

УДК 678.5

Доманцевич Н. І.,

nina.domantzevich@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-6157-7079,

Researcher ID F-3069-2019,

д.т.н., проф., професор кафедри товарознавства, митної справи та управління якістю, Львівський торговельно-економічний університет, м. Львів

Шестопал Г. С.,

shestopal_galina@ukr.net, ORCID ID: 0000-0003-1023-7805,

Researcher ID F-6836-2019,

к.с.-г.н., доц., завідувач кафедри товарознавства, митної справи та управління якістю, Львівський торговельно-економічний університет, м. Львів

Яцишин Б. П.,

bogdan.yatsyshyn7@gmail.com, ORCID ID: 0000-0001-6762-2646,

д.т.н., проф., професор кафедри електронних приладів,

Національний університет “Львівська політехніка”, м. Львів

ЗМІНА МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІЕТИЛЕНОВИХ ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ ЗА НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР ТА ТЕРМОЦИКЛЮВАННЯ

Анотація. Широке практичне застосування різних видів поліетиленових плівок у виробничих процесах обумовлено тим, що вони є найбільш поширеним захисним, ізоляційним та пакувальним матеріалом. У статті проаналізовано дію низьких температур та циклічних температурних випробувань на фізико-механічні властивості модифікованих поліетиленових плівкових матеріалів, що становить значний науковий інтерес. Метою роботи було дослідження впливу низьких температур та термоциклювання на механічні характеристики модифікованих поліетиленових плівкових матеріалів. Розглянуто особливості перебігу процесу зміни механічних характеристик полімерних матеріалів протягом різних періодів дії на них низьких температур. У ході дослідження встановлено, що модифікування матеріалу полімерних плівок з метою надання антикорозійних властивостей незначною кількістю додатків при відсутності дії низьких температур не приводить до зміни значень вихідних характеристик зразків. Аналіз впливу часових періодів дії низьких температур на модифіковані поліетиленові плівкові матеріали на зміну механічних характеристик дав можливість визначити порядок експлуатації отриманих матеріалів. Показано, що пониження температури у випадку дослідження пластифікованих зразків приводило до зниження показників міцності на розтягування при розриванні σ_{pp} , а термоциклювання дозволяло в нормувати механічні характеристики, які наближалися до вихідних значень. Визначено, що відносно видовження при розриванні знаходиться на рівні вихідних значень. Введення до складу матричного поліетиленового матеріалу будь-яких компонент – інгібіторів, пластифікаторів, технологічних додатків – приводить до змін, величина яких залежить від виду та кількості модифікатора, що в подальшому може привести до змін термінів експлуатації виробу. Отримані результати досліджень узагальнюють дію низьких температур на механічні характеристики модифікованих полімерних матеріалів. Подальші дослідження слід спрямувати на поглиблене вивчення механізму зміни механічних характеристик у випадку комплексної дії різних факторів на модифіковані полімерні плівки та швидкість перебігу цих процесів.

Ключові слова: полімери, поліетиленові плівки, механічні характеристики, інгібітори, пластифікатори, дія понижених температур, термоциклювання.

Domantsevych N. I.,

nina.domantzevich@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-6157-7079,

Researcher ID F-3069-2019,

Doctor of Engineering, Professor, Professor of the Department of Commodity Science, Customs Affairs and Quality Management,

Lviv University of Trade and Economics, Lviv

Shestopal H. S.,

shestopal_galina@ukr.net, ORCID ID: 0000-0003-1023-7805,

Researcher ID F-6836-2019,

Ph.D., Associate Professor, Head of the Department of Commodity Science, Customs Affairs and Quality Management,

Lviv University of Trade and Economics, Lviv

Yatsyshyn B. P.,

bogdan.yatsyshyn7@gmail.com, ORCID ID: 0000-0001-6762-2646,

Doctor of Engineering, Professor, Professor of the Department of Electronic Devices,

“Lviv Polytechnic” National University, Lviv

CHANGE OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF MODIFIED POLYETHYLENE FILM MATERIALS AT LOW TEMPERATURES AND THERMOCYCLING

Abstract. *Wide practical use of various types of polyethylene films in production processes is due to the fact that they are the most common protective, insulating and packaging material. The article analyzes the effect of low temperatures and cyclic temperature tests on the physical and mechanical properties of modified polyethylene film materials, which is of significant scientific interest. The aim of the article was to study the influence of low temperatures and thermocycling on the mechanical characteristics of modified polyethylene thin film materials. The peculiarities of the course of the process of changing the mechanical characteristics of polymeric materials during different periods of exposure to low temperatures are considered. It was determined that the modification of the polymer thin films material in order to provide anti-corrosion properties with a small quantity of additives in the absence of low temperatures does not lead to the change in the values of the initial characteristics of the samples. The changing of the mechanical characteristics of polymer materials during different periods of low temperatures are considered. Analysis of the influence of time periods of exposure to low temperatures on modified polyethylene film materials on changes in mechanical characteristics made it possible to determine the order of operation of the obtained materials. It was shown that lowering the temperature in the case of the study of plasticized samples led to a decrease in the tensile strength at break σ_{pp} , and thermal cycling allowed normalizing the mechanical characteristics, which approached the initial values. It was determined that the relative elongation at break is at the level of the initial values. The introduction of any components - inhibitors, plasticizers, technological additives - into the composition of the matrix polyethylene material leads to changes, the magnitude of which depends on the type and amount of the modifier, which can subsequently lead to changes in the product's lifetime. The obtained research results generalize the influence of low temperatures on the mechanical characteristics of modified polymer materials. Further research should be directed to an in-depth study of the mechanism of changes in mechanical characteristics in the case of the complex action of various factors on modified polymer films and the speed of these processes.*

Key words: polymers, polyethylene films, mechanical characteristics, inhibitors, plasticizers, low temperatures effect, thermocycling.

JEL Classification: L69

DOI: <https://doi.org/10.36477/2522-1221-2022-31-11>

Постановка проблеми. Поліетиленові плівки є найбільш поширеним захисним, ізоляційним та пакувальним матеріалом, який активно використовується на виробництві. До складу поліетиленової плівки, у специфіку її використання, додають різні наповнювачі та добавки, які дозволяють застосовувати виріб у різних галузях промисловості та виробництв. Проте навіть невеликі зміни у складі плівкового матеріалу спричиняють значні відмінності характеристик продукції, що в першу чергу приводить до зменшення терміну придатності та змін її показників якості.

Відомо, що полімерні структури є сприятливими до дії зовнішнього середовища (температури, присутності хімічно активних речовин, іонізуючих випромінювань тощо), що виявляється у значних відхиленнях фізико-механічних характеристик, приводить до передчасної втрати першопочаткових показників продукції. Вплив таких змін вивчають в основному при дії вологи, підвищеної температури, ультрафіолетового опромінення чи їх сумісної дії. Проте у багатьох випадках необхідними є знання про поведінку полімерного матеріалу та зміну властивостей при низьких температурах чи термоциклованні – одних із основних чинників впливу навколишнього середовища. Звичайно, вивчення такого впливу повинно поєднуватись із паралельним інформаційним супроводом про структурні особливості матеріалу (молекулярна вага, ступінь орієнтації полімерних ланцюгів, розгалуженість і поперечне зшивання, кополімеризація, кристалічність, пластифікація, дія додатків тощо), оскільки навіть незначні відхилення структури чи добавки можуть призвести до значних змін механічних характеристик.

Це вимагає додаткових досліджень із встановлення гарантованих та допустимих меж використання зразків із модифікованого поліетиленового матеріалу, визначення змінених фізико-механічних та хімічних характеристик та відповідного коригування технічних умов використання даного матеріалу.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Формування теоретичних та практичних підходів до вивчення дії факторів впливу на механічні характеристики знайшло відображення у роботах Мікульонка І. О., Суберляка О. В., Piringer O. G., Baner A. L., Wyruch G, Harvey J. A., Murphy J. [1-6].

Авторами [1-2] викладено основні відомості про полімери і матеріали з їх застосуванням, а також їхні технологічні та експлуатаційні властивості.

У роботі [3] Piringer O. G. розглянув характеристики полімерних плівкових матеріалів, вплив добавок на зміну їх властивостей, явища масового переносу, вимоги нормативних документів Європейської комісії до полімерних матеріалів.

У роботі [4] Wyruch G. розглянув питання впливу УФ-випромінювання на полімерні матеріали, зміну властивостей матеріалів, вплив температур на стабілізацію полімерних матеріалів, що дозволяє оцінити механізми захисту від факторів.

У роботі [5] Harvey J. A. зупинився на аспектах зміни властивостей полімерних матеріалів під дією хімічних та фізичних факторів. До досліджуваних властивостей слід віднести тривалість роботи при повзучому розриві, тривалість роботи від втоми та розтріскування під впливом навколишнього середовища.

Автором [6] Murphy J. розглядалися питання впливу добавок на властивості полімерних плівкових матеріалів, розглянуто аспекти створення нових і більш ефективних систем добавок і безпечніше використання добавок при виготовленні продукції. Автором надано комплексне уявлення про всі типи добавок, наголошено на їхніх технічних аспектах (рецептура, структура, функція, основні застосування).

Проведений аналіз свідчить про важливість вивчення зміни механічних характеристик полімерних матеріалів під дією низьких температур, визначення їх особливостей. При цьому дуже важливим є однаковий підхід до розуміння та розгляду проблеми.

Постановка завдання. Метою роботи було дослідження впливу низьких температур та термоцикловання на механічні характеристики модифікованих поліетиленових плівкових матеріалів.

Виклад основного матеріалу дослідження. Для дослідження нами було обрано тонкоплівкові полімерні матеріали з додатками, які виготовляли на промисловому рукавно-плівковому агрегаті з грануляту поліетилену низької густини ПЕНГ 15803-020. До грануляту безпосередньо перед екструзією вводили відповідні технологічні інгредієнти (до 4 ваг. %), забезпечуючи необхідні еластичні характеристики шихти. У склад плівки вводилися добавки у вигляді інгібіторів атмосферної корозії (метанітробензоат гексаметилендіаміну, відомого під промисловою назвою Г-2 та нітрит дициклогексиламіну з умовним позначенням НДА) з метою надання захисному поліетиленовому виробу додаткових антикорозійних характеристик. Кількість інгібітора, який

вводили в полімер, змінювали від 0,5 до 1 ваг. %. Пластифікацію здійснювали фізико-хімічними методами шляхом введення в полімерну матрицю під час екструзії дибутилфталат (ДБФ) в кількості до 0,5 ваг. %, що покращувало еластичні та пластичні властивості матеріалу через збільшення рухомості та кінетичної гнучкості. Всі добавки вибиралися з точки зору високої ефективності їх дії під час захисту металевої поверхні, широкого температурного інтервалу застосування, величини тиску насиченої пари та низьких токсичних властивостей, а також за сумісністю з іншими компонентами та матрицею.

Товщина полімерних плівок знаходилась у діапазоні від 150 до 220 мкм. Зразки для досліджень, які являли собою смуги шириною $10 \pm 0,2$ мм із місцем для затискування довжиною 50 мм, було підготовлено відповідно до вимог ДСТУ EN ISO 291:2017 та ISO 527-3:2018 [7, 8].

Механічні випробування проводилися на розривних машинах 2166P-5 та ZT 4, які були обладнані вимірювальними системами з автоматичною реєстрацією кривих розтягу відповідно до стандарту ДСТУ EN ISO 527-2:2018, ASTM D638 – 14 [9, 10].

Матеріал піддавали дії низьких температур (до 243 К) у камері штучної погоди ИП-1-3, де також здійснювали циклічні температурні випробування (5 циклів від 243 К до 333 К).

Дослідженнями встановлено незначні зміни у механічних характеристиках полімерних плівок після їх модифікації незначною кількістю додатків (табл. 1).

Привертає увагу значне відносне видовження при розриванні ϵ_{pp} для плівок із додатком пласти-

фікатора. Аналогічні залежності спостерігались як для масивних зразків поліетилену, збагаченого пластифікатором [11, 12], так і для тонкоплівкових зразків [13]. Причому у всіх пластифікованих зразків паралельно спостерігалось пониження міцності на розтягування при розриванні σ_{pp} .

Одноразове пониження температури зразків до 243 К протягом 5 год. знижує σ_{pp} до 23 %. Винятком є тонкі плівки з пластифікатором ДБФ, σ_{pp} яких зросло на ≈ 6 % (рис. 1).

До речі, цікавим фактом зміни механічних характеристик при дії низьких температур є незначне збільшення величини ϵ_{pp} для всіх інгібованих плівок та незначне пониження ϵ_{pp} для немодифікованого та пластифікованого зразка.

Проведення термоциклювання фактично частково відновлює первинні характеристики за міцністю на розтягування при розриванні σ_{pp} – характеристики всіх зразків (окрім немодифікованого) наблизилися до вихідних. Проте відносне видовження при розриванні зразків змінилося не так однозначно – для плівок немодифікованої та пластифікованої ϵ_{pp} зменшилося на 19,8 % та 20,5 %, відповідно, для зразка з додатком 0,5 ваг. % інгібітора Г-2 – зросло на 14,9 %, для зразків із інгібітором НДА – відхід від початкових характеристик не перевищував 5 %.

Дослідженнями встановлено, що одноразове охолодження до 243 К тривалістю 5 год. (відповідає зимовому добовому максимальному пониженню температури на більшості території України) різко знижує показники σ_{pp} інгібованих плівок. Це пов'язано з тими структурними перетвореннями, що викликають амініні інгібітори у матриці під час її формування, а саме:

Таблиця 1

Механічні властивості модифікованих поліетиленових плівок

Склад	Міцність на розтягування при розриванні, σ_{pp} , МПа	Відносне видовження при розриванні, $\epsilon_{pp} = \frac{\Delta l}{l}$, %
ПЕНГ	13,2	235,5
ПЕНГ + 0,5 ваг. % НДА	13,2	244,1
ПЕНГ + 1 ваг. % НДА	14,0	242,2
ПЕНГ + 0,5 ваг. % Г-2	12,4	235,9
ПЕНГ + 0,5 ваг. % Г-2 + 0,5 ваг. % ДБФ	11,8	279,5

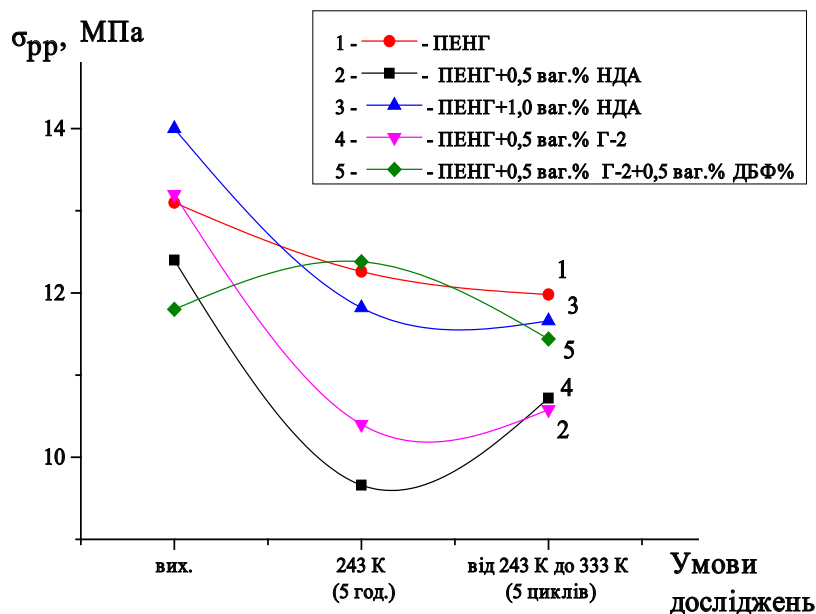


Рис. 1. Зміни механічних характеристик модифікованих поліетиленових плівок після дії пониженої температури та термоциклювання

зростання кристалічності. Охолодження полімерної матриці при збільшенні кристалічності неодмінно приводить до зростання дефектності та пониження міцності інгібованих плівок (криві 2, 3, 4 рис. 1) порівняно з неінгібованим зразком (крива 1). Натомість пластифікація значно знівельює ефект “отвердіння”, викликаний введенням інгібіторів – відповідно, σ_{pp} зростає. Зміна величини відносного видовження при розриванні ϵ_{pp} зразків відповідає тим критеріям, які були виділені у роботі [13], де вказувалося на можливість “регулювання” даної величини залежно від виду та кількості додатків, введених у полімерний матеріал.

Цікавими є подальші дослідження термоциклюванням, після яких величина σ_{pp} інгібованих зразків зростає, а пластифікованого – знижується. Термоциклювання інгібованих плівок неодмінно приводить до збільшення кристалічності – процесу, який на даному етапі значно перевищує ріст дефектності по межі “аморфна-кристалічна фаза”. Внаслідок цього зростає механічна міцність зразків. Однак періодичне нагрівання пластифікованого матеріалу до температури 333 К приводить до специфічної дефектності всіх пластифікованих матеріалів – втрати пластифікатора, його витікання через пори, зростання дрібнокристалічності, і пониження механічних характеристик.

Висновки і перспективи подальших досліджень у даному напрямі. Модифікація поліе-

тиленових матеріалів неодмінно приводить до змін більшості фізико-хімічних властивостей, у тому числі механічних характеристик. Введення до складу матричного поліетиленового матеріалу будь-яких компонент – інгібіторів, пластифікаторів, технологічних додатків – приводить до змін, величина яких залежить від виду та кількості модифікатора, що в подальшому може привести до змін термінів експлуатації виробу. Перебування при пониженої температурі, а також термоциклювання за низьких температур знижують механічні характеристики полімерних плівкових модифікованих виробів.

З огляду на актуальність вважаємо, що подальші дослідження слід спрямувати на поглиблене вивчення механізму зміни механічних характеристик при комплексній дії різних факторів на модифіковані полімерні плівки та швидкість перебігу цих процесів.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Мікульонок І. О., Рябцев Г. Л., Іщенко Ю. О. Одержання пакувальних плівок. *Укрпластик*. 2002. № 1. С. 12-15.
2. Мікульонок І. О., Рябцев Г. Л., Вуйко О. В. Одержання пакувальних плівок. *Укрпластик*. 2002. № 2. С. 16-19.
3. Piringer O. G. *Plastic Packaging: Interactions with Food and Pharmaceuticals* / [ed. by O. G. Piringer, A. L. Baner], 2 ed., Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. 632 p.

4. Wypych G. Handbook of UV degradation and stabilization / Ed. George Wypych; Second edition. Toronto, (Canada) : ChemTec Publishing, 2015. 412 p.

5. Harvey J. A. Chemical and physical aging of plastics. – In “Handbook of Environmental Degradation of Materials” (ed. Myer Kutz). N.Y. : William Andrew Publishing, 2005. 612 p. P. 153-163.

6. Murphy J. Additives for Plastics Handbook. Kidlington (UK) : Elsevier Advanced Technology, 2003. 507 p.

7. ДСТУ EN ISO 291:2017 Пластмаси. Стандартні атмосферні умови для кондиціонування та випробування (EN ISO 291:2008, IDT; ISO 291:2008, IDT). [Чинний від 2019-01-01]. Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 2017. 10 с.

8. ISO 527-3:2018: Plastics. Determination of tensile properties. Part 3: Test conditions for films and sheets. [Чинний від 2018-11-01]. Вид. офіц. Geneva : ISO, Published in Switzerland. 2018. 9 p.

9. ДСТУ EN ISO 527-2:2018 Пластмаси. Визначення властивостей під час розтягування. Частина 2. Умови випробування для пластмас, виготовлених методом формування та екструзії (EN ISO 527-2:2012, IDT; ISO 527-2:2012, IDT) [Чинний від 2020-01-01]. Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 2019. 10 с.

10. ASTM D638 – 14 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959. United States, 18 p.

11. Доманцевич Н. І. Інгібіторний захист промислової продукції : монографія. Львів : Вид-во Львівської комерційної академії, 2003. 160 с.

12. Мартинюк М. М., Доманцевич Н. І., Яцишин Б. П. Структуро- та дефектоутворення полімерних матеріалів, модифікованих вторинною сировиною. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Том 14. №4. С. 881-885.

13. Доманцевич Н. І., Яцишин Б. П. Зміна механічних властивостей поліетиленових плівкових матеріалів при їх модифікації технологічними додатками та під час старіння. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2020. Т. 21. № 3. С. 510-518.

REFERENCES:

1. Mikul'onok, I. O. Riabtsev, H. L. and Ischenko, Yu. O. (2002), Odezhanntia pakuval'nykh plivok, *Ukrplastyk*, № 1, s. 12-15.

2. Mikul'onok, I. O. Riabtsev, H. L. and Vujko, O. V. (2002), Odezhanntia pakuval'nykh plivok, *Ukrplastyk*, № 2, s. 16-19.

3. Piringer, O. G. (2008), Plastic Packaging: Interactions with Food and Pharmaceuticals / [ed. by O. G. Piringer, A. L. Baner], 2 ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 632 p.

4. Wypych G. (2015), Handbook of UV degradation and stabilization / Ed. George Wypych; Second edition, ChemTec Publishing, Toronto, (Canada). 412 p.

5. Harvey, J. A. (2005), Chemical and physical aging of plastics. – In “Handbook of Environmental Degradation of Materials” (ed. Myer Kutz). William Andrew Publishing, N.Y. 612 p. P. 153-163.

6. Murphy J. (2003), Additives for Plastics Handbook. Elsevier Advanced Technology, Kidlington (UK), 507 p.

7. DSTU EN ISO 291:2017 Plastmasy. Standartni atmosferni umovy dlia kondytsionuvannia ta vyprobuvannia (EN ISO 291:2008, IDT; ISO 291:2008, IDT). [Chynnyj vid 2019-01-01]. Vyd. ofits. (2017), Derzhspozhyvstandart Ukrainy, Kyiv, 10 s.

8. ISO 527-3:2018: Plastics. Determination of tensile properties. Part 3: Test conditions for films and sheets. [Chynnyj vid 2018-11-01]. Vyd. ofits. (2018), ISO, Published in Switzerland, Geneva. 9 p.

9. DSTU EN ISO 527-2:2018 Plastmasy. Vyznachennia vlastyvostej pid chas roztyahuvannia. Chastyna 2. Umovy vyprobuvannia dlia plastmas, vyhotovlenykh metodom formuvannia ta ekstruzii (EN ISO 527-2:2012, IDT; ISO 527-2:2012, IDT) [Chynnyj vid 2020-01-01]. Vyd. ofits. (2019), Derzhspozhyvstandart Ukrainy, Kyiv. 10 s.

10. ASTM D638 – 14 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959. United States, 18 p.

11. Domantsevych, N. I. (2003), Inhibitoryi zakhyst promyslovoi produktsii : monohrafiia, Vyd-vo L'vivs'koi komertsijnoi akademii, L'viv, 160 s.

12. Martyniuk, M. M. Domantsevych, N. I. and Yatsyshyn, B. P. (2013), Strukturno- ta defektoutvorennia polimernykh materialiv, modyfikovanykh vtorynnoi syrovynoiu, *Fizyka i khimiia tverdoho tila*, Tom 14, № 4, s. 881-885.

13. Domantsevych, N. I. and Yatsyshyn, B. P. (2020), Zmina mekhanichnykh vlastyvostej polietylenovykh plivkovykh materialiv pry ikh modyfikatsii tekhnolohichnymy dodatkamy ta pid chas starinnia, *Fizyka i khimiia tverdoho tila*, T. 21, № 3, s. 510-518.

Стаття надійшла до редакції 23 серпня 2022 року