

Н.І. Доманцевич¹, Б.П. Яцишин²

Зміна структури поліетиленових плівок під час довготривалого старіння

¹Львівський торговельно-економічний університет, Львів, Україна, e-mail: nina.domantzevich@gmail.com

²Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна, e-mail: bogdan.yatsyshyn7@gmail.com

Проведено структурні дослідження поверхні композитних поліетиленових плівок при їх виготовленні та після 7 років закритого складування. Електронно-мікроскопічними дослідженнями встановлено особливості структуроутворення та проходження процесів старіння у залежності від кількості органічного та органічно-мінерального наповнювача, а також характерні особливості деструкції матричного полімерного матеріалу.

Ключові слова: полімери, поліетиленові плівки, наповнювач, структура, старіння, закрите складування.

Стаття постуила до редакції 16.02.2020; прийнята до друку 15.03.2020.

Вступ

Полімерні плівки на основі термопластів, все частіше використовують як технічний матеріал при виготовленні мембран для розділення газових та рідинних середовищ, частин сенсорів та сепараторів. Їх використання вимагає коригування певних фізичних характеристик, що здійснюється за рахунок різноманітних додатків та наповнювачів полімерної матриці. Однак покращення одних характеристик може проходити із пониженням інших фізико-механічних та хімічних характеристик матеріалу, що зумовлює потребу у проведенні додаткових досліджень.

Метою проведення досліджень було встановлення змін структури поліетиленових плівок, модифікованих органічними та неорганічними наповнювачами, під час довготривалого старіння в умовах закритого складування.

I. Експериментальна частина

Тонкоплівкові полімерні матеріали із наповнювачем отримували на промисловому рукавно-плівковому агрегаті. Вихідними матеріалами

для виготовлення виробів були грануляти LDPE 15803-020, а також використовували органічні (до 9 ваг.% – казеїн) та змішані органічно-мінеральні (до 30 ваг. %) наповнювачі, відомі під комерційними назвами Credolen та Vatpol 210. Для забезпечення технічних параметрів виробництва у склад композиції вводили до 4 ваг. % різних технологічних додатків. Товщина полімерних плівок перебувала у діапазоні від 45 мкм до 50 мкм.

Електронно-мікроскопічні дослідження проводились на електронному мікроскопі EVO 40XVP. Для забезпечення контрастності зразки підлягали попередньому іонному травленню на приладі ВУП-4 та проводилося підпилювання золотом для забезпечення стоку зарядів.

II. Результати досліджень

Свіжосформовані поліетиленові плівки відзначались достатньо рівною поверхнею із малою дефектністю. Початкова кристалізація, яка в поліетилени повинна охоплювати доволі великі об'єми матриці, проявлялась у вигляді дрібних кристалічних утворень ($l \approx 0,2 \cdot 10^{-6}$ м.), рівномірно розкиданих по поверхні (рис. 1).

Загальний об'єм кристалічної фази, судячи із перебігу процесів зародження кристалітів, у немодифікованих свіжосформованих плівках було оцінено у 30 %, що вельми правдоподібно, зважаючи на дію технологічних додатків, які приводять до збереження аморфного стану (змазки, сліпи тощо). Плівки немодифікованих поліетиленових плівкових матеріалів характеризувались мінімальною кількістю структурних недосконалостей з максимальними лінійними розмірами $\ell \leq 0,4 \cdot 10^{-6}$ м.

Додатки наповнювача по різному, у залежності від типу та кількості використаного матеріалу, змінюють поверхневу структуру свіжосформованих плівок. Так додатки органічного наповнювача (казеїну) згладжують поверхню, зменшують кількість дрібних кристалічних формувань та кристалітів, хоча загальний об'єм кристалічної фази зменшується незначно, оскільки створюються сприятливі умови для утворення кристалітів з більшими лінійними розмірами (рис. 2).

Плівки, модифіковані казеїном, мали структуру, що значно відрізнялась від структури немодифікованих зразків. Розміри виходів кристалів

окремих технологічних додатків, що не вступили у взаємодію з основною матрицею чи утворили нерозчинні сполуки, мали лінійні розміри $\ell \approx 1,5 \cdot 10^{-6}$ м. Саме коло таких технологічних дефектів та частинок додатків казеїну знаходили порушення цілості покриття і формувались первинні дефекти поверхні у вигляді поглиблень та каверн з $\varnothing_{\text{кав.}} = 0,4 - 0,9 \cdot 10^{-6}$ м. На мікрофотографіях свіжосформованих модифікованих казеїном поліетиленових плівок не було виявлено таких дефектів як тріщини та наскрізні пори, хоча деякі нагромадження конгломератів могли сприйматись як початкове зародження тріщин.

Додатки змішаного наповнювача значно змінювали структуру поверхні навіть при малій кількості доважки (до 10 ваг. %). При вмісті додатку більше 15 ваг. % поверхня плівки набувала хвилястого вигляду з великою кількістю вкраплень мінерального компоненту наповнювача, лінійний розмір якого коливався від $\ell_{\text{нап.}} = 0,4 \cdot 10^{-6}$ м до $\ell_{\text{нап.}} = 2 \cdot 10^{-6}$ м. Слід зауважити, що матеріал додатку достатньо рівномірно був розподілений по поверхні плівки, не створював згустків, конгломератів та

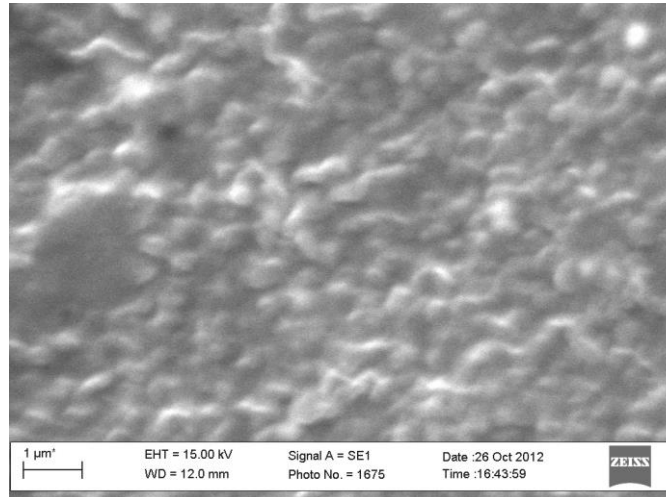
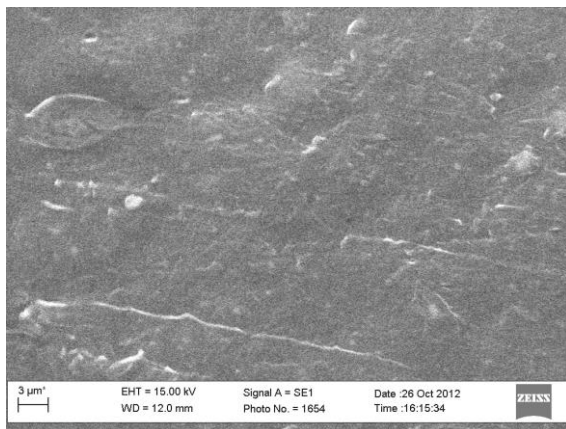
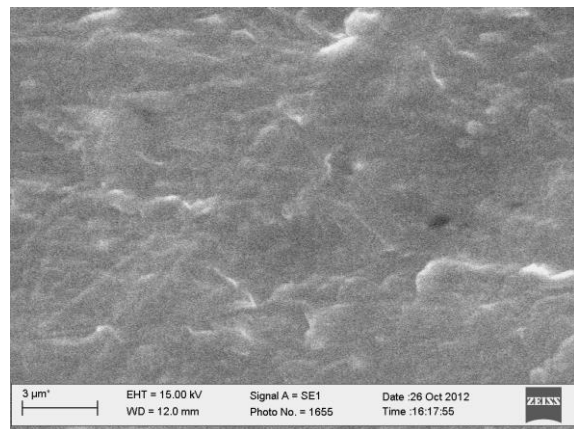


Рис. 1. Структура поверхні вихідної немодифікованої поліетиленової плівки (X 10 000).



а



б

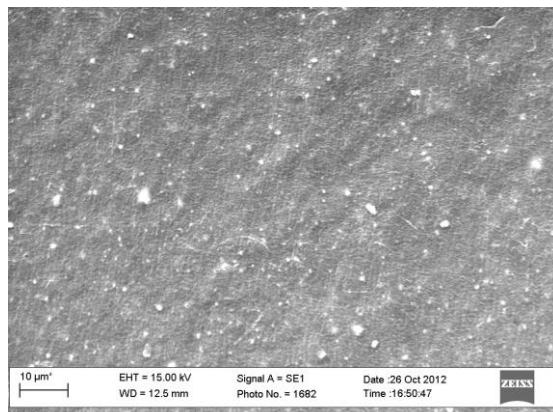
Рис. 2. Структура поверхні поліетиленової плівки із додатками казеїну (8,6 ваг. %): а – X 2 000; б – X 5 000.

поліетилену сягали $\ell_{\text{кр}} \approx 6,5 - 9 \cdot 10^{-6}$ м. Залишки інших великих формувань (рис. 3).

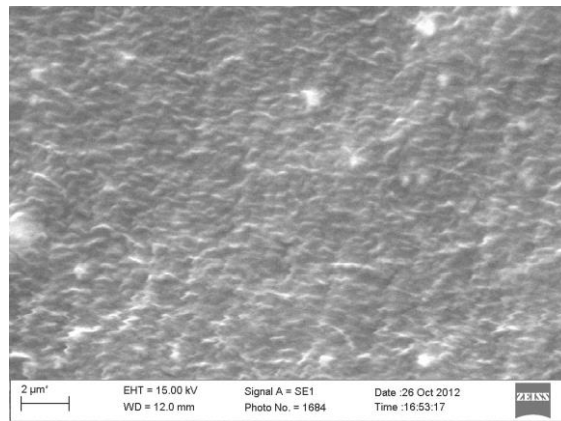
Додатки різних видів органічно-мінеральних наповнювачів у кількості більше 20 ваг. % значно змінюють морфологію поверхні плівкового полімерного матеріалу – чимало мінерального матеріалу витісняється назовні та покриває площину поверхні у вигляді несиметричних включень, розмір

яких міг сягати $\ell_{\text{нап.}} = 8 \cdot 10^{-6}$ м (рис. 4).

Додатки такої великої кількості наповнювача приводили до змін структури поверхні композиту, появи поверхневих утворень у полімерній матриці. Значна кількість дефектів матриці саме пов'язується із несумісністю фізико-хімічних характеристик

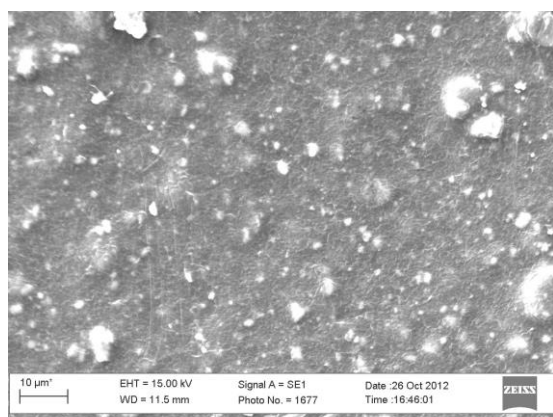


а

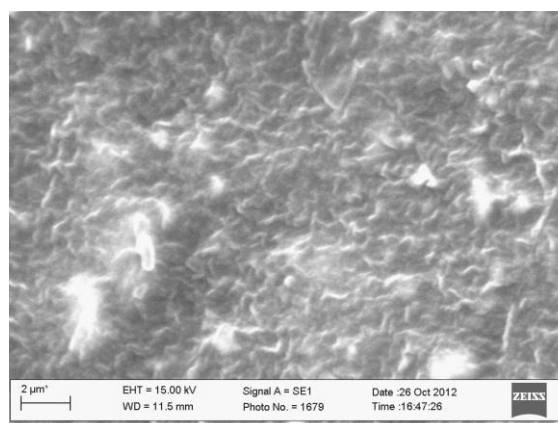


б

Рис. 3. Морфологія поверхні плівки із додатками змішаного наповнювача типу “Credolen” (16,1 ваг. %): а – X 1000; б – X 5000.



а



б

Рис. 4. Структура поверхні поліетиленової плівки зі змішаним наповнювачем Vatpol (21 ваг. %): а – X 1000; б – X 5000.

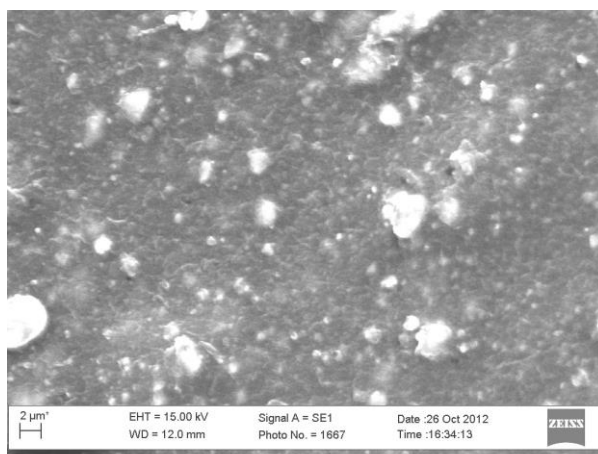
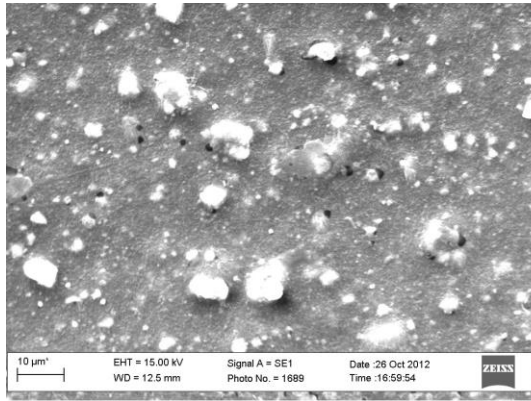


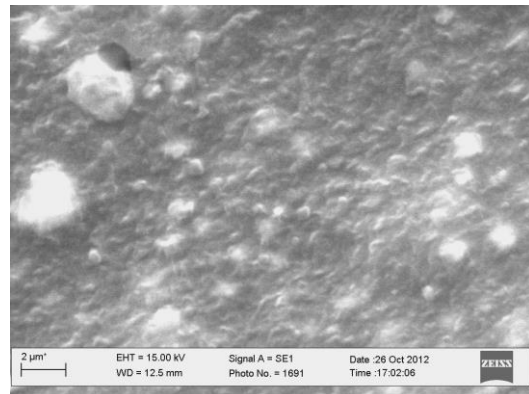
Рис. 5. Структура поверхні поліетиленової плівки змішаним наповнювачем Vatpol (22,6 ваг. %): X 2000.

матеріалів композиту. Технологічні додатки у вигляді змазок та пластифікаторів не в стані

Старіння полімерних плівок з наповнювачами в умовах закритого складування змінює структуру



а



б

Рис. 6. Мікрофотографія поверхні поліетиленової плівки з додатками змішаного органічно-мінерального наповнювача Credolen (23,2 ваг. %): а – X 1000; б – X 5000.

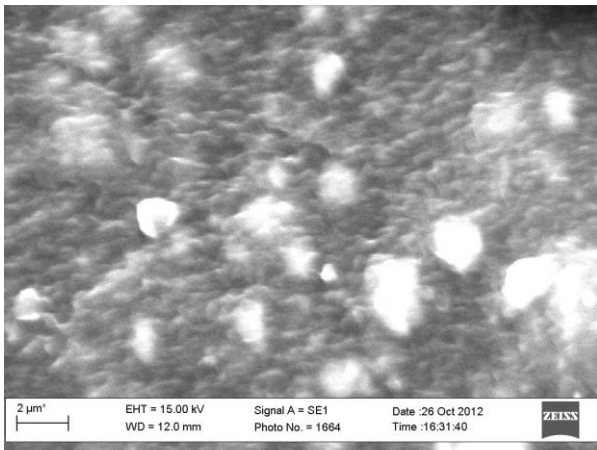


Рис. 7. Морфологія поверхні поліетиленової плівки, виготовленої із додатками змішаного наповнювача Vatpol (до 28 ваг. %). X 5000.

компенсувати невідповідності структурних характеристик матеріалів, що переростають у виникнення каверн, тріщин та пор вже на початкових етапах життєвого циклу полімерного виробу.

Збільшення додатку того ж наповнювача типу “Vatpol” (до 23 ваг. %) приводив до зростання розмірів внутрішньоматричних кристалічних утворень (до $\ell_{кр.} \approx 4 \cdot 10^{-6}$ м) та незначного зменшенню діаметру пор (до $\varnothing_{пор} = 0,6 \cdot 10^{-6}$ м), хоча рівень загальної дефектності у поверхневій структурі зразку зберігся (рис. 5).

Наповнювач Credolen виявився більш крупнозернистим – деякі його частинки досягали розміру $\ell_{нап.} \approx 10 \cdot 10^{-6}$ м. Відповідно зросли в розмірах структурні дефекти матриці, де спостерігались пори $\varnothing_{пор} = 2 \cdot 10^{-6}$ м (рис. 6).

Збільшення об’єму змішаного наповнювача до 28 ваг. % привів до утворення окремих конгломератних утворень із частинок розміром до $\ell_{нап.} \approx 4 \cdot 10^{-6}$ м, що коагулювали, при цьому спостерігалось зростання загальної дефектності поверхні (рис. 7).

поверхні і, у залежності від типу та кількості наповнювача, може змінювати кристалічність зразку чи збільшувати структурні недосконалості поверхні. Так, старіння полімерних плівок із наповнювачем типу казеїн у більшій мірі впливало на проходження внутрішньоматричних процесів. Причому перебіг одиночного кристалоутворення у свіжосформованій поліетиленовій плівці було витіснено множинними процесами формування кристалітів, які при рості “нашаровувались” один на другий (рис. 8).

Така структура у вигляді “доріжки” кристалів є характерною при проведенні прискорених досліджень або при старінні поліетиленових матеріалів, які містять пришвидшувачі процесів кристалізації (наприклад, аміни). Довжина таких кристалічних нашарувань могла бути до $\ell \approx 2 - 16 \cdot 10^{-5}$ м. Такі формування в подальшому неодмінно виступають як джерела дефектності із наскрізно проникаючими порами, тріщинами і розривами у плівці. Місцями були виявлені достатньо великі тріщини ($\ell_{тр.} \approx 1 - 1,2 \cdot 10^{-5}$ м) та пори ($\varnothing_{пор} = 1,2 - 1,5 \cdot 10^{-6}$ м). Старіння поліетиленових плівок із казеїном, незважаючи на значну зміну їх фазового складу, не приводило до значного

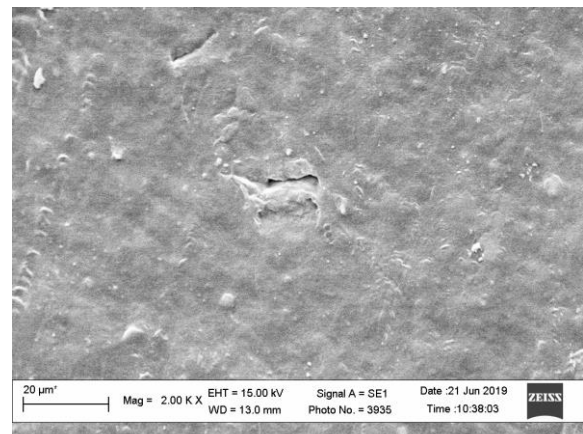
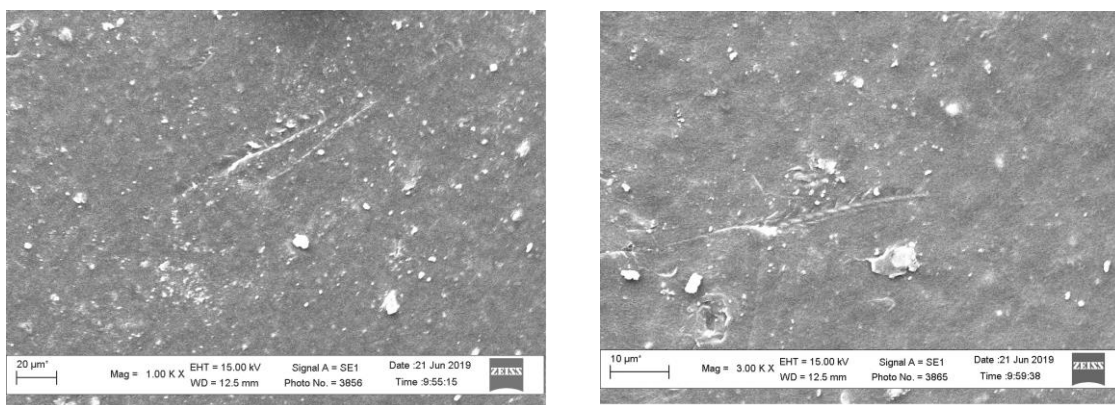


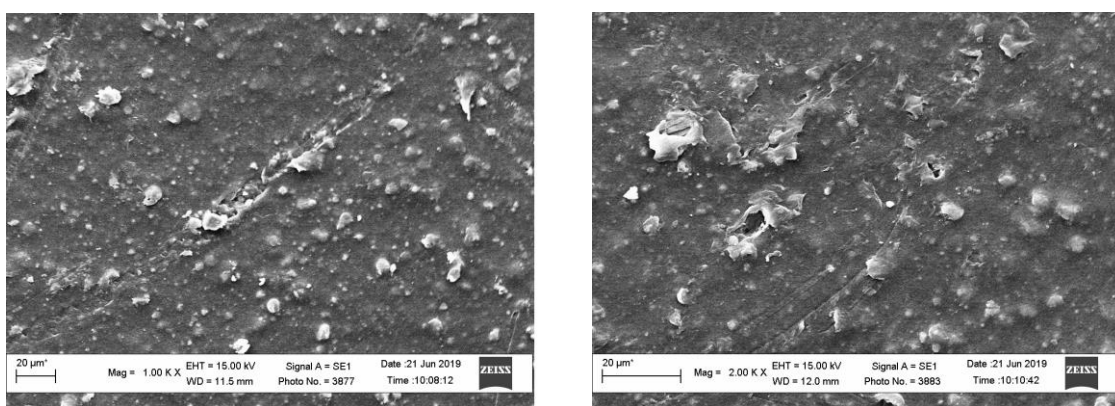
Рис. 8. Мікрофотографія поверхні поліетиленової плівки з додатками Казеїну (8,6 ваг. %) на 7 рік складування. (X 2000).



а

б

Рис. 9. Особливості структури поверхні модифікованої плівки з наповнювача Credolen (16,1 ваг. %) на 7 рік складування: а – X 1000; б – X 3000.



а

б

Рис. 10. Дефектність поверхні поліетиленової плівки, модифікованої наповнювачем Vatpol (до 21 ваг.%): а – X 1000; б – X 2000.

порушення цілості покриття, хоча окрема великорозмірна дефектність могла спричинити серйозний вплив на фізико-хімічні характеристики матеріалу.

Слід зазначити, що складське зберігання матеріалу плівки до 7 - 8 років у вигляді багаторазового згортку чи рулона, виявляє однаковий вплив на загальний перебіг процесів дефектоутворення і приводить до одного результату – зростання розмірів дефектів із відповідним змінами фізико-хімічних характеристик.

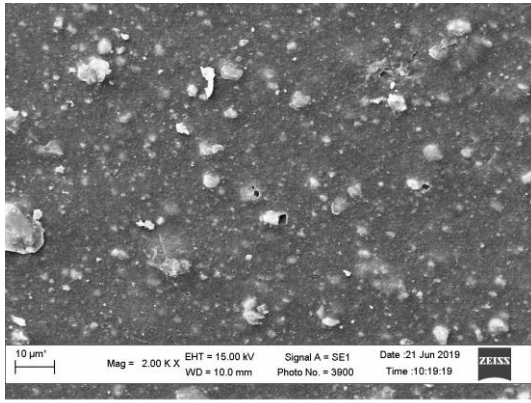
Додаток 16,1 ваг. % наповнювача Credolen змінював характер структуроутворення при старінні. Внутрішньоматрична кристалізація з утворенням кристалітів поліетилену була зменшена, порівняно з плівками з додатками казеїну. Одиночні формування у вигляді “доріжок” кристалітів ($l_{\text{доріжки}} \approx 6 \cdot 10^{-5}$ м) розміщувались вздовж технологічних дефектів виробництва (подряпин від головки екструдера тощо) (рис. 9,а). У місцях виходу мінеральної компоненти наповнювача на поверхню могли формуватись кристаліти, а також зростала дефектність покриття на межі “кристалічна-аморфна фаза” та появлялись тріщини $l_{\text{тр.}} \approx 1,5 \cdot 10^{-6}$ м (рис. 9, б).

Пори були невеликі ($\varnothing_{\text{пор}} = 0,6 \cdot 10^{-6}$ м), хоча окремі екземпляри мали розмір до $\varnothing_{\text{пор}} = 3 \cdot 10^{-6}$ м.

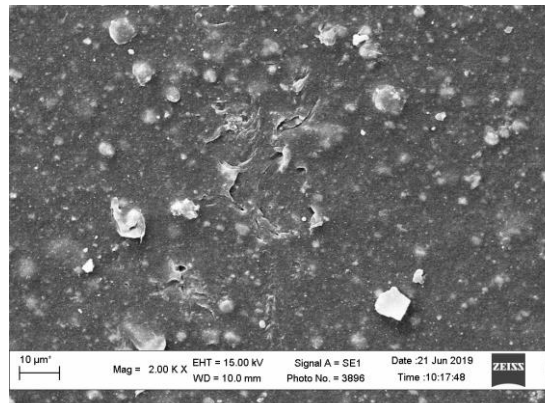
Мінеральні добавки розміщувались у матриці рівномірно, не створювали групових скупчень.

Збільшення органічно-мінерального наповнювача Vatpol у складі поліетиленової плівки до 21 - 24 ваг.% суттєво змінювала вид поверхні, яка набувала вигляду густо посипаної додатком (рис. 10,а,б). Лінійні розміри наповнювача не виходили за $l_{\text{нап.}} \leq 8 \cdot 10^{-6}$ м. Утім збільшена кількість додатку сприяла зростанню загальної дефектності матриці. Проте самі дефекти у вигляді пор ($\varnothing_{\text{пор}} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ м) та тріщин ($l_{\text{тр.}} \leq 4,5 - 6,5 \cdot 10^{-6}$ м при ширині $b_{\text{тр.}} \approx 0,9 \cdot 10^{-6}$ м) утворювались біля великих частин наповнювача з розмірами $l_{\text{нап.}} = 9,5 \cdot 10^{-6}$ м. Внутрішньо-кристалічне утворення полімерної матриці було пригальмоване.

Збільшення кількості змішаного наповнювача до 23 ваг. % не змінювало загального вигляду поверхні модифікованої полімерної плівки (наповнювач двох типів мав близькі розміри найбільших частинок – $l_{\text{нап.}} = 4,4 - 9,5 \cdot 10^{-6}$ м), хоча кількість великорозмірних включень на основі наповнювача у структуру поверхні плівки зростає, а, відповідно незначно збільшилась кількість і розмір дефектів на межі розділу основного та додаткового матеріалів (рис. 11,а,б, рис. 12). Видима пористість була оцінена для плівок із наповнювачем Vatpol у $\varnothing_{\text{пор.}} = 0,6 - 1,4 \cdot 10^{-6}$ м, а для аналогів із наповнювачем Credolen –

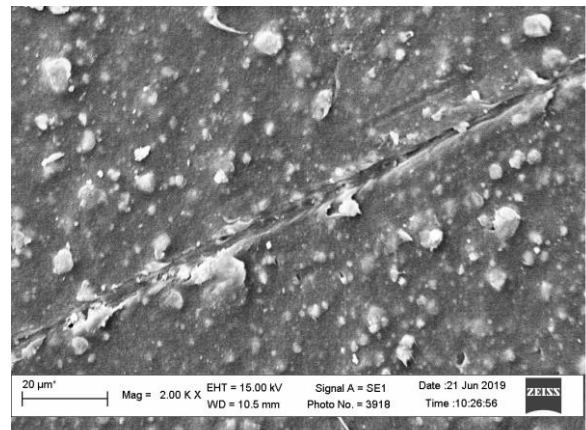
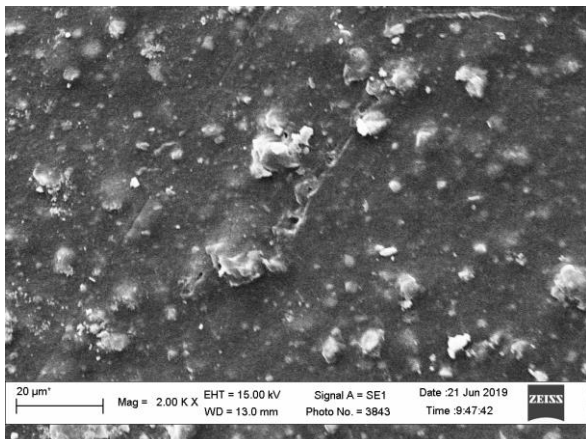


а



б

Рис. 11. Зміна структури поверхні поліетиленової плівки, модифікованої наповнювачем Vatpol (22,6 ваг. %) після 7 років закритого складування: а, б – X 2000.



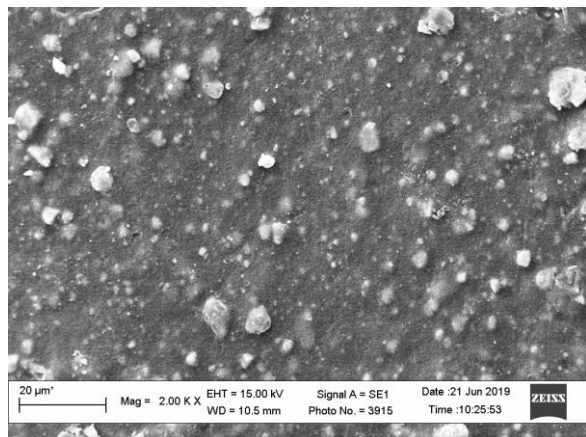
а

Рис. 12. Зростання дефектності поверхні поліетиленової плівки із наповнювачем Sredolen (23,2 ваг. %) на 7 рік складування. X 2000

$\varnothing_{\text{пор.}} = 2 \cdot 10^{-6}$ м. Проте значно збільшилась довжина тріщин ($l_{\text{тр.}} \approx 2,6 \cdot 10^{-5}$ м) та їх ширина.

Збільшення кількості органічно-мінерального наповнювача до 28 ваг.% може значно вплинути на перебіг процесів старіння і, відповідно, викликати зміни у структурі поверхні зразків. Такі полімерні плівки характеризувались збільшеною кількістю “виходів” наповнювача на поверхню (рис. 13). Проте спостерігалась активна коагуляція частинок наповнювача. Розміри утворених формувань досягли ($l \approx 4,5-6,5 \cdot 10^{-6}$ м). Дефектність, що виникла, оцінювалась за розміром пор $\varnothing_{\text{пор}} \approx 5 \cdot 10^{-6}$ м.

Однак, найбільш характерним проявом збільшеного впливу наповнювача були виявлені зародження великих “магістральних” тріщин ($l_{\text{тр.}} \approx 4,7 \cdot 10^{-5}$ м), що утворились по напрямках витяжки плівки (при виготовленні) та по лінії місць із збільшеною концентрацією наповнювача. У таких дефектах не спостерігалось бічних відгалужень у вигляді дрібних тріщин, на відміну від аналогічних пошкоджень, утворених під час механічних навантажень деяких видів полімерів [1].



б

Рис. 13. Структура поверхні поліетиленової плівки зі збільшеним вмістом наповнювача Vatpol (до 28 ваг. %) після 7 років закритого складування: а, б – X 2000.

III. Обговорення результатів

Старіння композитних матеріалів протягом 7

років суттєво посилює проходження деструкційних процесів, що виявилось у поглибленні каверн, розширенні пор та тріщин (рис. 8 - 13). Особливо виділився характер впливу типу наповнювача на перебіг процесів старіння. Для поліетиленових плівок із органічним наповнювачем (казеїном) часові зміни структури визначались збільшенням кристалічності матриці, що вже на 7 році складування виявлялось в утворенні певної кількості кристалітів поліетилену, які виростили з аморфної матриці (рис. 8). Такий ріст кристалів поліетилену є більш характерний при старінні матриць, збагачених прискорювачами кристалізації, у формі яких виступали інгібітори газової корозії металів, введені з певною метою у полімер [2]. У інгібованих полімерних покриттях такі процеси, зазвичай, протікають вже на 3 - 4 роках, досягаючи значного розвитку процесів кристалізації, що переходять у деструкційні на 5 - 6 році [3]. Такий перебіг процесів структуроутворення є досить несподіваним, оскільки формування структури у зразках з органічним наповнювачем більше відповідає плівкам з додатками пластифікатора, у яких з-за збільшеної аморфності виникає менша дефектність поверхні [4].

Об'єднуючим фактором у процесах старіння двох поліетиленових плівок із додатками різної дії на полімерну матрицю є саме проходження кристалізації. В обох випадках формування кристалічного поліетилену у плівці можна віднести до особливого типу проростання монокристалів, що значно відрізняється від вирощених з розчину [5]. Збільшення розмірів кристалів у тонкоплівковому поліетиленовому матеріалі проходить за температури нижче кристалізаційної і, на відміну від збільшення розмірів кристалітів (crystal thickening) у розчині чи розплаві, здійснюється по напрямках як перпендикулярному, так і вздовж площини плівки.

бічним скороченням самого кристалу, а проходить за рахунок перетворень аморфного матеріалу. Проте такі процеси можуть відбуватись за умови обмеження загальної маси матричного аморфного матеріалу та просторово-геометричних обмежень, що має місце в тонкоплівкових структурах. Не слід забувати, що дані перетворення можуть здійснюватись при дотриманні певних термодинамічних постулатів, один з яких передбачає можливість збільшення розмірів кристалу за умови пониження температур кристалізації двох сусідніх областей із різними молекулярними масами за певним механізмом без будь-якої перебудови кристалічних ламелей [5].

Першопочатковий ріст кристалів поліетилену у екструдованій плівці міг розпочатись безпосередньо по закінченню процесу виготовлення – це первинне окреслення напрямку росту кристалу у вигляді кута (рис. 2, а). Такий ріст характерний для утворення кристалів при низьких температурах із різних розчинів ($T \leq 90 \text{ }^\circ\text{C}$) [5, 6] і має місце, на нашу думку, при виготовленні тонких плівок за допомогою екструдера (температура головки екструдера $T \approx 140 \text{ }^\circ\text{C}$ [7]) та їх швидкому охолодженні.

Формування кристалу проходить із певним нахилом до поверхні полімерної плівки та "приховуванням" більшої частини монокристалу в аморфній матриці. Оскільки подальше зародження інших кристалів відбувається у безпосередній близькості від першого сформованого монокристалу, а створення кристалу енергетично більш вигідне за рахунок аморфного матричного матеріалу, ніж за рахунок сусідньої кристалічної структури, то кінцевий результат тривалого старіння та кристалізації буде у вигляді послідовно нашарованих кристалітів (рис. 8, рис. 14). Дані дослідження

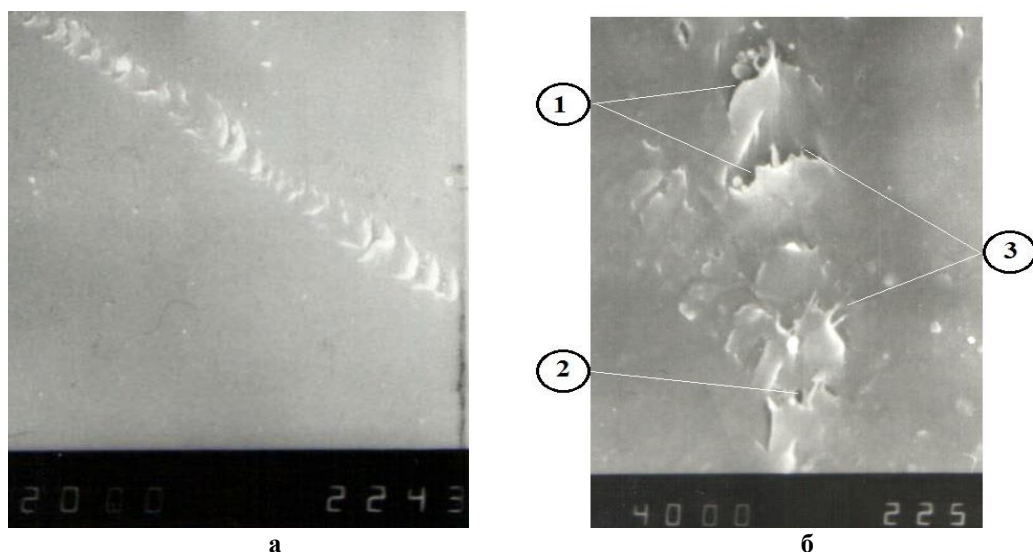


Рис. 14. Нашарування кристалітів поліетилену у полімерних плівках із амінними інгібіторами газової корозії при старінні: а – при старінні 5,5 роки (X 2000); б – при старінні 7 років (X 4000); 1 – зародження тріщин, 2 – пори, 3 – ріст голкоподібних кристалів. Мікрофотографії отримані на електронному мікроскопі Tesla-250.

Це означає, що зміна об'єму кристалу не пов'язана з

співпадають із думкою, що початкова деформація і

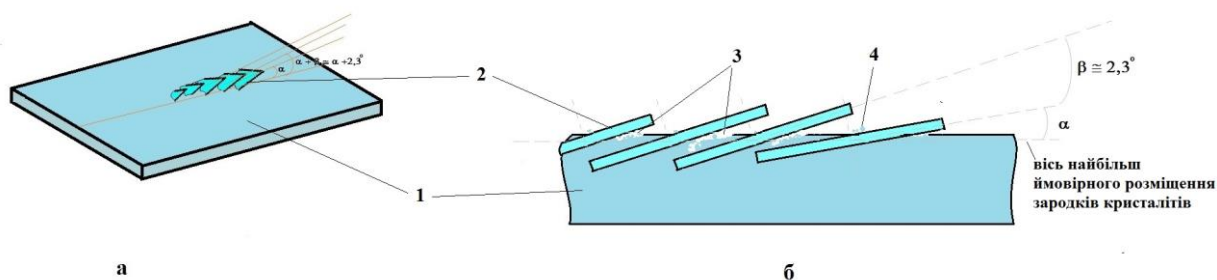


Рис. 15. Схема утворення кристалів поліетилену із аморфної плівки під час старіння: 1 – поліетиленова матриця; 2 – кристали поліетилену; 3 – місця забору аморфного матеріалу для побудови кристалічної структури, утворення каверн та тріщин; 4 – нагромадження аморфного матеріалу у місцях виходу кристалів: а – загальний вид; б – вид збоку.

орієнтація молекул впливають на вільну енергію полімерної матриці, змінюють ступінь переохолодження, що, як наслідок позначається на кінетиці утворення кластерів та на розподілі орієнтації отриманих кристалів [8].

Причому кожен наступний кристал буде подавляти ріст попереднього, який буде позбавлений можливості повноцінно використовувати аморфність матричного матеріалу. З-за цього сформовані кристалічні структури не будуть великими, тим більше – вони будуть позбавлені можливості створювати великі агрегати у вигляді кристалічних нашарувань, та, в наступному – сферолітів [6]. Проте таке структуроутворення більш характерне для поліетиленових плівкових матеріалів, де кількість матричного аморфного матеріалу є обмежена, а однією із умов формування структури є швидкість охолодження зразку. У роботі [9] розглянуто вплив швидкості переохолодження розчину на швидкість утворення кристалічних зародків у полімерній матриці. Виділено три характерних термодинамічних режими, при яких можуть проявлятися певні види зародкоутворення, а також можливі напрямки росту і розмірів кристалів. Серед іншого, був зроблений висновок, що швидкість охолодження (яка відповідає режиму II, тобто не є гранично швидкою, що характерно для отримання полімерної плівки на екструдері) сприяє утворенню певної кількості кластерів, із яких виростають кристали середніх (для поліетилену) розмірів.

Звичайно, умови отримання кристалічних утворень із гомополімерних матеріалів із розчину більш прогнозовані, проте їх форми та загальний вигляд є більш різноманітний. Ріст та форма кристалів, яка спостерігається, залежить від молекулярної маси полімеру та умов кристалізації, таких як температура та природа розчинника [6]. Коли гомополімери кристалізуються з дуже розведених розчинів, то можуть утворювати не тільки пластинчасті форми кристалів, але й створювати цілі агрегати дендритної форми, ріст яких може розглядатись як утворення двовірних зародків, що спричиняють утворення сходинок з певним нахилом до поверхні [10, 11].

Формування комбінованої аморфно-кристалічної структури у тонкій плівці неодмінно породжує два види дефектності:

а) на межі розділу аморфної та кристалічної фаз;
 б) по напрямку проростання монокристалів, оскільки кут нахилу до поверхні плівки у кожного наступного кристалу може незначно зростати, а глибина каверни між кристалами може поглиблюватись (рис. 15), отже у впадині кількість аморфного матеріалу, що служить відповідною “затичкою”, зменшується. Деякі аспекти кристалоутворення в тонких полімерних плівках, зокрема орієнтації відносно підкладки, поверхні плівки та впливу температури проходження процесу кристалізації на формоутворення, висвітлені у роботі [12, 13].

Звичайно, що і в поліетилені, вирощеному із розчину чи з розплаву, проходять часові зміни структури, відбуваються зміни кристалічності чи зростає дефектність. Крім цього, загальний ріст окремих кристалічних угруповань може відбуватися із більшими нашаруваннями або взагалі один на одному у вигляді дендритів чи інших форм (рис. 16) [6, 14]. Проте такі структурні перетворення відзначаються можливістю отримати кристали поліетилену з правильними формами, можуть змінюватись по формі у залежності від умов отримання (не обов'язково орторомбічні).

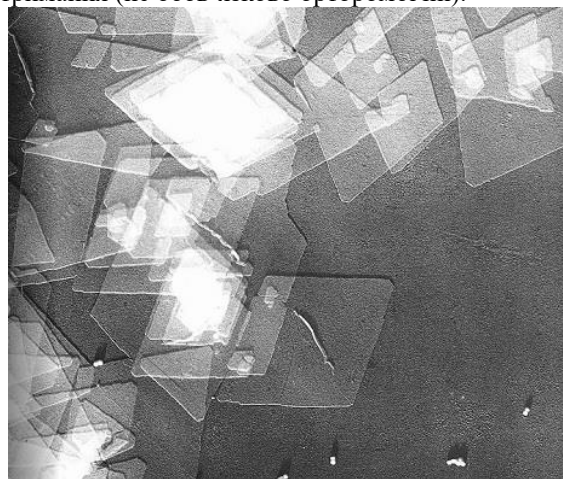


Рис. 16. Мікрофотографія лінійного поліетилену, вирощеного із розчину тетраліну за температури 89 °С. Зображення надане Dr. R. V. Rice [6].

Наслідком розтягнутої у часі трансформації структури поліетилену при старінні є утворення великої кількості дефектів, які з поверхневих переростають у об'ємні. Додатки до поліетилену у

вигляді наповнювачів вносять свій вклад у збільшення структурних недосконалостей. Проте, органічний наповнювач казеїн не приводить до змін зі швидкою деструкцією матеріалу. Такі зразки характеризувались незначною пористістю (яка зростає від $\varnothing_{\text{пор}} = 0,4 - 0,9 \cdot 10^{-6}$ м у вихідній плівці до $\varnothing_{\text{пор}} = 1,2 - 1,5 \cdot 10^{-6}$ м у старіючого зразка) та розривами у вигляді тріщин ($\ell_{\text{тр.}} \approx 1 - 1,2 \cdot 10^{-5}$ м при відсутності таких у вихідному зразку). Хоча перебіг старіння у плівках з органічним наповнювачем поєднує різні напрямки проходження деструкційних процесів, властивих поліетиленовим плівкам із додатками різнопланової дії на матрицю.

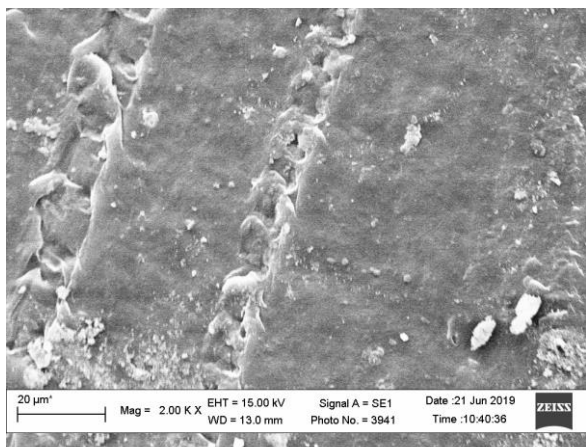
Додатки змішаних наповнювачів суттєво впливали на морфологічні особливості поверхні. У вихідних модифікованих зразках розмір пор не був великий ($\varnothing_{\text{пор}} \approx 0,4 - 0,6 \cdot 10^{-6}$ м), проте при старінні їх розмір зростає (до $\varnothing_{\text{пор}} \approx 1,4 - 3 \cdot 10^{-6}$ м). Втім, найбільш відчутний вплив на утворення дефектів у вигляді тріщин виявив неорганічний наповнювач. Розмір тріщин у вихідних модифікованих зразках із значним вмістом наповнювача сягав $\ell_{\text{тр.}} \approx 4-6 \cdot 10^{-6}$ м, а у старіючих протягом 7 років – $\ell_{\text{тр.}} \approx 4,7 \cdot 10^{-5}$ м. При цьому, при подальшому старінні, розмір таких тріщин теж зростає би, судячи із розвитку даної дефектності. Звичайно, така дефектність була викликана кількома факторами, одним із яких є додаткова кількість кристалічного матеріалу у вигляді наповнювача, його фазова та структурна несумісність із матеріалом матриці, що необхідно було б компенсувати додатками інших речовин.

Довготривале старіння поліетиленових плівок із наповнювачем відобразило ще одну особливість у розростанні кристалічного матеріалу – його можливість рекристалізацію (невизначеність твердження пов'язана із кількістю та видом технологічних активних доважок, які додають до сировини-гранул при виготовленні). Такий процес у полімерних модифікованих плівках може відобразитись у вигляді змін морфології поверхні матричного

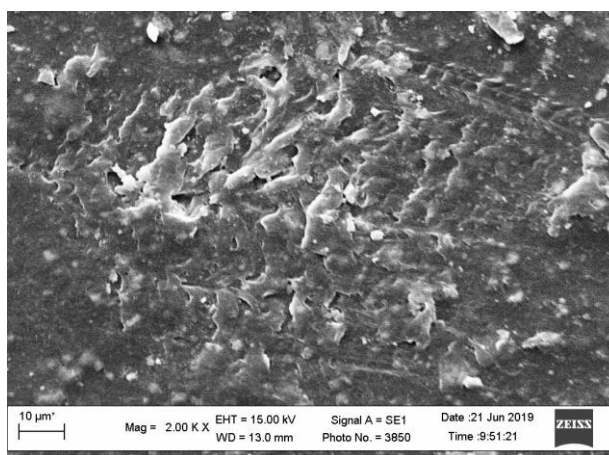
структурою при повній пасивності мінерального наповнювача. На окремих ділянках плівок із додатками вже на 6 - 7 році складування можна було зауважити особливі утворення, які зосереджувались у місцях інтенсивного формування кристалічної структури.

Для плівок із органічним наповнювачем казеїн це так звані “доріжки” у вигляді кристалітів поліетилену, а для плівок із органічно-мінеральним наповнювачем – місця виходу на поверхню неорганічного наповнювача (рис. 17). Як і у випадку “вільного росту кристалічно-аморфних масивів” із розчину, формування аналогічних агрегатів у тонких плівках, їх організація і утворення із полімерних молекул є проблематичним питанням, оскільки до його вирішення долучаються складові впливу у вигляді напружень, що виникли при формуванні, та швидкості зародження кластерів у залежності від швидкості охолодження при отриманні. Останнє питання було достатньо широко знайшли відображення у роботі [9, 10, 15]. Крім цього, додатки до полімерної матриці у вигляді наповнювача у значній мірі змінюють кінетику рекристалізації матриці.

Показані два типи агломератних утворень при рекристалізації поліетиленових модифікованих плівок не виключають інших видів формоутворень, які можуть появитись при старінні плівок, отриманих в інших технологічних режимах, із іншим складом, додатками чи зі збільшеним часом досліджень при старінні. Так, в інгібованих полімерних плівках процеси рекристалізації при старінні виявлялись у формі росту голок, що виростили із кристалічного полімерного матеріалу (рис. 14, б). Такий перебіг процесів старіння більш характерних для тонкоплівкових металевих поверхонь, де подібні утворення є особливо шкідливими у пасивних елементах мікросхем (можуть приводити до внутрішньомікросхемних замикань). Переведення мікросхемної техніки на органічну основу, створення



а



б

Рис. 17. Виникнення структурних недосконалостей (7 рік складування) при рекристалізації тонких плівок поліетилену, модифікованих наповнювачами (X 2000): а) 16,1 ваг. % казеїну; б) 23,2 ваг. % Credolen.

матеріалу із добре сформованою кристалічною нових видів світлодіодів, транзисторів, радіочастотні

ідентифікаційні мітки (загальновідомі як RFID – radio frequency identification technology), приладів спінтроніки та інших пристроїв обмежується не тільки проблемами їх виробництва, але й організації стабільної довготривалої роботи, у якій процеси старіння є ключовими при забезпеченні тривалої експлуатації [9, 16-18].

старінні таких плівок як в процесі експлуатації, так і при складському зберіганні. Тому довготривале використання таких полімерних плівок вимагає зважати як на початкові формування термопласту, так і на можливі напрямки розвитку структурних перетворень (деструкційних процесів) із врахуванням різноманітної дії компонент, що утворюють даний композит.

Висновки

Введення в поліетиленовий матеріал додатків та наповнювачів при виготовленні однозначно приводить до зміни структури та фізико-хімічних характеристик полімерної матриці. Змінюється також хід структурних перетворень, що проходять при

Доманцевич Н.І. - професор, д.т.н., професор кафедри товарознавства та експертизи в митній справі;

Яцишин Б.П. - професор, д.т.н., професор кафедри електронних приладів.

- [1] J.A. Brydson, *Plastics materials* (Butterworth-Heinemann Linacre House, Oxford, 1999), (ISBN – 0 7506 4132 0).
- [2] N. Domantsevych, O. Aksimentyeva, B. Yatsyshyn, *Current trends in commodity science. Packaging : Zeszyty naukowe* (Poznan) 186, 67 (2012).
- [3] N. I. Domantsevych, B.P. Yatsyshyn, M.N. Kril', *Phys. Chem. Solid St.* 19(1), 95 (2018) (<https://doi.org/15330/pcss.19.1.95-99>).
- [4] N.I. Domantsevych, B.P. Yatsyshyn, *Phys. Chem. Solid St.* 4(2), 323 (2003) (ISSN 1729-4428 (Print); ISSN2309-8589 (Online)).
- [5] U.W. Gedde, A. Mattozzi, *Adv Polym Sci*, 169, 29 (2004) (<https://doi.org/10.1007/b94176>).
- [6] L. Mandelkern, *Crystallization of polymers* (Cambridge University Press, New York, 2002).
- [7] O.V. Saburlyak, P.I. Bashtannyk, *Technology of processing of polymeric and composite materials* (Kyiv, 2006).
- [8] L. Jarecki, *Progress in Understanding of Polymer Crystallization* (Eds. G. Reiter & G. R. Strobl). (Springer, Berlin Heidelberg, 2007), 64. (<https://doi.org/10.1007/b11903420>).
- [9] M. Geoghegan, G. Hadziioannou. *Polymer electronics* (CPI Group Ltd, Croydon, 2013).
- [10] L. Mandelkern, *Crystallization of Polymers: Volume 2 (Kinetics and Mechanisms)* (Cambridge University Press, New York, 2004) (www.cambridge.org/9780521816823).
- [11] I.V. Mochalov, *The growth of optical crystals* (NRU ITMO, St. Petersburg, 2012).
- [12] G. Reiter, I. Botiz, L. Graveleau, N. Grozev et al., *Progress in understanding of polymer crystallization* (Eds. G. Reiter & G. R. Strobl), (Springer, Berlin Heidelberg, 2007), (<https://doi.org/10.1007/b11903420>).
- [13] T. Yamamoto, *Adv Polym Sci.* 191, 36 (2005).
- [14] J.W. Mullin, *Crystallization* (Butterworth-Heinemann Linacre House, Oxford, 2001) (ISBN– 0 7506 4833 3).
- [15] K. Kaji, K. Nishida, T. Kanaya, G. Matsuba, T. Konishi, M. Imai, *Adv Polym Sci.* 191, 190, 2005.
- [16] G.V. Baryshnikov, D.Yu. Volyniuk, I.I. Gelzhinsky, Z.Yu. Gotra et al, *Organic electronics* (Lviv Polytechnic Publishing House, Lviv, 2014) (ISBN 978-617-607-673-5).
- [17] M. Geoghegan, G. Hadziioannou, *Polymer electronics* (CPI Group Ltd, Croydon, 2013) (ISBN 978-0-19-953382-4 (hbk.) 978-0-19-953383-1 (pbk.)).
- [18] B.D. Malhotra, *Handbook of polymers in electronics* (Rapra Technology Limited, Shrewsbury, 2002) (ISBN: 1-85957-286-3).

N. Domantsevich¹, B. Yatsyshyn²

Changing of Polyethylene Film Structure during Long-Term Aging

¹*Lviv Trade and Economic University, Lviv, Ukraine, e-mail: nina.domantzevich@gmail.com,*

²*National University "Lviv Polytechnic", Lviv, Ukraine, e-mail: bogdan.yatsyshyn7@gmail.com,*

The study of surface structure of polyethylene films after their manufacture and later 7 years of closed storage were carried out. Electron-microscopic studies have revealed the features of the structure formation and aging processes, depending on the amount of organic and organic-mineral fillers, as well as the characteristic features of the destruction of the polymer material matrix.

Key words: polymers, polyethylene films, filler, structure, aging, closed storage.