

Н.І. Доманцевич, Б.П. Яцишин, М.М. Кріль

Особливості часових характеристик дифузійних властивостей полімерних модифікованих плівкових матеріалів технічного застосування

*Львівський торговельно-економічний університет, 79008, Україна, Львів, вул. Туган-Барановського, 10,
e-mail: nina.domantzevich@gmail.com; bogdan.yatsyshyn7@gmail.com*

Досліджено зміни киснепроникності упаковок із полімерних плівкових матеріалів, призначених для тривалого зберігання металевих виробів. Зафіксовано високі показники початкової киснепроникності з-за ненадійних ізоляційних властивостей зварних швів пакетів, а також встановлено зростання дифузійних характеристик після третього року експлуатації. За допомогою електронно-мікроскопічних досліджень визначено найбільш характерні структурні дефекти, що виникають у полімерних матеріалах у період тривалого складування поліетиленових модифікованих матеріалів.

Ключові слова: полімерні матеріали, поліетилен, киснепроникність, структура поверхні.

Стаття поступила до редакції 25.02.2018; прийнята до друку 05.03.2018.

Вступ

Дифузійні властивості – газо-, паро-, та водопроникнення полімерних плівок (мембран) розглядають відповідно до їх технічного використання, застосовуючи у практиці найбільш придатні матеріали та методи контролю. Дослідження із вивчення полімерних плівкових упаковок технічного призначення утруднене з-за складності проведення досліджень, потребою обов'язкового співставлення результатів із дослідженням окремо взятих плівок, великою розбіжністю у експериментальних методах та одиницях обліку дифузійних характеристик. Експериментальні дані по киснепроникності у плівкових поліетиленових матеріалах, що отримані різними дослідниками, мають розкид, який пов'язується, в основному, із особливостями отримання зразків, а також застосування модифікаторів та наповнювачів при отриманні полімерних матеріалів. Перенесення низькомолекулярних речовин в полімерах визначається структурою і властивостями матриці: форми ланцюга макромолекул, кількості бокових груп і розгалужень, відхилень ланцюга від прямолінійності, можливістю проявляти гнучкість макромолекул при механічному та тепловому

навантаженні тощо. Швидкість дифузійного перенесення зменшувалась з посиленням міжмолекулярної взаємодії, ступенем кристалічності й орієнтації, що зумовлювало зростання щільності упаковки. Використання різних видів наповнювачів, барвників, пігментів, пластифікаторів, стабілізаторів, електромагнітних полів та іонізуючих випромінювань значно змінюють дифузійні характеристики матеріалів. Проте, незважаючи на велику кількість різнопланових і масштабних досліджень, вітчизняних і зарубіжних науковців з питань перебігу дифузійних процесів у полімерних матеріалах, подальшого та докладнішого вивчення потребують питання проходження процесів перенесення у модифікованих полімерних матеріалах та, особливо, їх часові характеристики при довготерміновій експлуатації.

Метою досліджень було вивчення киснепроникності полімерних упаковок із модифікованого плівкового поліетилену, а також порівняння із відповідними дослідженнями для полімерних плівок (мембран).

I. Методика досліджень

Матрицею об'єкту досліджень вибрано полімерну основу - поліетилен низької густини (ПЕНГ). Як інгібітор вмістом від 1,0 ваг. %

використано дициклогексиламін бензоат (ДЦГАБ), як пластифікатор - дибутилфталат (ДБФ). Введення пластифікатора до складу полімерної композиції знижувало температуру переробки і полегшувало суміщення інгібіторів з матрицею. Зразки плівок виготовляли на екструдері моделі 4П 35x18 та промислового рукавно-плівкового агрегаті типу ЛРП. Інгібітори вводили в полімерну матрицю на стадії роздування в зоні виходу плівкового рукава із формуючої голівки. Товщина плівок складала $h = 170 \pm 5$ мкм.

Киснепроникність поліетиленового плівкового матеріалу визначали манометричним методом згідно вимог міжнародних нормативних документів [1, 2].

Киснепроникність поліетиленових пакетів визначали за 6-ти добової витримки, керуючись зміною струму датчиків кисневої деполяризації, поміщених всередину одношарового пакету. Датчик кисневої деполяризації являв собою два електроди - вугільний і цинковий, між якими прокладено шар фільтрувального паперу, просоченого 1 н. розчином хлористого амонію. У дослідженнях використовували пакети стандартних розмірів площею 50×100 мм², сторони якого заварювались на зварювачі пакетів і плівок типу Nanato NI.

Електронномікроскопічні дослідження проводились на електронному мікроскопі Tesla-250.

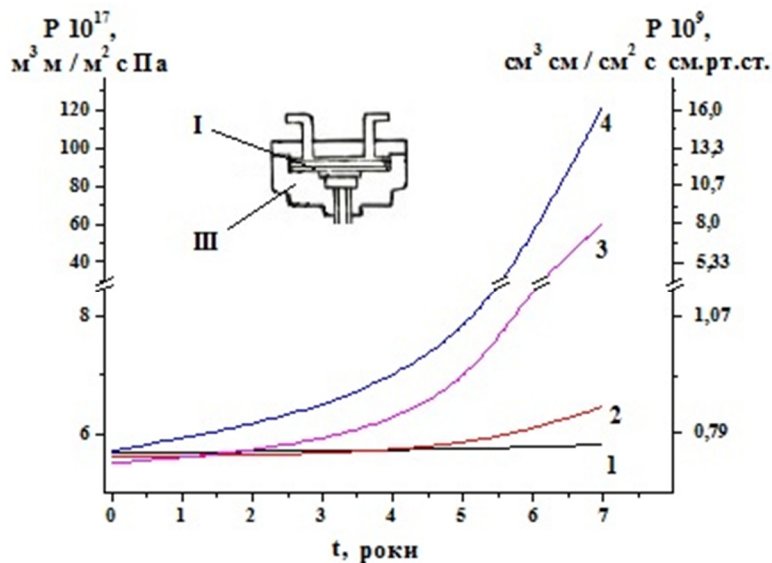


Рис. 1. Часові зміни показника киснепроникності полімерних плівок в різних умовах складування (манометричний метод вимірювання): 1 – ПЕНГ + 1 ваг. % ДЦГАБ + 1 ваг. % ДБФ (закрите складування); 2 – ПЕНГ (закрите складування); 3 – ПЕНГ + 1 ваг. % ДЦГАБ (закрите складування); 4 – ПЕНГ + 1 ваг. % ДЦГАБ (відкрите складування). На вставці – вимірна голівка (III) приладу манометричного методу вимірювання киснепроникності для полімерних мембранних матеріалів типу (I).

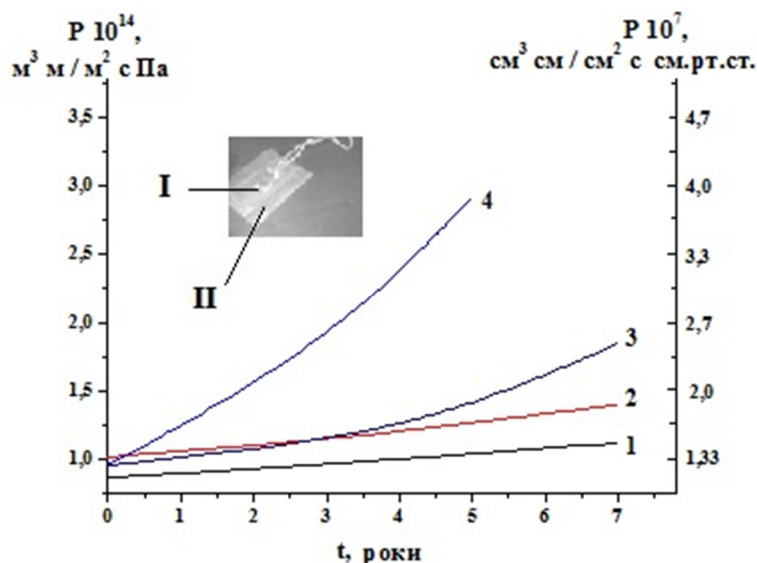


Рис. 2. Часові зміни показника киснепроникності полімерних плівок в різних умовах складування (вимірювання за допомогою датчиків кисневої деполяризації): позначення матеріалу пакетів – відповідні до рис. 1. На вставці – датчик кисневої деполяризації (I) у герметично закритому полімерному пакеті (II).

II. Експериментальні дані

Початкова киснепроникність модифікованих та немодифікованих плівок незначно відрізняється – у неінгібованих плівок показник киснепроникності (P) вищий порівняно з інгібованими плівками (рис. 1, 2). Після 3-4-х років закритого складування дифузійні характеристики досліджуваних матеріалів зростають у межах допустимих норм. Проте, у плівках відкритого складування та таких, які містили інгібітор, що активно взаємодіяв з полімерною матрицею, величина відхилень перевищувала 15 % від першопочаткового значення (рис. 1). Саме у таких плівках на 5-6-ий рік складування проявлялась дефектність, яка спричиняла різке підвищення показника киснепроникності.

Вимірюванням киснепроникності полімерних плівок у вигляді пакетів встановлено значно вищі показники дифузійних характеристик. Значне підвищення проникнення пенетранту спостерігається вже після трьох років зберігання, що особливо помітно на плівках, які перебували в умовах відкритого складування (рис. 2).

Інгібітор ДЦГАБ суттєво знижував початковий показник киснепроникності. Проте у наступному киснепроникність інгібованих плівок зростає значно швидше, чим у неінгібованих. Додатки пластифікатора ДБФ сприяють як початковому зниженню, так і стабілізації процесу перенесення пенетранту крізь полімерне пакування.

III. Обговорення результатів досліджень

Існуючі розбіжності між визначеними показниками киснепроникності P зумовлені кількома факторами, серед яких слід виділити два основні – об'єкти, які обумовили використання різних методів досліджень, та матеріали, отримання яких має широкий розкид по структурі та властивостях.

У деяких випадках використовують непрямі, дотичні методи досліджень, оскільки є потреба отримати загальну характеристику комбінованого захисного засобу. Так, використання вагових методів досліджень або датчика кисневої полімеризації для визначення газопроникності поліетиленових упаковок або медичної полімерної тари можна інколи застосовувати лише для встановлення загальних динамічних характеристик процесу проникнення. Такі дослідження є також необхідними для встановлення пропускних характеристик окремих частин упаковки [3]. Манометричні дослідження використовуються як класичні, які допомагають оцінити проникні характеристики головного елемента пакування – полімерної бар'єрної плівки.

Відомо [4, 5, 6], що перенесення низькомолекулярних речовин в полімерах визначається гнучкістю та своєрідним характером теплових рухів ланцюгових молекул матриці, зміною симетрії молекул полімеру, підвищенням щільності, утворенням додаткових зв'язків, формуванням

складчастих та спіральних структур. Показник проникності полімерної плівки також залежний від ступеню дисперсності полімеру за наявності низькомолекулярних фракцій та від форми ланцюга макромолекул (збільшення числа бокових груп, розгалужень і відхилень ланцюга від прямолінійності) [7, 8].

Параметри проникності полімерних плівок завжди перебувають у залежності від виду полімеру (структури, орієнтації та щільності укладки фібрил, що передбачає також і питому густину матеріалу, фізичний стан, тобто ступінь кристалічності, наявності зв'язків, зшивок чи спряженості між полімерними ланцюгами тощо) [9, 10]. На проникність впливають також склад та характеристики речовин-пенетрантів (особливо сорбційні характеристики по відношенню до матеріалу мембрани), їх концентрації та різниця тисків, які виникають у процесі проникності через полімерну перегородку. Крім цього, вимірні параметри проникності полімерних матеріалів значною мірою коригуються методами вимірювань та характеристиками апаратури, яка для цього застосовується, а також зовнішніми умовами проведення експериментів (температура, вологість, деформаційні зусилля тощо).

Манометричними дослідженнями встановлено, що окремі тонкі полімерні плівки, що використовувались для упаковки, мали початкові показники проникності, які відповідали дослідженням інших науковців [4, 6, 11]. При цьому, початкові значення P плівок з інгібіторами були незначно нижчими, що пов'язувалось із збільшеною кристалічністю полімерної матриці під впливом інгібіторів. Введення пластифікатора у склад такої матриці ще більше понижувало проникність, хоча очікувалось зростання проникності за рахунок збільшення рухливості полімерних ланцюгів. Очевидно процеси зростання кристалічності під впливом інгібітора на початковій стадії утворення плівки переважають над процесами збільшення аморфізації матриці під дією пластифікатора. Частина пластифікатора при цьому може відігравати роль ліквідатора дефектів, заповнюючи пори та каверни, і зменшуючи показник проникності.

При старінні інгібованих плівок протягом 1-2-х років у матриці відбувалось прискорене кристалоутворення, що сприяло зменшенню киснепроникності. Проте, деструкційні процеси, активізовані на 3-4-му році на межі розділу "аморфна - кристалічна фаза", призвели до посилення дефектності матриці і, звісно, газопроникності. Це підтверджено спектроскопічними вимірюваннями [12] оптичної густини метильної смуги 1378 см^{-1} в інгібованих захисних покриттях, коли виявлено збільшення кількості метильних груп (CH_3). Подальше старіння таких плівок проходило із активізацією процесів кристалізації, які характеризувались структурою із значним вмістом дрібнокристалічної фази. У свою чергу, дефектність на межі розділу аморфної та кристалічної фаз таких плівок більша порівняно з неінгібованими плівками, що особливо відчутно при

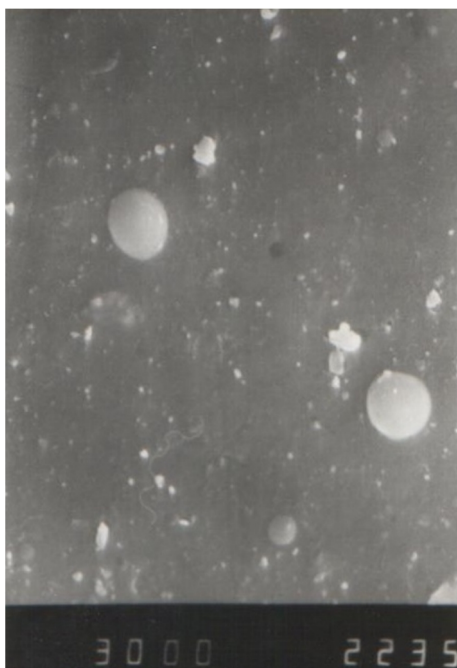


Рис. 3. Мікрофотографія поліетиленової плівки, модифікованої інгібітором ДЦГАБ (1ваг. %) та пластифікатором, на початкових термінах зберігання (x 3000).

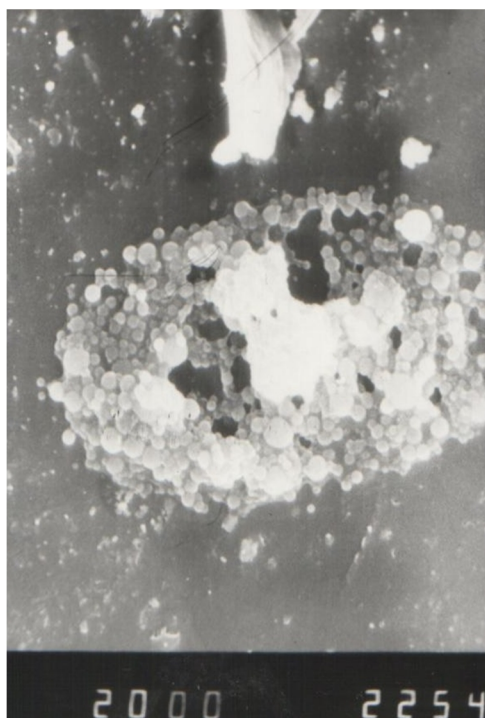


Рис. 4. Квазікристалічні нарости на кристалічній ділянці модифікованої інгібітором ДЦГАБ та пластифікатором полімерної плівки, підданій старінню до 10 років (x 2000).

подальших термінах експлуатації [13]. Особливо це було помітно на інгібованих плівках відкритого складування, прояв масової дефектності яких виявлявся у повній втраті захисних властивостей (рис. 1).

Пластифікація поліетиленових неінгібованих

плівок привела до несподіваного результату – процеси газопроникності були фактично зафіксовані на вихідному рівні протягом всього часу досліджень, що було пов'язано із стабілізацією структури [14]. Недоліком пластифікації поліетиленових плівок при тривалому зберіганні були втрати прозорості та естетичного виду. Плівки ставали масними на дотик з-за дифузії пластифікатора на поверхню покриття (рис. 3). Така поведінка могла мати місце вже через півроку закритого складування – на поверхні плівки спостерігали велику кількість дрібних сферолітів діаметром $d \gg 2 \cdot 10^{-7}$ м, а загальна дефектність (пори, тріщини, крейзи) була значно менша (рис. 3).

Пластифікації полімерних плівок відповідає специфічна особливість – постійне витіснення та виділення пластифікатора та інших зв'язаних з ним компонент з полімерної матриці. Дослідженнями встановлено, що самі виділення можуть мати подвійне походження – через аморфні ділянки дифундує незв'язаний пластифікатор (легко змивається знежирювачем при очищенні плівки), а в межах кристалічних утворень витісняється на поверхню та формує квазікристалічні утворення, зв'язані з інгібітором та поліетиленом (рис. 4).

Вимірюваннями киснепроникності поліетиленових тонкоплівкових матеріалів у вигляді пакетів за зміною струму датчиків кисневої деполяризації зафіксовані такі ж часові терміни змін у проходженні процесів газопроникності, що й у вимірюваннях манометричним методом. Утім, активність проникнення пенетранту у виріб на два порядки вища, що пов'язано із недосконалістю проведення зварювання та виникненням значної дефектності під впливом високих температур у місцях зварювання (рис. 2). Вироби із інгібованих полімерних покриттів з додатками пластифікаторів характеризувались підвищеною газопроникністю протягом всього періоду старіння, порівняно із окремими плівками, хоча процеси газоперенесення у них понижені порівняно з окремими виробами із інших матеріалів. Головним чином, це пов'язано з проходженням двох зв'язаних, протилежних за впливом процесів, зумовлених введенням інгібітору та пластифікатора. Підвищення кристалічності на початковій стадії старіння при введенні інгібітора компенсувалось впливом пластифікатора, що зрештою зумовило дрібнокристалічність матриці. У подальшому, виникала метастабільна структура, яка за обмеженої дії зовнішніх факторів (УФ-опромінення, вимивання тощо) характеризувалась зниженим показником газопроникності.

Слід зазначити, що застосування різних методів вимірювання проникності полімерних плівок є оправданим у випадку досліджень складних захисних пристроїв та упаковок.

Висновок

Встановлено необхідність застосування різнопланових досліджень при визначенні параметрів газопроникності складних захисних пристосувань та упаковок. Використання різних методів вимірювання

та додаткові дослідження дають змогу передбачити часові зміни у властивостях матеріалів захисних пакувань та спрогнозувати напрямки модифікацій для тривалого покращення їх бар'єрних функцій.

Введення у склад покриття компонент-інгібіторів газової корозії підвищувало антикорозійний захист металовиробів в упаковках, проте приводило до збільшення кристалічності полімерної основи, початкового пониження інтенсивності дифузійного перенесення кисню крізь плівку, при тривалих термінах експлуатації пакувань – активізації деструктивних процесів, утворення наскрізних пор та

руйнування цілості покриття.

Одночасне введення в полімерну матрицю при виготовленні пластифікатора та інгібітора стабілізувало дифузійні процеси у матеріалі протягом всього терміну експлуатації.

Доманцевич Н.І. - професор, д.т.н., професор кафедри товарознавства та технології непродовольчих товарів;
Яцишин Б.П. - професор, д.т.н.;
Кріль М.М. – аспірант.

- [1] ISO 2556:2001 (2016). Plastics. - Determination of the gas transmission rate of films and thin sheets under atmospheric pressure. - Manometric method.
- [2] ASTM D 1434-82 (2003). Standard test method for determining gas permeability characteristics of plastic film and sheeting.
- [3] W. Dirk. Інформаційний ресурс: www.pharmtech-expo.ru/.../325885b1-2ab8-48e3-9cf7-9d9.
- [4] L.K. Massey, Permeability properties of plastics and elastomers: a guide to packaging and barrier materials (Plastics Design Library, William Andrew Publishing, 2003).
- [5] V. Siracusa, International Journal of Polymer Science, V 2012, 11 (2012).
- [6] L. W. McKeen, Permeability properties of plastics and elastomers (Elsevier, Amsterdam - Tokyo, 2017).
- [7] D.H. Weinkauff, D.R. Paul, Barrier Polymers and Structures (Chapter 3) 423, 60 (1990).
- [8] J.G.A. Bitter, Desalination 51, 19 (1984).
- [9] P. Dias, Y.J. Lin, A. Hiltner et al., Applied Polymer Science 107(3), 1730 (2008).
- [10] C.M. Laot, Diss. D.Ph. (Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg (Virginia), 2001).
- [11] Plastic Packaging (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008).
- [12] Н.І. Доманцевич, Фізика і хімія твердого тіла 1(2), 273 (2000).
- [13] В. Генель, А.П. Патракий, С.Ш. Комар и др., Пласт. массы 12, 63, (1965).
- [14] Н.І. Доманцевич, Б.П. Яцишин, Фізика і хімія твердого тіла 4(2), 323 (2003).

N. I. Domantsevych, B. P. Yatsyshyn, M. N. Kril'

Features of Time Characteristics of Diffusion Properties of Polymer Modified Film Materials for Technical Application

Lviv University of Trade and Economics, 79008, Ukraine, Lviv, Tugan-Baranjwsky str. 10, e-mail: nina.domantzevich@gmail.com; bogdan.yatsyshyn7@gmail.com

The changes of the oxygen permeability of packings from polymeric film materials intended for prolonged storage of metal products have been investigated. High indexes of initial oxygen permeability were recorded due to insecure insulating properties of weld seams, as well as increased diffusion characteristics after the third year of exploitation. The most characteristic structural defects, which emerging in polyethylene modified materials during the period of prolonged storage, have been identified by means of electron microscopic studies.

Key words: polymer materials, polyethylene, oxygen permeability, surface structure.