

ТОВАРОЗНАВСТВО ТА ЕКСПЕРТИЗА НЕПРОДОВОЛЬЧИХ ТОВАРІВ

УДК 620.193.2:620.197.3

Доманцевич Н. І., Яцишин Б. П.

ВПЛИВ МОДИФІКАТОРІВ НА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВОК

Анотація. Досліджено вплив модифікаторів, внесених у полімерну матрицю, на електричні властивості полімерних плівок. Показано, що формування композицій із використанням комплексу модифікаторів дозволяє покращити їх технологічні та споживні властивості.

Ключові слова: полімерні плівки, пластифікатори, інгібітори

Domancevuch N., Jacyshyn B.

INFUENCE OF MODIFYING COMPONENTS ON ELECTRICAL PROPERTIES OF POLYMER FILMS

Summary. The influence of modifying components, which were introduced in a polymer matrix, on electrical properties of polymeric films is explored. It is shown, that the forming of compositions with use of a various modifying materials allows to improve of their technological and consumer properties.

Keywords: polymer films, plasticizers, inhibitors

1. Вступ

Одним із перспективних шляхів вирішення проблеми захисту від корозії є створення захисних матеріалів із багатофункціональними властивостями, тобто таких, що дозволяють об'єднати процеси консервації та упакування. Враховуючи обсяги та різноманітність продукції із металів, у світі постійно проводяться наукові дослідження із розроблення захисних покриттів на основі сучасних технологій, проте кінцевого вирішення ця складна проблема ще не набула. Вже нині спостерігається стійка тенденція до збільшення частки консерваційно-пакувальних матеріалів серед інших засобів захисту як у світі, так і в Україні, а їх різновиди налічують значну кількість. Крім забезпечення властивостей прямого призначення, вимогою сьогодення до таких матеріалів є надання їм низки додаткових споживних властивостей – надійності, довговічності, можливості вторинної переробки тощо.

Проблемні теоретичні питання та практичні аспекти розроблення та використання консерваційно-пакувальних матеріалів знайшли відображення у наукових дослідженнях П. А. Виноградова, Я. М. Золотовицького, З. А. Когана, Ю. С. Ліпатова, І. Нарисави, А. М. Неверова, Л. С. Пінчука, Г. Д. Рибаківа, А. Г. Сироти, Ю. Н. Шехтера, В. М. Шкільнікова [1 – 9].

Проведення комплексу досліджень полімерних захисних матеріалів дозволяє формувати їх споживні властивості залежно від умов та потреб використання.

2. Постановка завдання

Метою представленої роботи є дослідження впливу модифікаторів на електричні властивості полімерних плівок для захисту виробів із металів.

Об'єктами досліджень обрано полімерні матеріали із полімерною основою поліетиленом високого і низького тиску (ГОСТ 16337-77, марок 10802-020, 15803-020 та ГОСТ 16338-77, марки 20606-12). Застосування поліетилену як полімерної основи обумовлено його високими фізико-механічними характеристиками (високий опір надриву, надризу, високі показники міцності під час розтягування і видовження під час розриву, висока еластичність), технологічним та хімічними властивостями, а також задовільними бар'єрними характеристиками (низькі значення показників водо-, паро- та газопроникності) [4, 10 – 12].

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. У роботі були використані такі інгібітори: циклогексиламінбензоат (ЦГАБ); дициклогексиламін бензоат (ДЦГАБ); циклогексиламоній вуглекислий (КЦА), циклогексиламоній хромовокислий (ХЦА).

З метою полегшення переробки і сприяння суміщенню інгібіторів з основою до складу полімерної матриці вводилися складноестерні пластифікатори (ДОФ – диоктилфталат, ДБФ – дибутилфталат) [13]. Такі характеристики, як густина, показник

заломлення, в'язкість, тиск парів дозволяють визначити технологічні умови і температурну область застосування пластифікатора під час переробки полімерної композиції.

Вимірювання електропровідних характеристик полімерних плівок під час прискорених досліджень на довговічність у рідких агресивних середовищах проводили згідно з рекомендаціями ГОСТ 9.083-78.

перетворювачем, шляхом перетворенням відстані у величину індуктивності та з наступним перетворенням у частоту.

3. Результати досліджень

На початковому етапі експерименту (протягом перших 4 – 6 годин) електроопір плівок різко зменшувався приблизно в 2 рази, після чого стабілізувався (рис. 1).

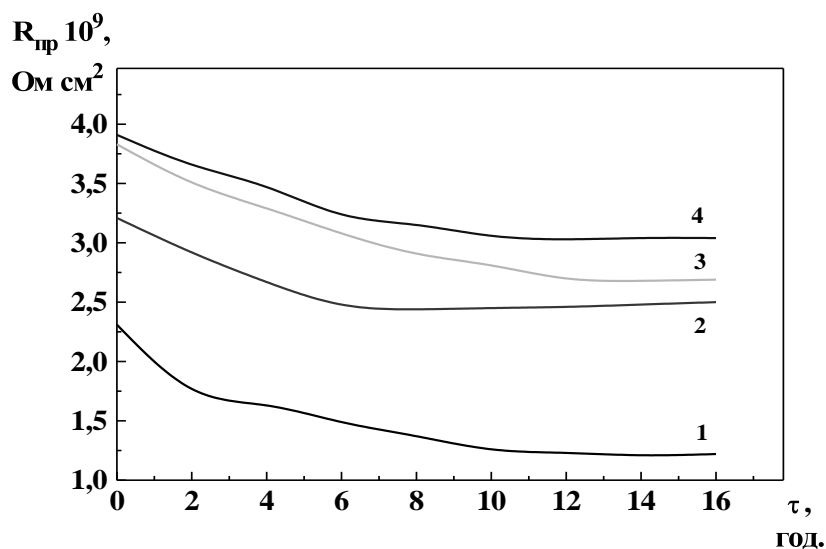


Рис. 1. Кінетика зміни електроопору поліетиленових плівок, підданих прискореним дослідженням у рідкому агресивному середовищі:
1 – вихідний немодифікований зразок (ПЕНГ); 2 – ПЕНГ + 2,0 ваг. % ДОФ;
3 – ПЕНГ + 1 ваг. % ДЦГАБ + 0,5 ваг. % ДБФ; 4 – ПЕНГ + 1 ваг. % ДЦГАБ.

За величиною приведеного електроопору плівки на стадії, що передувала руйнуванню, визначали приведений електроопір руйнування покриття даного зразку. Питомий ресурс $\tau_{\text{шт.}}$ (в год.) полімерного покриття вираховували відповідно до методики (ГОСТ 9.083-78).

Вимірювання поверхневої та об'ємної електропровідності полімерних і композитних плівок проводили з використанням тераметра Е6-13А. Поверхневу електропровідність визначали на зразках, полімеризованих з розплаву, проводячи вимірювання у двох напрямках. Вимірювання проводилось за чотирьохконтактною схемою для уникнення впливу контактної опору на результати [14]. Зразки для вимірювань електропровідності отримували екструзією полімерної маси з електропровідними додатками та наступним виготовленням матриці розміром $20 \times 5 \text{ мм}^2$ для механічного закріплення на вимірній комірці, а також полімеризацією розплаву з фотоініціатором під час ультрафіолетового опромінення на ситалових пластинках, з попередньо нанесеними контактами.

Об'ємну електропровідність визначали згідно з методикою міжнародного стандарту ISO 1325, затискуючи зразки між двома мідними електродами діаметром 25 та 40 мм, які були встановлені співосно.

Товщина полімерних плівок, тимчасово поміщених на струмопровідну основу, вимірювалася за допомогою приладу ТА8-02-МХ із струмовихровим

За граничне значення опору руйнування брали величину електроопору даного зразка на стадії руйнування плівки. Плівки, до складу яких було введено інгібітори корозії, мали початковий опір, вищий за опір вихідного неінгібованого зразка.

Під час подальших досліджень протягом перших 15 діб опір контрольних антикорозійних плівок з вмістом додаткових компонент понад 0,5 ваг.% зростав більше як у 2 рази.

Вимірюванням електропровідності поліетиленових плівок за методикою [14–15] встановлено залежність цього показника від технологічних параметрів отримання плівок. Показники електропровідності визначаються структурою, ступенем кристалічності та орієнтацією надмолекулярних утворень – пачок, глобул, сферолітів тощо. Електропровідність чистих полімерних матеріалів надзвичайно низька і без застосування спеціальних методів вимірювання фіксується як поверхнева.

Технологічні параметри та умови отримання полімерної плівки, такі як перепад температур при виході з головки екструдера або час УФ-опромінювання при полімеризації, механічні навантаження, дія різних середовищ та зовнішніх факторів значно впливають на величину та температурний хід електропровідності, оскільки значною мірою змінюють кількість полярних груп ($-C=O$, $-O-H$ тощо), ступінь кристалічності матеріалу або додатково посилюють дефектність полімерної матриці.

Так, додавання компонент (інгібіторів, неелектропровідних наповнювачів), які незначно збільшують кристалічність полімерної матриці, зумовлює зростання поверхневого електроопору (рис. 2).

нічної міцності та ін.) значно змінює величину початкового електроопору, що є особливо відчутним під час термоцикування зразків з пониженням температури [16 – 18].

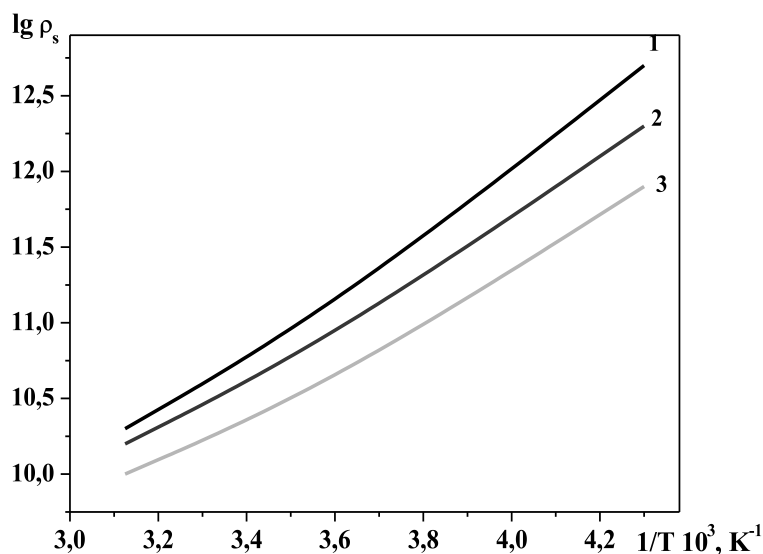


Рис. 2. Зміна поверхневого питомого електроопору поліетиленових плівок: 1–ПЕВТ; 2–ПЕВТ+1ваг.%ДЦГАБ; 3–ПЕВТ+10ваг.% ДЦГАБ

Додатки пластифікаторів (до 10 ваг. % фталатів) не призводять до значних змін початкових величин електроопору (рис. 3).

Питомий електроопір модифікованих плівок залежить від способу і умов їх отримання, концентрації наповнювача (Al, V₃Al, ScFeGe₂) і характери-

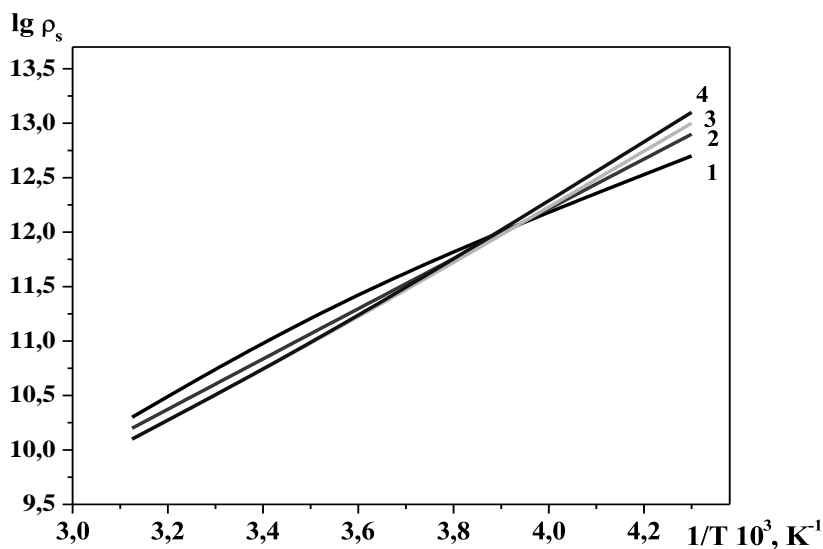


Рис. 3. Зміна поверхневого питомого електроопору вихідних зразків поліетиленових пластифікованих плівок: 1 – ПЕВТ; 2 – ПЕВТ + 1 ваг. % ДБФ; 3 -ПЕВТ + 3 ваг. % ДБФ 3 -ПЕВТ + 5 ваг. % ДБФ.

Введення до складу полімерної плівки електропровідних наповнювачів з метою поліпшення їх споживних властивостей (надання кольору, меха-

зується пониженими величинами $\rho_s = 10^4$ - 10^8 Ом. Плівки, отримані екструзією, також характеризуються анізотропією електроопору ($R_{\parallel}/R_{\perp} \approx 0,9$).

Значний вплив на електричні властивості плівок виявляють кратність витягування (K_v) і роздування (K_p), причому цей фактор нівелюється зі збільшенням вмісту електропровідного наповнювача. Вищою електропровідністю характеризувалися плівки, збагачені електропровідними домішками у вигляді порошоків Al та V_3Al (рис.4).

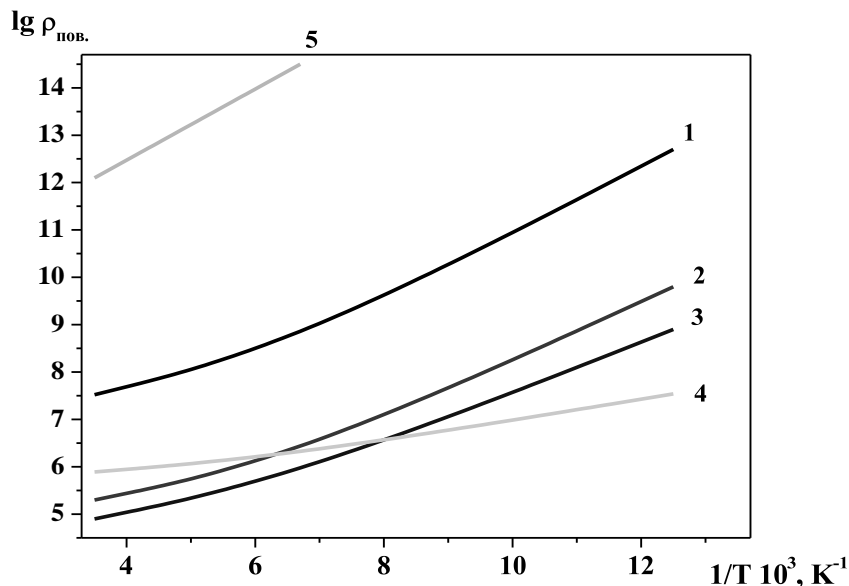


Рис. 4. Зміна поверхневого питомого електроопору поліетиленових плівок з наповнювачами: 1 – ПЕВТ + 2 ваг. % Al; 2 -ПЕВТ + 5 ваг. % Al; 3 -ПЕВТ + 5 ваг. % V_3Al ; 4 – полігліцидилметакрилат + 5 ваг. % V_3Al ; 5 – ПЕВТ.

Невеликі додатки інгібітора більш ефективно зменшують поверхневий та об'ємний початковий електроопір (за кімнатної температури), порівняно з домішками пластифікатора аналогічної концентрації. Внаслідок пластифікації створюються більш сприятливі можливості для зростання електропровідності за рахунок підвищення рухливості (гнучкості) полімерного ланцюга. З іншого боку, Інгібітор теж спричиняє зменшення електроопору, що, можливо, пов'язано з його впливом на збільшення кількості каналів перенесення носіїв [19 – 22].

Теоретичне обґрунтування явищ перенесення заряду у композитних полімерних системах вимагає застосування різних модельних підходів, оскільки складники композиційної полімерної матриці мають різні показники і характер провідності. На відміну від бездомішкових “класичних” полімерних матеріалів, електричні явища в яких спрощено описуються однією залежністю, в модифікованих полімерних та композитних матеріалах можна виявити різноманітні типи провідності, що пов'язано зі зміною структури та дефектності матриці, ініційованою зміною електрофізичних властивостей.

4. Висновки

Таким чином, вимірюванням поверхневого та об'ємного електричного опору поліетиленових плівок можна простежувати зміну показників якості захисних покриттів, зокрема, контролювати процес

старіння та зміну структури, що мають місце під час експлуатації.

Контроль кількості та виду інгібітора чи пластифікатора у полімерній матриці за електропровідними характеристиками ускладнений через малу чутливість опору до концентраційних змін в діапазоні 5 – 20 ваг. %, хоча за модифікації плівок одним

електропровідним компонентом такий контроль можливий. Пластифікація інгібованих плівок фталатами (в межах 0,1 – 2 ваг. %) призводить до незначного зниження температури плавлення (до 2 –3 К), що може бути пов'язане зі зменшенням жорсткості полімерних ланцюгів. Плівки, до складу яких було введено інгібітори корозії, характеризуються початковим приведеним опором, вищим у 1,7 раза від неінгібованого зразка. Різке пониження приведенного електроопору під час прискорених досліджень на довговічність у рідких агресивних середовищах спостерігалось в інгібованих зразках на 20 –22 добу, в неінгібованих плівках – після 24 діб досліджень.

Величина питомого об'ємного електроопору поліетиленових плівок без модифікаторів є у два рази більшою, порівняно з поверхневим опором – $\rho_v = 4 \cdot 10^{13}$ Ом м. Величина питомого об'ємного електроопору поліетиленових плівок залежить від способу й умов їх отримання, а також природи та кількості модифікаторів. Збільшення вмісту інгібітора та пластифікатора (від 1 ваг. % до 10 ваг. %) у складі поліетиленової плівки призводить до незначного зменшення питомого об'ємного електроопору до $\rho_v = 4 \cdot 10^{12}$ Ом м.

Подальшим напрямком досліджень полімерних плівок є вивчення впливу різних видів модифікаторів на зміну споживних властивостей.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Виноградов П. А. Консервация изделий машиностроения / П. А. Виноградов. – Л. : Машиностроение, 1986. – 270 с.
2. Золотовицкий Я. М. Противокоррозийные полимерные материалы для консервации и упаковки приборной продукции. Обзорная информация “Приборы, средства автоматизации и системы управления” / Я. М. Золотовицкий. – Вып. 1. – М. : ВНИИЭ (ИНФОРМПРИБОР), 1988. – 45 с.
3. Справочник по химии полимеров / [Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский] – К. : Наукова думка, 1971. – 536 с.
4. Пинчук Л. С. Полимерные пленки, содержащие ингибиторы коррозии / Л. С. Пинчук, А. С. Неверов. – М.: 1993. – 170 с.
5. Ингибиторы коррозии и защитные материалы на нефтяной основе / Ю. Н. Шехтер, С. А. Муравьева, Н. В. Кардаш, И. Ю. Ребров // Защита металлов. – 1995. – Т. 31. – № 2. – С. 191 – 200.
6. Коган З. А. Консервация и упаковка машиностроительной продукции / З. А. Коган, Г. А. Рыбаков – М. : Машиностроение, 1973. – 240 с.
7. Нарисава И. Прочность полимерных материалов / И. Нарисава – М.: Химия, 1987. – 400 с.
8. Масла и составы против износа автомобилей / [Школьников В.М., Шехтер Ю.Н., Ребров И. Ю. и др.] . – М. : Химия, 1988. – 146 с.
9. Полимерная тара и упаковка / [под ред. С. В. Генеля]. – М. : Химия, 1980. – 272 с.
10. Мікульонок І. О. Одержання пакувальних плівок / І. О. Мікульонок, Г. Л. Рябцев, Ю. О. Іщенко // Укрпластик. – 2002. – № 1. – С. 12 – 15.
11. Доманцевич Н. І. Інгібіторний захист промислової продукції : монографія / Н. І. Доманцевич – Львів: вид-во ЛКА, 2003. – 160 с.
12. Мікульонок І.О. Полімери в пакуванні / І. О. Мікульонок, Г. Л. Рябцев // Упаковка. – 2001. – № 3. – С. 18 – 20.
13. Барштейн Р.С. Пластификаторы для полимеров / Р. С. Барштейн, В. И. Кирилович, Ю. Е. Носовский. – М. : Химия, 1982. – 200 с.
14. Электрические свойства полимеров / [под ред. Б. И. Сажина]. – Л. : Химия, 1986. – 224 с.
15. Гутман Ф. Органические полупроводники / Ф. Гутман, Л. Лайонс. – М. : Мир, 1970. – 696 с.
16. Мамуня С. П. Електрична та термічна провідність полімерних композицій з дисперсними наповнювачами / С. П. Мамуня // Укр. хим. журнал. – 2000. – Т. 66. – № 3. – С. 55 – 58.
17. Kucharczyk T. Badanie efektywności ochronnej lotnych inhibitorów korozji / T. Kucharczyk, K. Stokłosa // Zeszyty naukowe akademii ekonomicznej w Krakowie. – 1985. – № 205. – S. 77 – 91.
18. Електричні і адгезійні властивості електропровідних полімерних композицій / С. П. Мамуня, С. Л. Василенко, Є. В. Лебедев, М. І. Шут // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – № 3. – С. 210 – 212.
19. Makarewicz E. Wpływ inhibitorów korozji na własności ochronne gruntowych na stali / E. Makarewicz // Ochr. koroz. – 1982. – V. 25. – № 1. – S. 16 – 18.
20. Akasyi S. Advanced inhibitor system / S. Akasyi, T. Koizumi, N. Yoshimoto, Y. Matsuda // Corros. Prev. and Contr. – 1983. – V. 30. – № 4. – P. 22 – 24.
21. Pearce R. Amine inhibiting / R. Pearce, M. S. Du Part, J.L Sample, S. Hopson // Yedrocarbon Process. – 1985. – V. 64. – № 5. – P. 70 – 75.
22. Family F. A. Flory theory for conductivity of random resistor networks / F. Family, A. Coniglio // J. Physique Lett. – 1985. – V. 46. – № 1. – P. L9 – L12.