перебігу процесів старіння.

Ключові слова: старіння, поліетиленові пакувальні плівки, властивості, полімерна композиція, фактори експлуатації полімерних плівок.

INFLUENCE OF AGING FACTORS ON THE PROPERTIES OF POLYETHYLENE FILMS FOR PACKAGING PURPOSES

Abstract. *The theoretical aspects of aging processes of polymeric materials as well as definition of terms according to normative documents are considered in the article. The aim of the article is to study the theoretical aspects of the problem of polymeric materials aging and to research the aging process of special purpose packaging polyethylene films with modifying additives. The classification of the main types of aging is presented. The analysis of aging factors of polyethylene films acting during their using as packing materials is carried out. The modeled image of a polymeric film properties changes under the influence of action of one factor during different periods of time is presented. The peculiarities of the complex action of aging factors on the properties of polymer films for packaging purposes are shown. It is determined that the combination of factors influencing polymeric materials, intensity and duration of their action over time is difficult to predict, but understanding the general mechanism of action allows to improve and preserve the properties of the material. The change of properties of polyethylene films of packing purpose depending on terms and conditions of using is defined. The influence of the constituent components of polymer compositions on the duration of operation and the possibility of their further use as packaging materials is determined. It is pointed out that the aging processes occur in polymeric materials throughout the life cycle, from the time of their manufacture to the end of service life. It is shown that the modification of polymer films by inhibitors, plasticizers and other components affects the aging process. Because of that changes of the material structure take place as well as of its crystallinity. This provides a certain mobility of the polymer units. Further research should be aimed at in-depth study of the polymer films aging mechanism, the establishment of a quantitative relationship between the influence of various factors on the rate of aging.*

Key words: aging, polyethylene packaging films, properties, polymer composition, factors of polymer films using.

JEL Classification: L60, L69

DOI: <https://doi.org/10.36477/2522-1221-2020-24-01>

Постановка проблеми. Протягом терміну використання полімерних плівок як пакувального матеріалу спостерігається дія низки різноманітних факторів, які викликають зміну вихідних властивостей полімерного матеріалу. При цьому комплекс факторів, які діють на полімерний матеріал, може поєднувати різні складові, інтенсивність дії яких впливає на тривалість експлуатації матеріалу. Зміни, що відбуваються у полімерному пакувальному матеріалі, значною мірою визначають термін збереження якості упакованої продукції.

Дія атмосферних факторів на полімерні плівкові матеріали спричиняє зміну їх структури, хімічних і фізичних характеристик та, відповідно, зміну захисних властивостей пакувань. У загальному часові зміни у полімерних плівко-

вих матеріалах розглядають як дію внутрішніх та зовнішніх агентів, що спричиняють хімічні та фізичні перетворення під час їх переробки, зберігання, експлуатації.

У більшості випадків проявляється зв'язок між фізико-хімічними перетвореннями і макроскопічними властивостями матеріалу, які мало досліджувались, оскільки перебіг процесу старіння свідчить про його багатофакторність, що характеризується складною системою трансформацій у полімерній матриці під впливом агентів. До внутрішніх агентів слід віднести склад і структуру полімеру, наявність модифікуючих добавок, наповнювачів тощо.

У композитних матеріалах спостерігається вплив додатків на поведінку старіння та механізм полімерних матриць: стабілізуючий вплив

деяких компонентів та наповнювачів на фотохімічні реакції та кінетику внутрішніх перетворень; вплив наповнювачів на процеси нуклеації, які можуть спричинити зміни форми кристалів, ступеня кристалічності та розмірів кристалічних утворень у полімерній матриці. Як наслідок, змінюються фізико-хімічні характеристики полімерних композитних матеріалів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Вивчення факторів старіння та їх вплив на формування споживних властивостей та якості полімерних плівок знайшли розвиток у роботах вітчизняних та зарубіжних науковців, а саме: Неймана М. Б., Павлова Н. Н., Заїкова Г. Є., Емануеля Н. М., Бучаченко А. Л., Пінчука Л. С., Гольдаде В. А., Грасси Н., Скотт Дж., Feller Robert L., Yang R., Hodge Ian M., Allara David L. [1–10].

Так, Нейман М. Б. [1] вивчав питання схильності матеріалів до різних типів старіння, дію окремих інгредієнтів, які дозволяють зберігати, переробляти і використовувати полімерні матеріали без будь-якої помітної зміни їх властивостей. Вказано, що процеси стабілізації мають дуже складний хімічний характер. Природа самих полімерів значною мірою впливає на ці процеси, і, отже, для полімерів різної структури потрібні різні стабілізатори. Крім того, було зауважено, що використані антиоксиданти можуть не тільки викликати розрив полімерного ланцюга, але також здатні ініціювати окислення і викликати зміни у розгалуженості.

У роботі [2] Павловим Н. Н. зроблено спробу систематизувати основні фактори, які діють під час довготривалого або прискореного старіння, надано їх аналіз та класифікацію не тільки за зовнішніми ознаками, але і за впливом на полімерні матеріали. Розглянуто вплив умов зберігання та експлуатації на зміну властивостей полімерів різних класів.

У роботі [3] Заїкова Г. Є. розглянуто характеристики процесів деструкції та особливості руйнування полімерних матеріалів в умовах експлуатації за різних зовнішніх впливів, а також технологічні та екологічні аспекти їх утилізації.

Авторами [4] розглянуто теоретичні аспекти процесів молекулярного руйнування полімерів під дією тепла, кисню, світла, механічних зусиль, електричних полів; були обговорені хімічні та структурно-фізичні принципи стабілізації полімерів, полімерних розплавів і розчинів, сформульовані принципи вибору стабілізаторів і прогнозування термінів служби полімерних матеріалів.

Грасси Н., Скотт Дж. [5], Ренбі Б., Рабек Я. [6], Allara David L. [7] вивчали аспекти проблеми старіння полімерних матеріалів.

Автор Feller Robert L. у роботі [8] акцентував увагу на питаннях довготривалої експлуатації полімерних матеріалів, їх стійкості до змін при впливі таких факторів навколишнього середовища, як кисень, озон, волога, тепло і світло, та зміну їх фізико-механічних показників при довготривалій експлуатації.

Hodge Ian M. [9] розглянув поняття фізичного старіння як структурної релаксації склоподібного стану до метастабільного рівноважного аморфно-кристалічного стану, яке супроводжується змінами майже всіх фізичних властивостей. На думку автора, ці зміни слід враховувати при розробці, виготовленні та використанні склоподібних полімерних матеріалів та пристроїв, що є складним завданням.

У роботі автора Yang R. [10] показано, що зміна властивостей полімерних композитів є результатом багатьох факторів, що можуть спричинити позитивний або негативний ефект.

Особливості формування та використання інгібованих полімерних плівок для захисту металів від корозії знайшли відображення у роботі [11].

Проведений аналіз наукових досліджень процесів старіння полімерних матеріалів під час експлуатації свідчить про важливість наукових робіт, які проводяться у цьому напрямку, дозволить покращити збереження властивостей полімерних матеріалів, що надзвичайно важливо для пакувальної галузі.

Постановка завдання. Розглянути теоретичні аспекти проблеми старіння полімерних матеріалів та дослідити перебіг старіння пакувальних поліетиленових плівок спеціального призначення з модифікуючими додатками.

Виклад основного матеріалу дослідження. Процеси старіння відбуваються в полімерних матеріалах протягом усього життєвого циклу, починаючи з часу їх виготовлення до закінчення терміну експлуатації. Інтенсивність та тривалість процесів старіння полімерних матеріалів у кожному випадку є різними.

ГОСТ 9.710-84 визначає старіння як сукупність фізичних та хімічних процесів, що відбуваються в полімерному матеріалі і призводять до незворотних змін властивостей.

Вирізняють окремі види старіння полімерних матеріалів (табл. 1) [1, 12–13].

Види старіння полімерних матеріалів

№ з/п	Назва	Характеристика
1	Термічне (теплове) старіння	Старіння полімерного матеріалу при впливі температури
2	Світлове	Старіння полімерного матеріалу при впливі світлового випромінювання ультрафіолетової і (або) видимої частини спектра
3	Окиснювальне	Старіння полімерного матеріалу при впливі кисню
4	Озонне	Старіння полімерного матеріалу при впливі озону
5	Радіаційне	Старіння полімерного матеріалу при впливі іонізуючого випромінювання
6	Хімічне	Старіння полімерного матеріалу при впливі хімічних агресивних середовищ
7	Старіння під впливом біологічних факторів	Старіння полімерного матеріалу при впливі біологічних факторів
8	Електричне	Старіння полімерного матеріалу при впливі електричного поля
9	Ультразвукове	Старіння полімерного матеріалу при впливі ультразвукового випромінювання
10	Абляційне	Старіння полімерного матеріалу при впливі потоків газу, рідини, твердих часточок
11	Старіння під дією механічних факторів	Механічні пошкодження під навантаженням, які зменшують тривалість експлуатації та сприяють дії інших агентів старіння
12	Кліматичне	Старіння полімерного матеріалу при впливі кліматичних факторів у штучних і природних умовах
13	Старіння у воді	Зміна властивостей полімерного матеріалу під впливом води
14	Старіння у вологому середовищі	Старіння полімерного матеріалу при впливі парів води
15	Старіння у ґрунті	Старіння, пов'язане сукупною дією різних факторів, в тому числі і механічного напруження

Перебіг процесу старіння полімерних матеріалів передбачає вплив факторів, причому їх дія може бути як одиночною, так і комплексною (рис. 1) [1, 11, 13–16].

Поєднання факторів впливу на полімерні матеріали, інтенсивність та тривалість їх дії у часі важко передбачити, проте розуміння загального механізму дії дає змогу покращення та збереження властивостей матеріалу.

У випадку використання полімерних плівок як пакувальних матеріалів спеціального призначення слід враховувати також особливості модифікації.

З метою більш узагальненого вивчення та прогнозування можливих змін властивостей полімерних матеріалів важливо моделювати процеси старіння, виділяючи вплив ві дії факторів.



Рис. 1. Класифікація факторів впливу на полімерний матеріал при старінні

Виникнення ризиків розвитку процесу старіння полімерних матеріалів як результат дії факторів впливу можна представити схематично (рис. 2).

На розвиток процесу старіння відповідно до рис. 2 впливає як інтенсивність дії факторів, так і час їх дії. Функція дії факторів відображається значеннями на поверхні tPS. Зі збільшенням інтенсивності дії факторів та тривалості їх дії збільшується можливість розвитку процесу старіння. Р – точка максимального загального режиму старіння, яка відповідає максимальній інтенсивності дії факторів. Тобто точка Р виступає як крайня при визначенні процесів старіння

і при необхідності забезпечення більш тривалих термінів експлуатації слід проводити ряд додаткових досліджень.

Інтенсивність проходження процесу старіння визначає здатність полімерної плівки виконувати задані функції. Якщо значення показників властивостей опускаються нижче критичного рівня, відбувається руйнування матеріалу.

Зміна властивостей під впливом дії одного фактора протягом різних періодів часу представлена на рис. 3.

Фактор, який діє на товар, може мати довготривалий або короткотривалий характер впливу,

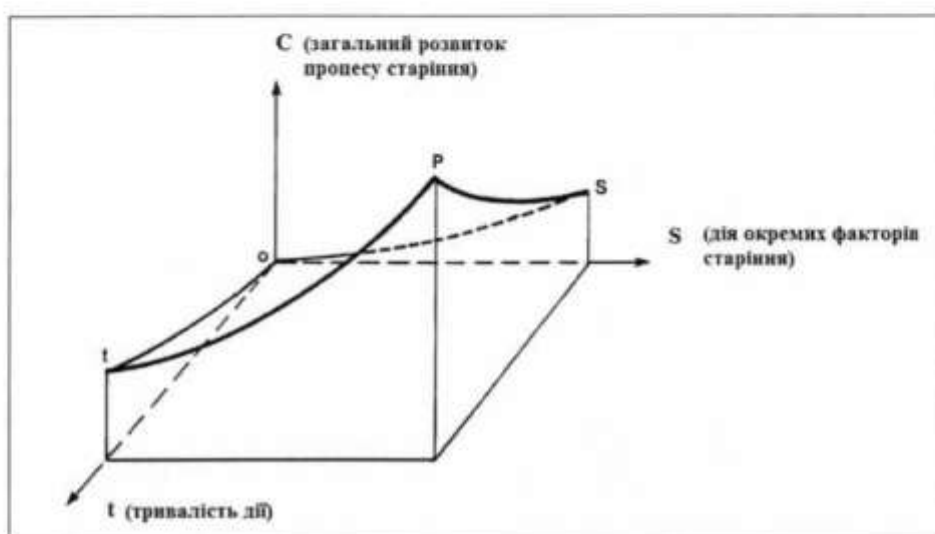


Рис. 2. Схематичне зображення розвитку процесу старіння C, де: t – тривалість дії окремих факторів старіння, S – інтенсивність дії окремих факторів [13]

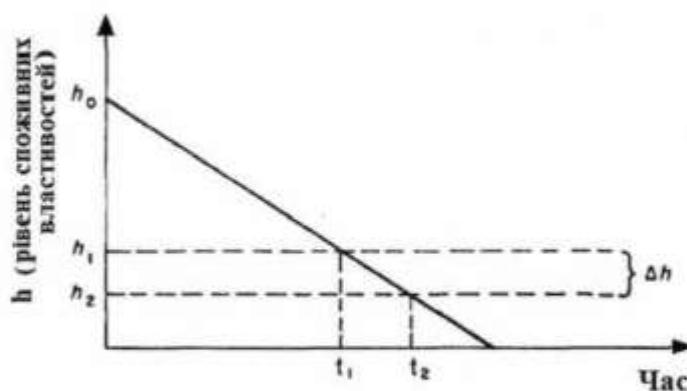


Рис. 3. Зміна рівня споживних властивостей полімерної плівки (h) під впливом дії певного фактора протягом різних періодів часу (t): h_0 – початковий рівень споживних властивостей товару; h_1 – величина залишкових споживних ресурсів за час впливу фактора; h_2 – залишковий рівень споживних властивостей, при якому вважається, що товар несправний

в залежності від терміну і умов використання. Крім цього, кількість параметрів та їх дія на властивості полімерної плівки можуть бути багатовимірними. Широкий спектр складних процесів старіння, включаючи багаторазові та періодичні режими використання товару, можна умовно подати у вигляді моделі, представленої на рис. 4.

Для прикладу, дослідження процесів старіння з метою подальшого моделювання дії факторів проводили з використанням модифікованих полімерних плівок на основі поліетилену низької густини. Як модифікуючі добавки використовували інгібітори циклогексиламінбензоат (ЦГАБ), дициклогексиламін бензоат (ДЦГАБ), нітрит дициклогексиламіна (НДА). Кількість інгібітора, який вводили до складу полімеру, знаходилася у межах від 0,5 до 2 ваг.%. Пластифікацію здійснювали фізико-хімічними методами шляхом введення в полімерну матрицю під час екструзії ди-2- диоктилфталату (ДОФ) та дибутилфталату (ДБФ) в кількості до 5 ваг.%, що покращувало еластичні та пластичні властивості матеріалу через збільшення рухомості та кінетичної гнучкості ланцюгів [15-17].

Зміну властивостей представлено на прикладі впливу температури, що визначалося за допомогою диференціального термічного аналізу (ДТА). Термічна стійкість є комплексною характеристи-

кою, що складається з низки показників, таких як температура фазових переходів полімеру, зокрема температура плавлення модифікованого полімерного матеріалу, температура окиснювальної деструкції, втрата маси за підвищених температур. Значний ступінь кристалічності досліджуваних зразків сприяв їх вивченню з використанням ДТА, оскільки процес плавлення пов'язаний із зміною властивостей кристалічних областей полімеру.

Визначення зміни температури плавлення та температури початку термоокиснювальної деструкції зразків поліетиленових плівок показує, що їх підвищення пов'язується з двома основними факторами – числом метильних та етильних бічних груп і зміною ступеня кристалічності полімерної матриці (рис. 5).

Введення до полімерної матриці незначних додатків інгібіторів приводить до збільшення кількості бічних груп і одночасного збільшення кристалізаційних явищ. Такий процес обумовлює виникнення у полімерній матриці дрібнокристалічних утворень у разі збільшення їх загальної частки. Це виявляється у підвищенні температури плавлення при зменшенні інтервалу плавлення, оскільки розкид кристалітів за розмірами значно менший.

За дериватограмами модифікованих плівок встановлено, що присутність інгібіторів ДЦГАБ,

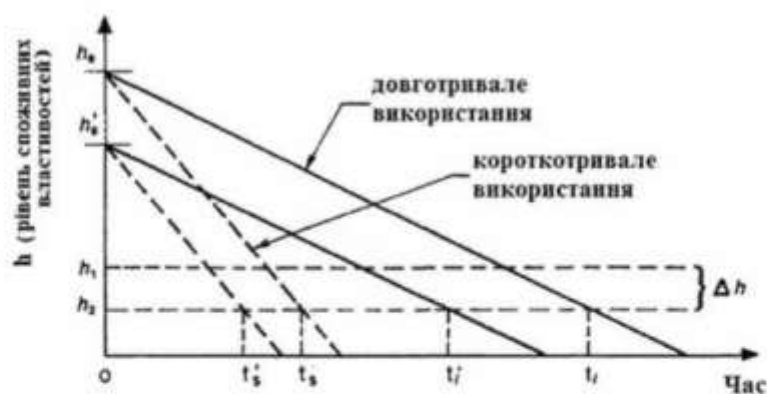


Рис. 4. Зміна рівня споживних властивостей полімерної плівки (h) під час довготривалого та короткотривалого впливу факторів протягом різних періодів часу (t):

h_0, h'_0 – початковий рівень споживних властивостей товарів; h_1 – величина залишкових споживних ресурсів за час впливу факторів; h_2 – залишковий рівень споживних властивостей, при якому вважається, що товар несправний; t_1, t'_1 – час досягнення критичного рівня залишкових споживних властивостей за довготривалого використання (висока інтенсивність дії факторів) для різних товарів; t_2, t'_2 – час досягнення критичного рівня залишкових споживних властивостей за короткотривалого використання (мала інтенсивність дії факторів) для різних товарів.

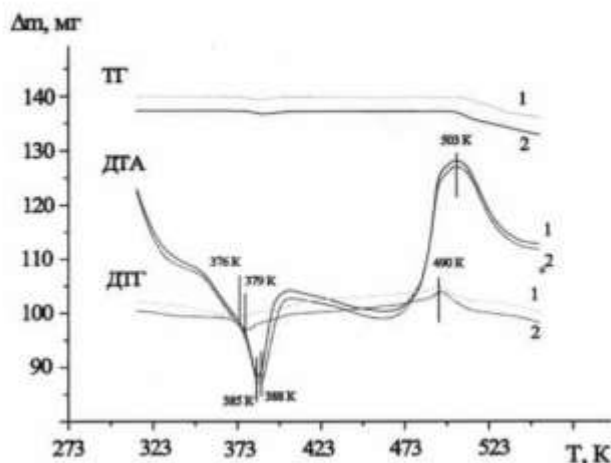


Рис. 5. Термограми модифікованих поліетиленових плівок, які піддали старінню в складських умовах:

1 – ПЕВТ + 1 ваг. % ЦГАБ (вихідний зразок); 2 – ПЕВТ + 1 ваг. % ЦГАБ (6 років старіння)

ЦГАБ, НДА підвищує стійкість полімерної основи до термоокиснювальної деструкції. Це підтверджується зміщенням екзотермічного піку, який пов'язують з деструкцією полімерної плівки, в область високих температур. Для полімерної плівки термічний розклад настає в області 498–500 К, тоді як наявність інгібіторів (0,5 – 2,0 ваг. %) зміщує його на 10 – 20 К в бік вищих температур. Підвищення вмісту інгібіторів корозії спричиняє позитивний ефект на стійкість покриттів до термоокиснювальної деструкції. Таким чином, включення інгібіторів (до 3 ваг. %) приводить до незначного збільшення температури плавлення, що пов'язується із зростанням дрібнокристалічності полімерної матриці.

Пластифікація фталатами (в межах 0,1 – 2 ваг. %) не приводить до суттєвих змін термогравіметричних характеристик, незначне зменшення температури плавлення може бути пов'язане із зменшенням жорсткості полімерних ланцюгів.

Висновки і перспективи подальших досліджень у даному напрямі. Проведений аналіз, який базувався на даних літературних джерел та результатах власних досліджень, виявив вплив процесів старіння полімерних плівок на зміну властивостей. Особливості процесів старіння доцільно розглядати, починаючи від етапу виробництва полімерних плівок до їх утилізації.

Розглянуто основні види старіння полімерних плівок, представлені у нормативних документах. Представлено класифікацію факторів, які можуть спричинити вплив на перебіг процесів старіння

полімерних плівок. Розроблення розширеної класифікації факторів старіння дасть змогу детально описати процес і використовуватись під час його аналізу.

Показано, що модифікація полімерних плівок інгібіторами, пластифікаторами та іншими складовими впливає на проходження процесів старіння. При цьому відбувається зміна структури матеріалу, його кристалічності, забезпечується певна рухливість полімерних ланок.

Подальші дослідження слід спрямувати на поглиблене вивчення механізму старіння полімерних плівок, встановлення кількісного зв'язку між впливом різних факторів на швидкість перебігу процесів старіння. Узагальнення аспектів старіння полімерних плівок пакувального призначення слід здійснювати із використанням як теоретичних, так і практичних досліджень.

ЛІТЕРАТУРА

1. Павлов Н. Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях / Н. Н. Павлов. – М. : Химия, 1982. – 224 с.
2. Нейман М. Б. Старение и стабилизация полимеров / М. Б. Нейман. – М. : Наука, 1964. – 330 с.
3. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / [под ред. Заикова Г. Е.]. – СПб. : Научные основы и технологии, 2008. – 422 с. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://rucont.ru/efd/175127>.

4. Эмануэль Н. М. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров / Н. М. Эмануэль, А. Л. Бучаченко. – М. : Наука, 1988. – 368 с.

5. Грасси Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Грасси Н., Скотт Дж. – М. : Мир, 1988. – 246 с.

6. Рэнби Б. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров / Б. Рэнби, Я. Рабек. – М. : Мир, 1978. – 675 с.

7. David L. Allara Aging of Polymers // *Environmental Health Perspectives*. – 1975. – Vol. 11, Pp. 29-45 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://ehp.niehs.nih.gov/doi/pdf/10.1289/ehp.751129>.

8. Feller Robert L. Accelerated aging : photochemical and thermal aspects / Robert L. Feller. – 1994. – Edwards Bros., Ann Arbor, Michigan. – 292 p.

9. Ian M. Hodge Physical Aging in Polymer Glasses / Ian M. Hodge // *Science, New Series*, Vol. 267, No. 5206 (Mar. 31, 1995), pp. 1945-1947 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.jstor.org/stable/2886443>.

10. Yang R. Status and challenge in aging research of polymer composites / R. Yang // *Polym. Mater. Sci. Eng.* – 2015. – № 31. – P. 181-184.

11. *Plastics for corrosion inhibitions* / V.A. Goldade, L. S. Pinchuk, A. V. Makarevich, V. N. Kestelman. – Berlin: Springer-Verlag, 2005. – 384 p.

12. ГОСТ 9.710-84 Старение полимерных материалов. Термины и определения. – 11 с.

13. Carfagno S. P. A Review of Equipment Aging Theory and Technology. N P-1558 Research Project 890-1 / S. P. Carfagno, R. J. Gibson [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.osti.gov/servlets/purl/5032834>.

14. Аксіментьєва О. І. Дифузійні характеристики тонкоплівкових полімерних матеріалів та методи їх вимірювання : монографія / О. І. Аксіментьєва, Н. І. Доманцевич, Б. П. Яцишин. – Львів : Видавництво Львівського торговельно-економічного університету, 2018. – 140 с.

15. Доманцевич Н. І. Структуро- та дефектоутворення при довготривалому старінні інгібованих полімерних плівок / Н. І. Доманцевич, Б. П. Яцишин // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2003. – Т. 4, № 2. – С. 323-328.

16. Доманцевич Н. І. Полімерні плівки спеціального призначення / Н. І. Доманцевич, Б. П. Яцишин, М. М. Кріль // *Вісник Львівського торговельно-економічного університету*. – Львів : Вид-во ЛТЕУ, 2018. – Вип. 20. – С. 5-11.

17. Доманцевич Н. І. Методологічні підходи до формування та оцінювання якості інгібітормістких консерваційно-пакувальних матеріалів для захисту виробів із металів : дис. д.т.н. / Н. І. Доманцевич. – К. : КНТЕУ, 2008. – 332 с.

REFERENCES

1. Pavlov, N. N. (1982), *Starenye plastmass v estestvennykh y uskusstvennykh usloviyakh*, Khymiya, M., 224 s.

2. Nejman, M. B. (1964), *Starenye y stabylyzatsiya polymerov*, Nauka, M., 330 s.

3. Horenye, destruktziya y stabylyzatsiya polymerov, pod red. Zaykova H. E. (2008), *Nauchnye osnovy y tekhnolohyy*, SPb., 422 s., available at: <https://rucont.ru/efd/175127>.

4. Emanuel', N. M. and Buchachenko, A. L. (1988), *Khymycheskaia fyzyka molekuliarnoho razrusheniya y stabylyzatsyy polymerov*, Nauka, M., 368 s.

5. Hrassy N., Skott Dzh. (1988), *Destruktsiya y stabylyzatsiya polymerov*, Myr, M., 246 s.

6. Renby B., Rabek Ya. (1978), *Fotodestruktsiya, fotookyslenye, fotostabylyzatsiya polymerov*, Myr, M., 675 s.

7. David L. Allara (1975), *Aging of Polymers, Environmental Health Perspectives*, vol. 11, pp. 29-45, available at: <https://ehp.niehs.nih.gov/doi/pdf/10.1289/ehp.751129>.

8. Feller Robert L. (1994), *Accelerated aging : photochemical and thermal aspects*, Edwards Bros., Ann Arbor, Michigan, 292 p.

9. Ian M. Hodge *Physical Aging in Polymer Glasses / Science, New Series*, vol. 267, No. 5206 (Mar. 31, 1995), pp. 1945-1947, available at: <http://www.jstor.org/stable/2886443>.

10. Yang R. (2015), *Status and challenge in aging research of polymer composites, Polym. Mater. Sci. Eng.* № 31, p. 181-184.

11. Goldade, V.A. Pinchuk, L. S. Makarevich, A. V. and Kestelman, V. N. (2005), *Plastics for corrosion inhibitions*, Springer-Verlag, Berlin, 384 p.

12. ГОСТ 9.710-84 *Starenye polymernykh materialov. Termyny y opredeleniya*, 11 s.

13. Carfagno, S. P. Gibson, R. J. *A Review of Equipment Aging Theory and Technology. N P-1558 Research Project 890-1*, available at: <https://www.osti.gov/servlets/purl/5032834>.

14. Aksiment'ieva, O. I. Domantsevych, N. I. and Yatsyshyn, B. P. (2018), *Dyfuzijni kharakterystyky tonkoplivkovykh polymernykh materialiv ta metody ikh vymiriuvannia* ;

monohrafiia, Vydavnytstvo L'vivs'koho torhovel'no-ekonomichnoho universytetu, L'viv, 140 s.

15.Domantsevych, N. I. and Yatsyshyn, B. P. (2003), Strukturno- ta defektoutvorennia pry dovhotryvalomu starinni inhibovanykh polimernykh plivok, *Fizyka i khimiia tverdoho tila*, T. 4, № 2, s. 323-328.

16.Domantsevych, N. I. Yatsyshyn, B. P. and Kril', M. M. (2018), Polimerni plivky spetsial'noho pryznachennia, *Visnyk L'vivs'koho*

torhovel'no-ekonomichnoho universytetu, Vyd-vo LTEU, L'viv, vyp. 20, s. 5-11.

17.Domantsevych, N. I. (2008), Metodolohichni pidkhody do formuvannia ta otsiniuvannia iakosti inhibitoromistkykh konservatsijno-pakuval'nykh materialiv dlia zakhystu vyrobiv iz metaliv : dys. d.t.n., KNTEU, K., 332 s.

Стаття надійшла до редакції 03 травня 2020 року