

ТЕОРІЯ ТА ПРАКТИКА СУЧАСНОГО МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ТА ТОВАРОЗНАВСТВА

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*

Яцишин Б. П.,

*bogdan.yatsyshyn7@gmail.com, ORCID ID: 0000-0001-6762-2646,
д.т.н., проф., професор кафедри, Національний Університет «Львівська політехніка», м. Львів*

ЕКСПЕРТНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЧАСОВОГО ДУАЛІЗМУ ДІЇ ДОДАТКІВ У МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІМЕРАХ

Анотація. У роботі акцентується на одній із проблем у дослідженні процесів старіння полімерних плівок – на дії окремих додатків, наповнювачів та технологічних добавок, що по-різному можуть проявляти себе у залежності від впливу агентів старіння на різних етапах складування та експлуатації. Аналізу підлягали полімерні матеріали з невеликою кількістю додатків (до 10 ваг. %). При цьому підкреслювалося, що зміни фізико-механічних властивостей модифікованих полімерних матеріалів можуть проявлятися у суперечливій манері залежно від виду, часу та інтенсивності факторів оточуючого середовища, а також кількості та різновиду додатків. Розглянуто особливості перебігу процесу зміни фізико-механічних характеристик полімерних матеріалів протягом різних періодів дії агентів старіння, вказано на можливість змін якісних функцій композитів внаслідок дій наповнювачів та інгредієнтів. Аналіз результатів сумісної дії додатків до модифікованих полімерних матеріалів дає можливість узагальнити і визначити ймовірні напрямки експлуатації отриманих матеріалів, передбачити час та гарантійний термін роботи полімерного зразка, а за потреби провести коригування властивостей матеріалів з метою збільшення термінів експлуатації. Зроблено висновок, що часовий дуалізм впливу додатків на полімерну матрицю слід сприймати як своєрідне виявлення постійної зміни структури та властивостей композитів, що тяжко передбачуваний і вимагає практичних досліджень із встановленням таких експлуатаційних умов, що відповідають застосуванню матеріалу. Основний метод досліджень – прискорені випробовування, які застосовуються дедалі частіше внаслідок постійного збільшення термінів використання модифікованих продуктів, мають суттєвий недолік, оскільки проводяться за підвищених температур, вищої інтенсивності зовнішніх факторів та невідповідності дії агентів старіння. У сучасних дослідженнях повинні також використовуватися методи, які поєднують аналіз результатів експериментів та моделювання етапів життєвого циклу полімерних виробів разом із постійним удосконаленням і коригуванням складу полімерних композитів, передбаченням змін їх структури та властивостей і обов'язковим проведенням випробувань у природному середовищі (або за умовами застосування). Слід спрямувати подальші дослідження на поглиблене вивчення механізму зміни фізико-механічних характеристик у випадку комплексної дії різних факторів на модифіковані полімерні плівки із збільшеною кількістю додатків та визначити швидкість перебігу цих процесів.

Ключові слова: полімери, поліетиленові плівки, фізико-механічні характеристики, модифікуючі добавки.

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*

Yatsyshyn B. P.,

*bogdan.yatsyshyn7@gmail.com, ORCID ID: 0000-0001-6762-2646,
Doctor of Engineering, Professor, Professor of the Department,
«Lviv Polytechnic» National University, Lviv*

EXPERT STUDY OF TEMPORAL DUALISM OF THE ACTION OF ADDITIVES IN MODIFIED POLYMERS

Abstract. *The article focuses on one of the problems in the study of the aging processes of polymer films – on the effects of separately highlighted additives, fillers and technological additives, which can manifest themselves in different ways depending on the influence of aging agents. Polymer materials with a small amount of additives (up to 10 wt. %) were subjected to analysis. At the same time, it was emphasized that changes in the physical and mechanical properties of modified polymer materials can manifest themselves in a contradictory manner depending on the type, time and intensity of environmental factors, as well as the quantity and variety of additions. The peculiarities of the process of changing the physical and mechanical characteristics of polymer materials during different periods of action of aging agents are considered. The possibility of changes in the quality functions of composites due to the actions of fillers and ingredients is indicated. Analysis of the results of compatible applications to modified polymer materials makes it possible to summarize and determine the likely directions of exploitation of the received materials. In this case, it becomes realizable to predict the time and warranty period of the polymer sample, and if necessary, to adjust the properties of the materials in order to increase the service life. It is concluded that the temporal dualism of the influence of additives on the polymer matrix should be perceived as a kind of detection of a constant change in the structure and properties of composites, which is difficult to predict and requires practical research with the establishment of such operating conditions that correspond to the application of the material. The main research method – accelerated tests, which are used more and more often due to the constant increase in the terms of use of modified products, have a significant drawback, since they are carried out at elevated temperatures, higher intensity of external factors and inconsistency of the action of aging agents. Modern research should also use methods that combine the analysis of experimental results and modeling of the life cycle stages of polymer products, along with constant improvement and adjustment of the composition of polymer composites, prediction of changes in their structure and properties as well as mandatory testing in the natural environment (or under application conditions). Further research should be directed to an in-depth study of the mechanism of changes in physical and mechanical characteristics in the case of the complex action of various factors on modified polymer films with an increased quantity of additives and to determine the speed of these processes.*

Key words: polymers, polyethylene films, physical and mechanical characteristics, modifying applications.

JEL Classification: L69

DOI: <https://doi.org/10.32782/2522-1221-2025-41-02>

Постановка проблеми. У більшості робіт, які присвячені проблемам старіння полімерів, дослідження пов'язуються з подовженням термінів експлуатації захисних покриттів та збереження роботоздатності полімерних виробів у несприятливому навколишньому середовищі чи під механічними навантаженнями. У таких працях епізодично визначається придатність створеної полімерної композиції «полімер +технологія виготовлення+ модифікуючі добавки» до умов та термінів експлуатації, не акцентуючи увагу на

окремі впливи додатків і дії конкретних інгредієнтів на фізико-хімічні властивості полімерної матриці.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Визначена у ранніх роботах проблема старіння полімерних матеріалів із додатками має розпливчасте трактування щодо запобігання процесам їх деструкції та руйнування у певних часових проміжках, як і у час повного життєвого циклу взагалі [1-2]. У ряді робіт було вказано, що за певних зовнішніх обставин (умови складування

та експлуатації), при внесенні додатків, наповнювачів та технічних інгредієнтів, а також за сумісної дії складових компонент модифікованих полімерних матеріалів та дії навколишнього середовища можуть спостерігатись як сповільнення, так і прискорення процесів старіння. Проте така наукова інформація носить періодичний, а деколи суперечливий характер та потребує розвитку або уточнення.

Розвиток науки старіння полімерів базувався на роботах дослідників із впливу на матеріал ультрафіолетового випромінювання, змін температури та інших природних факторів, а також механічних навантажень й в основному носив характер вивчення впливу одиночних (окремих) агентів на структуру та властивості «чистих» полімерів і строго контрольованих за компонентним складом сумішей [3-4]. Саме ці роботи сформуливали концепції впливу агентів старіння, визначили недостатність обмеженого врахування факторів старіння для полімерних композитів, показали потребу досліджень як дії певної кількості окремих компонент, так і комплексного впливу чинників на старіння полімерів.

Подальші роботи розвинули ряд концепцій руйнування полімерів залежно від виду матеріалу, компонентного складу, дії (виду, часу та напрямку) дестабілізуючого фактора (нагрівання, окиснення, механічного руйнування або іншого агента впливу) тощо. Однак широке використання полімерних матеріалів, збільшення випадків їх застосування у нових сферах виробництва, розширення погодного ареалу вжитку призвело до потреби конкретизації можливостей змін життєвих циклів полімерних виробів.

Застосування додатків до полімерів описується у багатьох роботах науковців та дослідників, більше того – виникли думки про дослідження «чистих», без домішок полімерних матеріалів та протилежних до них – досліджень матеріалів із забрудненнями та домішками. Останні в основному пов'язані як із потребою розширення застосування матеріалів, так і з використанням вторинних матеріалів та рециклінгу. Матеріали більшості робіт систематизовані за дією на обраний полімер домішок (пластифікатори, стабілізатори, наповнювачі, антиоксиданти тощо) без урахування кількості введених у матрицю інгредієнтів, часу їх впливу та умов оточуючого середовища. У роботі Л. Масція та М. Ксанфос [5] проведено класифікацію додатків, вказано на їх важко передбачуваний вплив на властивості полімерів, а також показано приклади дії окре-

мих інгредієнтів на зниження ефекту старіння. У своїй монографії Брідсон Дж. вважає, що властивості полімеру можуть бути значно змінені введенням добавок [6]. Крім того, певні добавки (розглядаються таких 12 різних типів компонентів) можуть як застосовуватись у різних полімерах (наприклад, антиоксиданти), так і проявляти дуже специфічну дію для конкретного полімеру чи в часі виявлення дії. Серед робіт із застосуванням додатків до полімерів слід виділити працю під редакцією та авторством Г. Звейфеля, яка описує зміни властивостей матриці, напрямки і специфіку дії окремих інгредієнтів. Окремо виокремлюється робота Пірінгера О. Г. та Банера А. Л., де розглядається вплив додатків до полімерних упакувань, призначених для харчової та фармакологічної промисловості. У роботі Чанди М. та Роя С. К. розглядаються дії додатків на окремі види полімерних матеріалів (поліпропілен, поліетилен, поліаміди, поліуретани тощо) та дано рекомендації з їх застосування. У своїй праці [7] Ч. А. Харпер більш детально розглядає вплив додатків на фізико-хімічні властивості полімерів, розширивши сферу застосування за рахунок технологічних добавок – каталізаторів, сліпів (ковзаючих елементів) і лабрикантів (змащувачів), піноутворювачів та інших інгредієнтів, що допомагають провести виробничий процес і отримати якісний виріб.

Глибокий аналіз дії додатків на полімерну матрицю проводить у монографії Дж. Марфі, торкаючись всіх аспектів структуроутворення у різних полімерних матеріалах, формування наноструктур, питань синергізму та багатовекторної дії додатків. У багатотомній праці Е. І. Фліка охоплено дані про добавки до різних типів полімерів і вказано, до чого вони застосовуються, проте не проведено аналізу такого використання.

Ряд досліджень роблять акцент на дії конкретних додатків (наповнювачів, пластифікаторів, пігментів, тепло- та світлостабілізаторів тощо), а також їх впливу за особливих умов виготовлення чи використання. Застосування наповнювачів є завжди актуальним, оскільки вирішує проблеми здешевлення продукції, надання необхідних технологічних та споживних характеристик, на що вказано у роботі під редакцією М. Ксанфос [8]. Причому розгляду підлягають різні типи наповнювачів (органічні, мінеральні, порошки металів тощо), а паралельно вказується на причини їх застосування та зміни фізико-хімічних та фізико-механічних характеристик полімерної матриці та композиту на її основі. Крім цього, подані резуль-

тати застосування різних модифікаторів, що змінюють структуру та властивості полімеру – біоцидів, антипіренів та антисептиків. Впливу окремих додатків на властивості полімерів – пластифікаторів, присвячена робота А. Випич [9], у якій наводяться важливі очікування від застосування модифікаторів та впливу на розвиток бажаних властивостей (зниження температури склування полімеру, підвищення гнучкості матеріалу, збільшення технологічності виготовлення тощо), хоча інколи внаслідок неконтрольованого введення пластифікатора чи несумісності характеристик із матрицею можуть виникати специфічні прояви його дії (значна зміна механічних та дифузійних характеристик, вплив на хімічну реакційність, зміна електричних характеристик тощо).

Застосування пігментів, фарб та спеціальних додатків для виготовлення сучасних високоестетичних виробів із полімерів розглядається у роботах груп дослідників під керівництвом С. Кеніга та Е. Гаркін-Джонс. Вплив таких специфічних додатків фіксували на змінах структури та механічних характеристик.

Група дослідників під керівництвом Гольдаде В. А. розглянула впливи різноманітних інгібіторів газової корозії металів, введених у покриття та пакувальні полімерні матеріали різної форми та конструкції. Вказано, що дія додатків не обмежується процесами збереження металевої продукції, супроводжується змінами структури, фізичними та хімічними характеристиками захисного полімеру, призводить до змін у процесах окиснення, підвищення механічних характеристик (зношуваності при контакті) системи «метал-полімер» та довговічності захисних полімерних матеріалів [10].

Виділяється робота із застосування різнопланових стабілізаторів у полімерах, яка була виконана під керівництвом Мукменєва Н. А. Показано можливості проведення інгібування окислення поліфункціональними стабілізаторами, встановлення стійких кольорів виробів, застосування моделювання хімічних процесів полімерів за використання стабілізаторів.

Аналіз наукових робіт визначив важливість досліджень впливу додатків у полімерах, напрямки створення нових композитних матеріалів і, головне, дав розуміння створення нових функціональних полімерних матеріалів із змінним життєвим циклом і регульованим часом експлуатації.

Постановка завдання. Метою роботи було дослідження дії додатків до полімерних матері-

алів за різних умов експлуатації та термінів життєвого циклу.

Виклад основного матеріалу дослідження. Дослідження зосередили на матеріалах, що найчастіше використовуються для створення модифікованих полімерних виробів і мають схильність змінювати свої властивості у залежності від технології отримання та експлуатації. До таких полімерних матеріалів можна віднести тонкоплівкові вироби різного призначення та композитні матеріали, покликані для експлуатації в екстремальних умовах (вироби для будівельної та аерокосмічної галузі). Більшість цих матеріалів отримували методом екструзії, а добавки вводили безпосередньо у гранулят.

Дослідженнями встановлено, що введення додаткових інгредієнтів-наповнювачів у склад поліетиленом плівки харчового призначення значно зменшує матеріальні витрати, а у випадку застосування світловідбиваючих компонент покращує умови зберігання харчової продукції. Такі модифіковані полімерні захисні матеріали використовуються зазвичай на невеликий період зберігання харчового продукту – від одного до шести тижнів.

ЄС має гармонізовану правову базу, згідно з якою Регламент 1935/2004 встановлює загальні принципи безпеки та нешкідливості матеріалів (FCM – food contact materials), що контактують із харчовими продуктами, а Регламент 10/2011 – конкретні принципи по відношенню до пластикових упакувань. Країни-члени ЄС мають право у національному законодавстві доповнювати правила і регламенти ЄС по відношенню FCM за відсутності необхідних норм у загальноєвропейських документах. В Україні відповідно до затверджених Державних гігієнічних правил і норм «Регламент максимальних рівнів окремих забруднюючих речовин у харчових продуктах» (№ 774/23306, редакція – від 04.02.2021) та Державних санітарних правил і норм (ДСанПіН) «Максимально допустимі рівні окремих забруднюючих речовин у харчових продуктах» (наказ МОЗ №1238 від 22.05.2020 р.), які екстраполюються до безпеки та нешкідливості матеріалів, що контактують із харчовими продуктами, термін зберігання харчової продукції у вакуумному полімерному пакуванні визначається торговельними мережами від 7 до 90 днів. Відповідно, за таких малих термінів зберігання питань щодо відхилень у значеннях дифузійних та механічних характеристик упакувань не виникає. Проте за використання аналогічних матеріалів для

упакування сушених чи сухих сипучих продуктів і сумішей для тривалого (більше 2-3 років) зберігання виникають зміни через зменшення механічних характеристик та збільшення проникності захисних покриттів, а в наступному – змін життєвого циклу пакувань. Використання мінеральних наповнювачів у плівках для короткочасного захисту, що експлуатуються протягом нетривалих термінів після виготовлення, призводить до покращення характеристик (пониження вартості) виготовлення без зниження якості харчової продукції, проте за тривалих термінів використання та невідповідності умов складування відбуваються порушення структури, виникнення дефектності, зменшення якісних, а в кінцевому результаті і часових параметрів життєвого циклу (рис. 1). Крім цього, проблематичним може виявитися використання завчасно виготовленої плівки з великою затримкою (більше 3 років) до введення в експлуатацію для зберігання харчової продукції.

Використання деяких додатків призводить до ситуаційної залежності двонаправленості дії додатку при визначенні якості композитного матеріалу за різних умов та термінів використання. Початкові значення паропроникності поліетиленових плівок із додатками значно нижчі від значень у не модифікованих плівок (табл. 1). Причому показники WVTR (water vapor transmission rate – швидкість перенесення водяної пари) плівок із додатками мінерального наповнювача менші від показників у плівок із органічними чи змішаними додатками. Паропроникність плівок зростає після 7 років закритого складування до максимального значення $WVTR = 0,554 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{с}$ для плівок із наповнювачем Credolen, що свідчить про певну спрямованість дії додатків і підтвер-

джується дослідженнями змін фізико-хімічних властивостей плівок протягом тривалого часу.

Фактично мінеральні та змішані наповнювачі-додатки, які покращують захист харчової продукції, додатково ізолюючи товар від проникнення кисню на початковому етапі зберігання, можуть призводити до посилення руйнування плівки та зниження її бар'єрних характеристик при термінах зберігання більше 5-7 років.

Аналогічний ефект виявлено також за використання металевго наповнювача – дрібнодисперсного алюмінію, що деколи застосовують як світловідбиваючий і світлостабілізуючий елемент у покритті чи упакуванні. Проте перш за все застосування Al – це збільшення діелектричної проникності, електропровідності чи підвищення механічних характеристик полімерних (поліетилен, поліетилентерефталат) виробів на початкових етапах життєвого циклу бар'єрного покриття чи виробу [13]. Відомо [14], що наявність Al у полімерному матеріалі сприяє збільшенню кількості дрібнокристалічних утворень, підвищенню загальної кристалізації полімерної матриці, відповідно, підвищенню механічних та бар'єрних характеристик.

Невеликі додатки Al застосовують з метою стабілізації фізико-хімічних характеристик поліетиленових плівок, модифікованих летким інгібітором атмосферної корозії металу+пластифікатор, призначених для зберігання металевих виробів. Привертає увагу початкове пониження показника міцності на розривання σ_{pp} у плівок, що містили незначні додатки алюмінію (порівняно з немодифікованими зразками) [15], що особливо помітно при дослідженнях міцності на розривання за підвищеної температури та вологості. Втім, дослідження механічних характеристик таких плівок,

Таблиця 1

**Зміна показника паропроникності WVTR* поліетиленових плівок
із додатками (h = 50 мкм) протягом 7 років**

Склад плівки	Початкові значення	7 рік складування
	WVTR, мг/м ² ·с	WVTR, мг/м ² ·с
LDPE (low-density polyethylene)	0,325	0,442
LDPE + 5,6 ваг.% Credolen	0,3125	0,446
LDPE + 16,6 ваг.% Credolen	0,187	0,427
LDPE + 23,2 ваг.% Credolen	0,155	0,554
LDPE + 8,6 ваг.% казеїну	0,193	0,308
LDPE + 21 ваг.% «Vatpol»	0,269	0,384
LDPE + 27,2 ваг.% «Vatpol»	0,274	0,414

Примітка: Вимірювання проводилися після 30 діб стабілізації ваговим методом (метод сухої чашки), використовуючи металеві стаканчики, відповідно до міжнародних нормативних документів ISO 7783, ISO 2528 та ASTM D 1653.

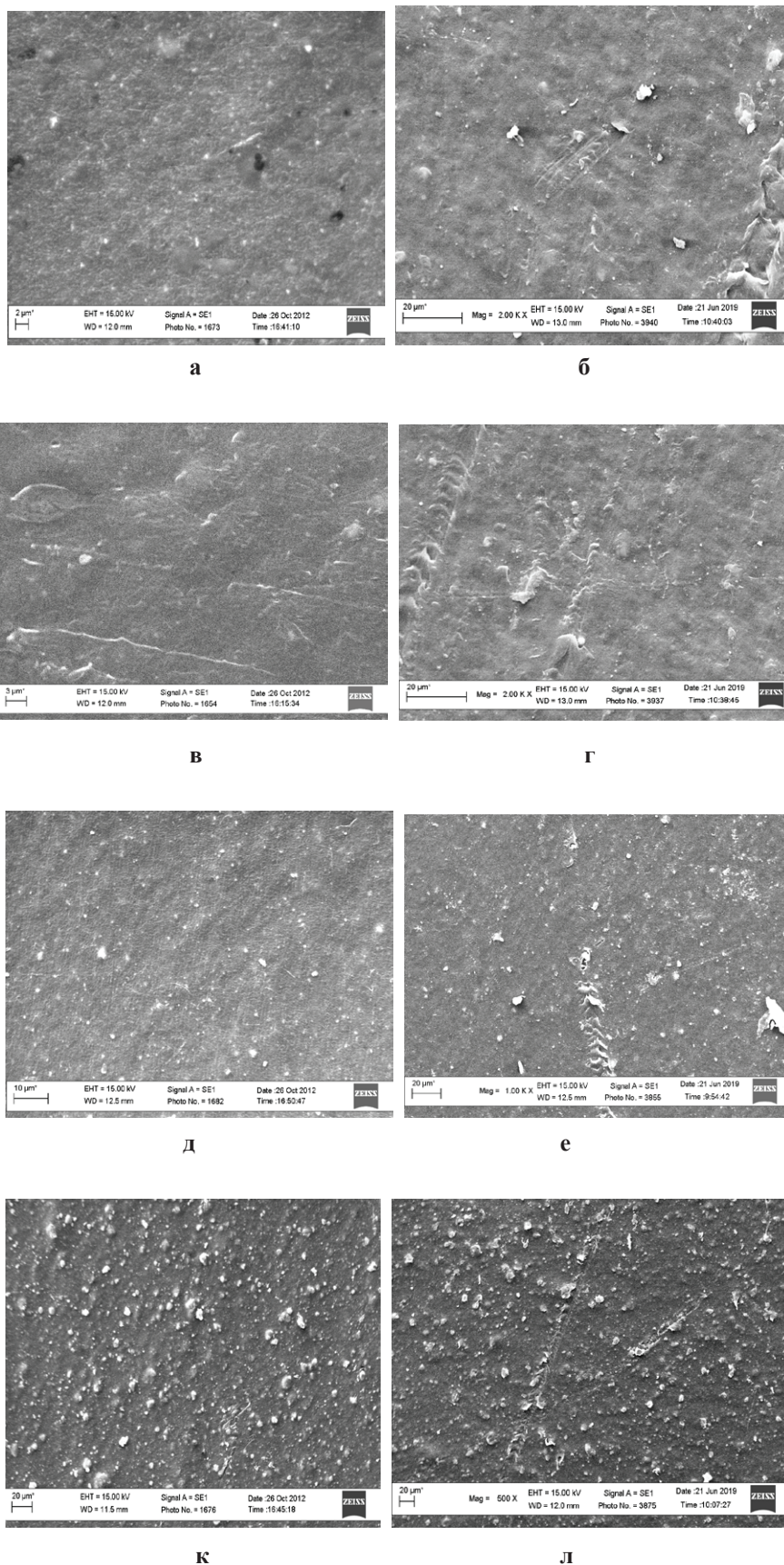


Рис. 1. Старіння та зміна структури поліетиленових плівок для пакування харчових продуктів:
а – [11], б – без додатків, X 2000; в, г – з казеїном до 9 ваг. %, X 2000; д – [12], е – з мінеральним
наповнювачем Credolen 16,1 ваг. %, X 1000; ж (X 300), з (X 500) – зі змішаним наповнювачем
Vatpol 21 ваг. %; а, в, д, ж – після виготовлення; б, г, з, з – на 7 рік складування

що перебували у природному середовищі (відкрите складування), показували стійке зростання показника міцності на розривання як у період осінніх, так і у період весняно-літніх випробувань (з $\sigma_{pp} = 11,0$ МПа до $\sigma_{pp} = 11,7 - 13,1$ МПа). Зростання кристалічності таких плівок за рахунок введення алюмінію та його дії на полімерну матрицю не компенсувало незначний ріст паропроникності (яка для модифікованих плівкових матеріалів зростала від $WVTR = 0,14$ мг/м²·с до значення $WVTR = 0,17-0,215$ мг/м²·с у ті ж періоди випробувань), яка збільшувалася внаслідок зростання дефектності по лінії розділу «аморфний-кристалічний стан». Тобто вплив металевого дрібнодисперсного Al наповнювача є сприятливим на початкових етапах життєвого циклу матеріалу, проте поступово, у міру старіння модифікованої плівки, проявляється підсилення деструкційної дії металевих добавок з пониженням фізико-хімічних характеристик модифікованого покриття.

З цієї причини порошковий алюміній замінюють сучасними екрануючими матеріалами, світлостабілізаторами, квенчерами (коли необхідне додаткове самопідсвітлення матеріалу у вигляді флуоресцентного випромінювання), світлозахисними пігментами та поглиначами УФ-випромінювання (діоксид титану, неорганічні кольорові пігменти, сажа тощо) та фотоантиоксидантами (фенольними або гідроксибензоатами) [5, 16]. Проте така заміна не завжди доцільна як з економічної, так і з безпекової точки зору – дослідники вказують на дуже високу реакційну здатність залишків світлостабілізаторів у пластиковій матриці.

Більш акцентоване проявлення часового дуалізму добавок має місце за одночасним застосуванням суміші хімічних реагентів різного призначення з вільнорадикальними закінченнями, що можуть призводити до суттєвих змін внутрішньомолекулярної структури полімерної матриці (зшивання або деструкції), активного структуроутворення (кристалізації або аморфізації), змін фізико-хімічних (густини, дифузійних характеристик) та фізико-механічних характеристик.

Такі можливі зміни та їх часове виявлення теоретично важко передбачити, що вимагає проведення практичних досліджень. Не врахування часового дуалізму і вимог до подібних досліджень призводить до різноманітності результатів та їх неоднозначного трактування як щодо придатності захисного матеріалу, так і щодо якості та часової гарантії збереження виробу, що під-

лягає захисту. А будь-яка зовнішня деструкційна дія (опромінення, складні природні чи складські умови, механічні навантаження тощо) додатково призводить до появи кінцевих ненасичених або кисневмісних груп, які підсилюють руйнування матриці.

Використання у полімерах добавок інгібіторів атмосферної корозії металів як летких засобів захисту металовиробів у внутрішньопакувальному просторі вимагає не тільки технологічного вдосконалення процесів екструзії, а й чітких розрахунків термінів дії таких компонент як на продукт захисту, так і на саму полімерну матрицю. Тобто необхідно враховувати залишки інгібітора на певному етапі життєвого циклу пакування (визначати реальні терміни інгібування у певних умовах експлуатації), а також дію реакційно-активного додатку, який може викликати значні зміни у структуроутворенні. Деякі аміні інгібітори атмосферної корозії настільки активно сприяють процесам структуроутворення та призводять до значної деструкції матриці, що термін її використання не може перевищувати 3 років (рис. 2).

Аналіз стану поверхні захисної плівки та дані статистичного розподілу дефектів за розмірами вказують на негативну роль інгібіторів у збереженні цілості покриття зразків за довготривалої експлуатації та зберігання (рис. 3). Значна кількість дрібних пошкоджень цілості плівки неодмінно призводить до втрати якісного бар'єрного захисту внаслідок посилення дефектності, викликані зовнішніми факторами та навантаженнями.

Для подовження термінів зберігання продукції та уникнення часового дуалізму добавок інгібіторів газової корозії застосовують різні технологічні та фізико-хімічні методики, покращені умови зберігання, зміну інгібіторів та сумішей хімічних добавок, потовщені захисні покриття, багатошарові плівки тощо. Найбільш простим методом є введення в склад полімерного композиту інших добавок, які протидіють прискореному старінню матриці й одночасно позитивно впливають на збереження товару. При використанні летких інгібіторів газової корозії металів амінного типу, що викликають збільшення кристалізації полімерного матеріалу та прискорене старіння, застосовують різні види хімічних речовин протидії деструкції – від використання пластифікаторів, які сприяють аморфізації матриці, до використання різних типів стабілізаторів.

Слід зазначити, що використання таких добавок окремо, як єдиного компоненту у полімер-

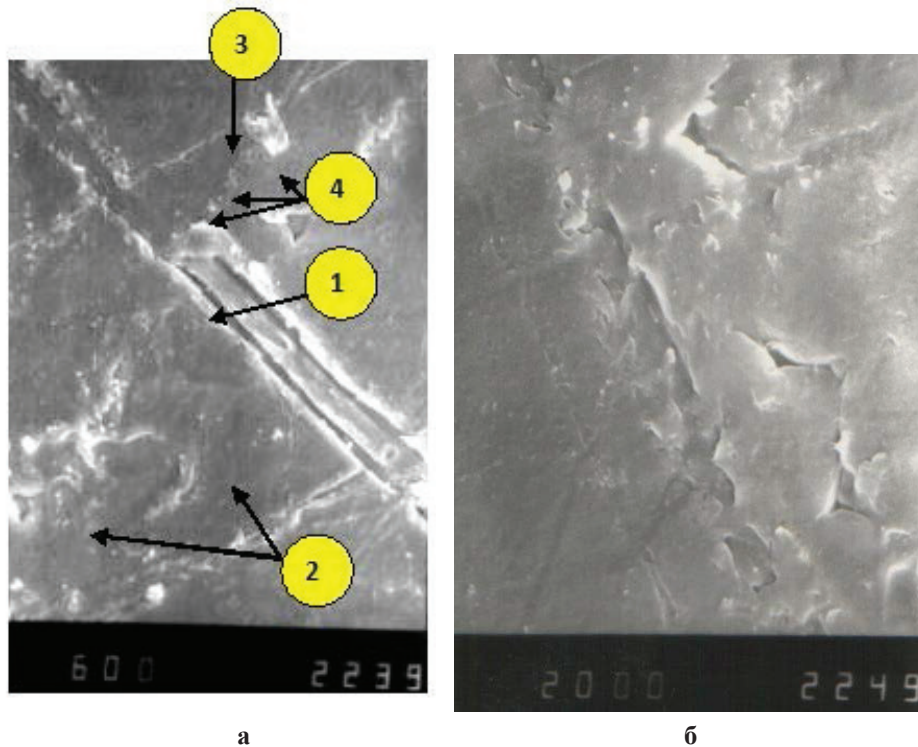


Рис. 2. Утворення дефектів та тріщин в інгібованих ЦГАБ (циклогексиламін бензоат) поліетиленових плівках: а – (поліетилен + 3 ваг. % ЦГАБ) за 3 роки складського старіння (1 – утворення магістральної тріщини на границі розділу аморфної та кристалічної фази; 2 – крейзи; 3 – початковий етап формування монокристалу поліетилену; 4 – утворення мікродефектів на границі росту монокристалу; х 600) [17-18]; б – (поліетилен + 1 ваг. % ЦГАБ) за 7 років складського старіння; X 2000

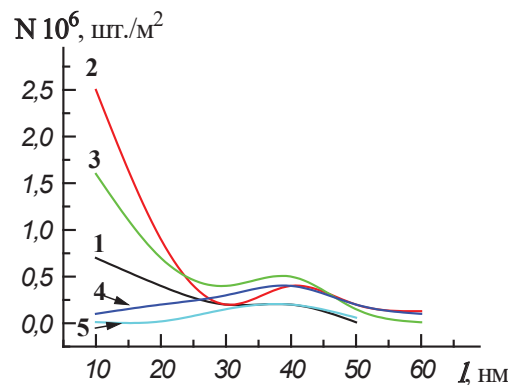


Рис. 3. Розподіл дефектів (пор, тріщин) за розмірами. Після 3 років експлуатації у вихідному зразку (1), інгібованому 1 ваг.% ЦГАБ (2), інгібованому 1 ваг.% ДЦГАБ (дициклогексиламін бензоат) (3), модифікованій плівці 1 ваг.% ДЦГАБ + 0,5 ваг.% ДЕГФ (ди-2-етилгексилфталат) (4), модифікованій плівці 1 ваг.% ЦГАБ + 0,5 ваг.% ДОС (диоктилсебацінат) (5)

ній матриці, теж виявляється з певним часовим дуалізмом якісних характеристик. Пластифікація полімерного матеріалу є у деяких випадках необхідною технологічною та експлуатаційною потребою, яка дозволяє підвищити технологічність виготовлення (тепер часто на етапі з виробництва використовуються технологічні мастила, ковзкі добавки тощо) та гнучкість тонкоплів-

кових полімерних матеріалів. Проте при цьому часто втрачаються високі дифузійні та механічні характеристики покриття [17]. Додатковою негативною стороною застосування пластифікаторів може бути втрата естетичного вигляду покриття, що виявляється для таких пластифікаторів як трансформаторне масло протягом короткого періоду часу (на 2-3 рік за незначною зміною стану

поверхні, помутнінням та масністю поверхні, що проявляється за тактильними відчуттями експериментатора), а для ДОФ, ДБФ (дибутилфталат) та інших – менш важливо, оскільки виявляються на 5-7 році електронно-мікроскопічними дослідженнями (рис. 4) [19-20].

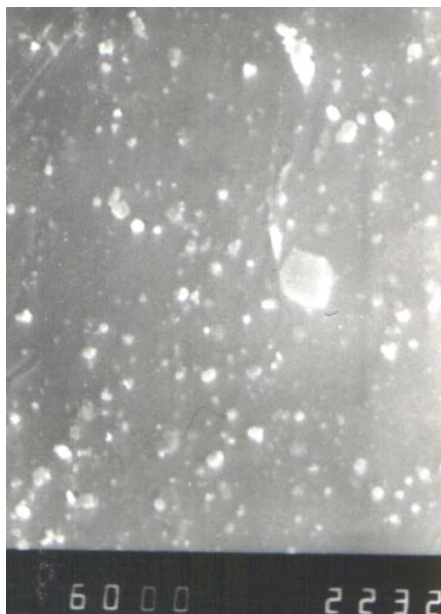


Рис. 4. Мікрофотографія поліетиленової плівки, модифікованої інгібітором ДЦГАБ (1 ваг. %) та пластифікатором ДЕГФ (1 ваг. %) (X 6000)

Слід зазначити, що не завжди та не всі добавки до полімерів виявляють часовий дуалізм при експлуатації та зберіганні, призводять до зниження бар'єрних властивостей полімерних покриттів та якості захисних функцій при використанні таких пакувальних матеріалів. Існує перелік інгредієнтів, що використовуються як стабілізатори початкового стану, чи стабілізатори за видами зовнішнього впливу (теплостабілізатори, світлостабілізатори, стабілізатори до дії полум'я чи холоду тощо). Крім цього, за певних умов експлуатації (зовнішнього впливу) негативні часові прояви та дії добавок можуть бути приглушені або взагалі ліквідовані. Так, при виготовленні тонкоплівкових матеріалів для захисту металовиробів застосовується цілий спектр добавок (летких інгібіторів атмосферної корозії металів, пластифікаторів, стабілізаторів, наповнювачів тощо), які враховують «зустрічну» дію продукту на полімерну матрицю, виявляють свої властивості у різний час, покращуючи чи погіршуючи якісні умови зберігання продукції. Це вимагає враховувати дію кожного компонента модифікованої плівки на різних етапах життєвого циклу

захисного покриття, встановлення змін структури, термінів посиленої кристалізації композиту, підвищення крихкості, ламкості покриття, деструкції та втрати захисних властивостей пакування.

Висновки і перспективи подальших досліджень у даному напрямі. Часовий дуалізм впливу добавок на полімерну матрицю слід сприймати як своєрідне виявлення постійної зміни структури та властивостей композитів, що тяжко передбачуваний і вимагає практичних досліджень із встановленням таких експлуатаційних умов, що відповідають застосуванню матеріалу. Основний метод досліджень – прискорені випробовування, які застосовуються дедалі частіше внаслідок постійного збільшення термінів використання модифікованих продуктів, мають суттєвий недолік, оскільки проводяться за підвищених температур, вищої інтенсивності зовнішніх факторів та невідповідності дії агентів старіння. Тому в сучасних дослідженнях використовуються методи, які поєднують аналіз результатів експериментів та моделювання етапів життєвого циклу полімерних виробів разом із постійним удосконаленням і коригуванням складу полімерних композитів, передбаченням змін їх структури та властивостей і обов'язковим проведенням випробувань у природному середовищі (або за умовами застосування).

ЛІТЕРАТУРА:

1. Grassie N., Scott G. Polymer degradation and stabilization. Cambridge : Cambridge University Press, 1985. 222 p. ISBN 0-521-24961-9.
2. Hutchinson John M. Physical aging of polymers. *Progress in Polymer Science*. 1995. 20 (4). P. 703-760. URL: [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(94\)00001-I](https://doi.org/10.1016/0079-6700(94)00001-I).
3. Harvey James A. Chemical and physical aging of plastics. Handbook of environmental degradation of materials / Ed. Myer Kutz. N.Y. : William Andrew Publishing, 2005. 612 p. P. 153-163. ISBN: 0-8155-1500-6.
4. Feller Robert L. Accelerated aging: photochemical and thermal aspects. Michigan : Edwards Bros., Ann Arbor, 1994. 292 p. URL: http://hdl.handle.net/10020/gci_pubs/accelerated_aging.
5. Mascia L., Xanthos M. An overview of additives and modifiers for polymer blends: facts, deductions, and uncertainties. *Advances in polymer technology*. 1992. 11 (4). P. 237-248. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adv.1992.060110402>.
6. Brydson J. A. Plastics materials. 7th ed. Oxford : Butterworth-Heinemann, 1999. 949 p. ISBN 0 7506 4132 0.

7. Modern plastics handbook / Charles A. Harper (editor in chief). NY : The McGraw-Hill Companies, 2000. 1231 p. ISBN 0-07-026714-6.

8. Functional fillers for plastics / Ed. Marino Xanthos. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. 437 p. ISBN-13 978-3-527-31054-8; ISBN-10 3-527-31054-1.

9. Wypych Anna Plasticizer databook. Toronto : ChemTec Publishing, 2013. 627 p. ISBN 978-1-895198-58-4.

10. Plastics for corrosion inhibition / V. A. Goldade, L. S. Pinchuk, A. V. Makarevich, V. N. Kestelman. Berlin : Springer-Verlag Heidelberg, 2005. 393 p. ISBN-10 3-540-23849-2; ISBN-13 978-3-540-23849-2.

11. Доманцевич Н. І., Яцишин Б. П. Електропровідні характеристики тонко плівкових композитних матеріалів із мінеральними наповнювачами. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2019, 20 (1). С. 18-21. DOI: 10.15330/pcss.20.1.18-21.

12. Доманцевич Н. І., Яцишин Б. П. Зміна структури поліетиленових плівок під час довготривалого старіння. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2020, 21 (1). С. 157-166. DOI: 10.15330/pcss.21.1.157-166.

13. Preparation, microstructure and properties of polyethylene aluminum nanocomposite dielectrics / X. Huang, P. Jiang, C. Kim, Q. Ke, G. Wang. *Composites Science and Technology*. 2008. 68 (9). P. 2134-2140. DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.03.009.

14. Dasture M. D., Kelkar D. S. Aluminium-filled low-density polyethylene: Structural, morphological, and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007. 106 (4). P. 2436-2441. DOI: 10.1002/app.26847.

15. Доманцевич Н. І., Яцишин Б. П. Старіння полімерних матеріалів: фактори впливу, методи досліджень, моделювання та прогнозування процесів : монографія. Львів : Видавництво Львівського торговельно-економічного університету, 2023. 184 с. ISBN 978-617-602-328-9.

16. Pospíšil J., Nešpurek S. Polymer additives / Plastic Packaging. Eds. O. G. Piringer, A. L. Baner. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2008. 631 p. P. 63-88. ISBN: 978-3-527-31455-3. URL: <https://doi.org/10.1002/9783527621422.ch3>.

17. Аксіментьєва О. І., Доманцевич Н. І., Яцишин Б. П. Дифузійні характеристики тонкоплівкових полімерних матеріалів та методи їх вимірювання : монографія. Львів : Видавництво Львівського торговельно-економічного університету, 2018. 140 с. ISBN 978-617-602-229-9.

18. Domantsevych N., Aksimentyeva O., Yatsyshyn B. Structure and properties of the modified polyethylene films. *Current trends in commodity science. Packaging : Zeszyty naukowe*. Poznan : Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego, 2011, 186. P. 67-75. ISSN 1689-7374; ISBN 978-83-7417-594-4.

19. Доманцевич Н. І., Яцишин Б. П. Структуро- та дефектоутворення при довготривалому старінні інгібованих полімерних плівок. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2003, 4 (2). С. 323-328.

20. Доманцевич Н. Зміна структури та властивості аморфних полімерних плівок з додаванням модифікуючих елементів. *Вісник Львівського університету. Серія фізична*. 2005, 38. С. 294-299.

REFERENCES:

1. Grassie N., Scott G. (1985) Polymer degradation and stabilization. Cambridge University Press, Cambridge, 222 p. ISBN 0-521-24961-9.

2. Hutchinson John M. (1995) Physical aging of polymers. *Progress in Polymer Science*, 20 (4), p. 703-760, available at: [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(94\)00001-1](https://doi.org/10.1016/0079-6700(94)00001-1).

3. Harvey James A. (2005) Chemical and physical aging of plastics. Handbook of environmental degradation of materials / Ed. Myer Kutz. William Andrew Publishing, N.Y., 612 p. P. 153-163. ISBN: 0-8155-1500-6.

4. Feller Robert L. (1994) Accelerated aging: photochemical and thermal aspects. Edwards Bros., Ann Arbor, Michigan, 292 p., available at: http://hdl.handle.net/10020/gci_pubs/accelerated_aging.

5. Mascia L., Xanthos M. (1992) An overview of additives and modifiers for polymer blends: facts, deductions, and uncertainties. *Advances in polymer technology*, 11 (4), p. 237-248, available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adv.1992.060110402>.

6. Brydson, J. A. (1999) Plastics materials. 7th ed. Butterworth-Heinemann, Oxford, 949 p. ISBN 0 7506 4132 0.

7. Modern plastics handbook / Charles A. Harper (editor in chief) (2000), The McGraw-Hill Companies, NY, 1231 p. ISBN 0-07-026714-6.

8. Functional fillers for plastics / Ed. Marino Xanthos (2005), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 437 p. ISBN-13 978-3-527-31054-8; ISBN-10 3-527-31054-1.

9. Wypych Anna (2013) Plasticizer databook. ChemTec Publishing, Toronto, 627 p. ISBN 978-1-895198-58-4.

10. Plastics for corrosion inhibition / V. A. Goldade, L. S. Pinchuk, A. V. Makarevich, V. N. Kestelman (2005) Springer-Verlag Heidelberg, Berlin, 393 p. ISBN-10 3-540-23849-2; ISBN-13 978-3-540-23849-2.

11. Domantsevych, N. I., Yatsyshyn, B. P. (2019) Elektroprovodni kharakterystyky tonko plivkovykh kompozytnykh materialiv iz mineral'nymy napovniuvachamy. *Fizyka i khimiia tverdoho tila*, 20 (1), s. 18-21. DOI: 10.15330/pcss.20.1.18-21.

12. Domantsevych, N. I., Yatsyshyn, B. P. (2020) Zmina struktury polietylenovykh plivok pid chas

dovhotryvaloho starinnia. *Fizyka i khimiia tverdoho tila*, 21 (1), s. 157-166. DOI: 10.15330/pcss.21.1.157-166.

13. Preparation, microstructure and properties of polyethylene aluminum nanocomposite dielectrics / X. Huang, P. Jiang, C. Kim, Q. Ke, G. Wang (2008) *Composites Science and Technology*, 68 (9), p. 2134-2140. DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.03.009.

14. Dasture, M. D., Kelkar, D. S. (2007) Aluminium-filled low-density polyethylene: Structural, morphological, and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 106 (4), p. 2436-2441. DOI: 10.1002/app.26847.

15. Domantsevych, N. I., Yatsyshyn, B. P. (2023) Starinnia polimernykh materialiv: faktory vplyvu, metody doslidzhen', modeliuvannia ta prohnouzuvannia protsesiv : monohrafiia. Vydavnytstvo L'vivs'koho torhovel'no-ekonomichnoho universytetu, L'viv, 184 s. ISBN 978-617-602-328-9.

16. Pospíšil J., Nešpurek S. (2008) Polymer additives / Plastic Packaging. Eds. O. G. Piringer, A. L. Baner. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 631 p. P. 63-88. ISBN: 978-3-527-31455-3, available at: https://doi.org/10.1002/9783527_621422.ch3.

17. Aksiment'ieva, O. I., Domantsevych, N. I., Yatsyshyn, B. P. (2018) Dyfuzijni kharakterystyky tonkoplivkovykh polimernykh materialiv ta metody ikh vymiriuvannia : monohrafiia. Vydavnytstvo L'vivs'koho torhovel'no-ekonomichnoho universytetu, L'viv, 140 s. ISBN 978-617-602-229-9.

18. Domantsevych N., Aksimentyeva O., Yatsyshyn B. (2011) Structura and properties of the modified polyethylene films. *Current trends in commodity science. Packaging : Zeszyty naukowe*. Poznan : Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego, 186, p. 67-75. ISSN 1689-7374; ISBN 978-83-7417-594-4.

19. Domantsevych, N. I., Yatsyshyn, B. P. (2003) Strukturo- ta defektoutvorennia pry dovhotryvalomu starinni inhibovanykh polimernykh plivok. *Fizyka i khimiia tverdoho tila*, 4 (2), s. 323-328.

20. Domantsevych N. (2005) Zmina struktury ta vlastyvoli amorfnykh polimernykh plivok z dodavanniam modyfikuiuchykh elementiv. *Visnyk L'vivs'koho universytetu. Serii fizychna.*, 38, s. 294-299.

*Стаття надійшла до редакції
23 грудня 2024 року*