

УДК 678.686

Е. Э. САМОЙЛОВА, В. В. ШПИЛЕВОЙ

ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

**ПОВЫШЕНИЕ ХИМСТОЙКОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ УПАКОВКИ И ХРАНЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ЖИДКИХ
ЯДОХИМИКАТОВ**

Аннотация. В процессе работы провели исследование полиэтиленовой тары для транспортирования и хранения жидких ядохимикатов, определили химическую стойкость и антиокислительную стабилизацию методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) по ASTM D 3895-98. В результате исследований наблюдается повышение химстойкости ПЭ тары к воздействию жидких агрессивных сред, а именно: использование стабилизированного антиоксидантами полиэтилена (ПЭ) с повышенным значением индукции окисления; использование ПЭ с повышенной степенью кристалличности, не склонного к значительным ее изменениям. Этот эффект достигается введением дисперсных добавок и ультразвуковой обработкой. Создание внутренних защитных слоев. Это слои из химстойкого материала (фторопласт, полиамид), а также слои, полученные на поверхности ПЭ путем ее специальной обработки с целью упрочнения и устранения дефектов.

Ключевые слова: химстойкость, полимерный материал (ПМ), полиэтилен (ПЭ), полиэтилен низкого давления (ПЭНД), антиоксидант, индукция окисления (ОИТ), метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), искусственная зародышеобразовательная структура (ИЗС).

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ

Полимерные материалы (ПМ) в настоящее время находят широкое применение в качестве упаковки различной продукции и грузов. Общие требования к полимерной транспортной и потребительской таре регламентируются ГОСТ 26319-84, правилами МОПОГ [1], ТУ 6-39-19-90, а также соответствующими международными документами (Инструкцией IMDG, техническими директивами TRV001 и др.).

Вместе с тем с позиции транспортировки и последующего хранения опасных грузов этот вопрос является весьма актуальным. Разумеется, наиболее надежным подходом в этом случае является определение стойкости полимера к действию среды, как это предусмотрено ГОСТ 12020-72 «Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред». Для оценки гарантийного срока хранения (ГСХ) программу испытаний придется существенно усложнить, прибегнув к прогнозированию по результатам ускоренных испытаний согласно ГОСТ 9.707-81 «Материалы полимерные. Методы ускоренных испытаний на климатическое старение».

Однако эти подходы не приемлемы для большинства потребителей и производителей тары, которые предпочли бы использовать уже известные подходы к повышению ее химстойкости.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Рассмотрение подходов определения стойкости полимера к действию среды применительно к ПЭ таре для транспортирования и хранения жидких ядохимикатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Самый распространенный и опасный вид разрушения ПМ – возникновение трещин на поверхности ПМ при одновременном воздействии напряжений и окружающей среды, т. н. «коррозионное

растрескивание». Оно рассматривается как один из видов статической усталости материала, резко ускоряемой воздействием среды, которое определяется ее адсорбционными (физическими) и химическими особенностями [2].

Исследованы образцы ПЭ тары (канистры) ряда фирм (условно обозначены римскими цифрами). В табл. 1 приведены данные этих фирм по гарантийным срокам хранения и температура в максимуме пика плавления (T_m), определенная по ASTM D 3418-99 на термоаналитическом комплексе du Pont 9900 (ДСК Dual Sample 912).

Таблица 1 – Характеристика ПЭ химстойких канистр ряда фирм

Канистра, № п/п	ГСХ, лет (данные фирмы-изготовителя)	T_m , °С	Температура окисления $T_{ок}$, °С
I	...	136	249
II	2	133	237
III	5	135	246
VI	...	131	231
VII	...	131	262
IX	3	132	244

Как следует из табл. 1, судя по T_m , все исследованные материалы относятся к ПЭНД.

1. Химстойкость и антиокислительная стабилизация

Известно, что ПЭ наименее стоек именно к окислительным процессам. Окислительная деструкция ПЭ протекает уже при низких температурах и ускоряется в водной среде [4]. Поэтому процесс разрушения ПЭ под действием активных сред можно рассматривать с позиций его старения.

Введение антиокислителей замедляет эти процессы, и для ПЭ предусмотрены специальные рецептуры по ГОСТ 16338-85.

О стабилизации ПЭ антиоксидантом можно судить по величине периода индукции окисления (ОИТ), который определяется методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) по ASTM D 3895-98. Величина ОИТ пропорциональна количеству введенного в ПЭ антиоксиданта и зависит от его природы [4]. Для исследованных нами стабилизированных образцов ПЭНД эта величина составляла 36...62 мин. Это соответствует температурам окисления $T_{ок}$, приведенным в табл. 1, в интервале 237...246 °С (метод ДСК по ASTM D 3418-99, навеска 10 мг, 20 К/мин, не герметичная алюминиевая чашка в атмосфере сухого воздуха).

Найдено, что более высокой степени стабилизации ПЭ соответствует большее значение ОИТ или $T_{ок}$. В то же время следует иметь в виду, что более высокая антиокислительная стабильность образцов достигается не только за счет введения антиоксиданта, но и за счет повышения плотности, степени кристалличности, размеров надмолекулярных образований и т. д. [2, 3, 4].

Исследована химстойкость образцов (табл. 1) в ядохимикатах по ГОСТ 13518. Критерий снижения химстойкости – набухание и растрескивание в напряженном состоянии. Образцы с более высоким значением $T_{ок}$ отличаются более высокой химстойкостью.

2. Химстойкость и степень кристалличности

Проницаемость такого полукристаллического полимера, каким является ПЭ, определяется существованием аморфных областей [2]. Между ОИТ и временем начала уменьшения степени кристалличности (α) существует удовлетворительная корреляция, а скорость окисления полиолефинов возрастает по мере уменьшения α [3]. Кристаллиты являются ловушками для свободных радикалов.

Повышению α может способствовать введение стабилизатора, искусственных зародышеобразователей структуры (ИЗС), а также температурный режим переработки ПЭ в изделие. Последний влияет (наряду с α) на остаточные напряжения в приповерхностных слоях, что позволило автору [2] ввести термин «технологическая наследственность». В процессе теплового старения α возрастает, что приводит к возникновению внутренних напряжений и разрушению полимера [3].

Отсюда следует, что для обеспечения химстойкости ПЭ следует стремиться к более высокому значению α в готовом изделии, чтобы снизить эффективность действия активной среды и опасность разрушения полимера за счет роста α при старении.

В табл. 2 приведены результаты исследования образцов А и В (до и после их ускоренных испытаний на химстойкость по ГОСТ 13518) методом ДСК по ASTM D 3418-99: T_c – экстраполированная

Таблица 2 – Исследование образцов ПЭ методом ДСК по ASTM D 3418-99 до и после ускоренных испытаний на химстойкость

Показатель	Образец А	Образец В
Исходные образцы		
$T_e, ^\circ\text{C}$	120,6	121,8
$T_m, ^\circ\text{C}$	131,9	130,4
$Q_{исх}, \text{Дж/г}$	155,0	117,6
После ускоренных испытаний (50 суток)		
$T_e, ^\circ\text{C}$	119,2	122,0
$T_m, ^\circ\text{C}$	129,5	131,2
$Q_{исх}, \text{Дж/г}$	141,2	141,0
$\Delta\alpha, \%$	-8,9	+19,9

температура начала плавления ПЭ; T_m – максимум теплового эффекта; Q – величина теплового эффекта плавления ПЭ, пропорциональная степени кристалличности ПЭ (α), а ее изменение

$$\Delta\alpha = \frac{Q_{уск} - Q_{исх}}{Q_{исх}} \cdot 100 \%$$

Приведенные в табл. 2 данные подтверждают, что образец (В) с меньшим значением $\alpha(Q)$ склонен к кристаллизации ($\Delta\alpha = +19,9 \%$) и легче разрушается, чем образец (А) с более высоким значением Q (не склонный к дополнительной кристаллизации в активной среде). Некоторое снижение степени кристалличности этого образца в процессе испытаний ($\Delta\alpha = -8,9 \%$) связано, по-видимому, с деструкционными процессами.

Наш опыт показывает, что метод ДСК позволяет прогнозировать эти эффекты, сравнивая теплоту плавления для исходного образца и после его термообработки (отжига). Если образец не склонен к кристаллизации (находится в близком к равновесному состоянию), величина $\Delta\alpha$ составит менее 9 %.

3. Другие подходы к повышению химстойкости ПЭ тары

Если приведенные выше приемы не обеспечивают необходимую химстойкость к данному препарату, кардинальный путь решения проблемы – внутреннее химстойкое покрытие. Универсальным, по-видимому, является фторопластовое покрытие.

Изучая канистры некоторых фирм, гарантирующих высокие ГСХ своей продукции в оригинальной упаковке (2–5 лет), мы идентифицировали внутреннее полиамидное покрытие. В качестве иллюстрации приведены термограммы микросрезов с внутренней и внешней поверхности такой канистры (рис.). На обоих рисунках виден пик плавления ПЭНД (T_m около 130°C и T_e около 122°C), а на внутреннем срезе (рис., а) – пики плавления полиамида $211,7$ и $221,5^\circ\text{C}$ (дополнительная идентификация – методом ИК-спектроскопии). Температура интенсивного окисления данного образца ПЭНД $T_{ок} = 231,6^\circ\text{C}$ (рис., б); для образца с полиамидным покрытием $T_{ок}$ выше: $248,9^\circ\text{C}$ (рис., а).

Учитывая, что воздействие ультразвуком позволяет управлять структурой кристаллизующихся полимеров, это обуславливает изменение их свойств. Не исключено, что таким способом может достигаться повышенная степень кристалличности ПЭ (выше), также способствующая более высокой его химстойкости.

Таким образом, актуальны следующие приемы повышения химстойкости ПЭ тары к воздействию жидких агрессивных сред:

1. Использование стабилизированного антиоксидантами ПЭ (с повышенным значением ОИТ).
2. Использование ПЭ с повышенной степенью кристалличности, не склонного к значительным ее изменениям. Это может достигаться специальным термическим режимом производства и последующей обработки изделий. Этот эффект может достигаться также введением дисперсных добавок и ультразвуковой обработкой.
3. Создание внутренних защитных слоев. Это могут быть слои из химстойкого материала (фторопласт, полиамид), а также слои, полученные на поверхности ПЭ путем ее специальной обработки с целью упрочнения и залечивания дефектов.

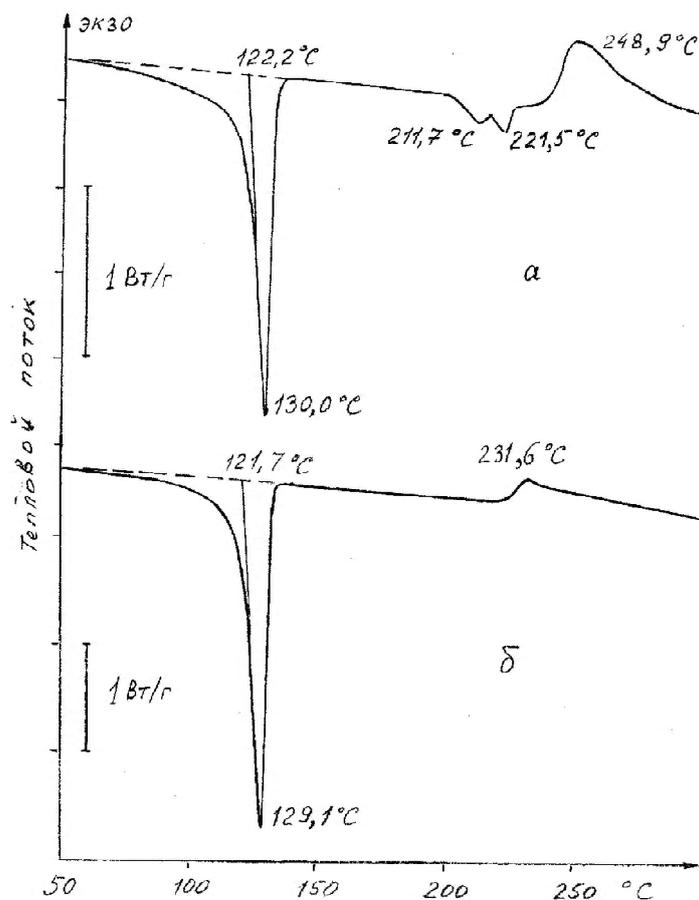


Рисунок – Кривые ДСК (10 К/мин) микросрезов с внутренней (а) и внешней (б) поверхности канистры с химстойким покрытием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. РД 31.15.01-89 Правила морской перевозки опасных грузов [Текст]. – Взамен РД 31.11.31.04-78 ; введ. 1990-03-01. – В 2 т. – Т. 1 / Одесский медицинский институт им. Н. И. Пирогова, ЮжНИИМФ ОФ НИИ ГВТ. – М. : В/О «Мортехинформреклама», 1990. – 300 с.
2. Тынный, А. Н. Прочность и разрушение полимеров под воздействием жидких сред [Текст] / А. Н. Тынный. – К. : Наук. думка. 1975. – 206 с.
3. Павлов, Н. Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях [Текст] / Н. Н. Павлов – М. : Химия, 1982. – 224 с.
4. Шварц Химическая стойкость и физико-химические свойства полиэтилена [Текст] / Шварц, Кремер // Полиэтилен и другие полиолефины / пер. с англ. и нем. ; ред. : П. В. Козлов, Н. А. Платэ. – М. : Мир, 1964. – С. 340–350.
5. Семилетов В. П. Опыт эффективного использования вторичных ресурсов в народном хозяйстве УССР [Текст] / В. П. Семилетов – К. : УкрНИИТИ, 1981. – 64 с.

Получено 10.12.2018

О. Е. САМОЙЛОВА, В. В. ШПИЛЮВІЙ
ПІДВИЩЕННЯ ХІМСТІЙКОСТІ ПОЛІЕТИЛЕНОВИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ
УПАКОВКИ ТА ЗБЕРІГАННЯ МАТЕРІАЛІВ РІДКИХ ОТРУТОХІМІКАТІВ
ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури»

Анотація. У процесі роботи провели дослідження поліетиленової тари для транспортування і зберігання рідких отрутохімікатів, визначили хімічну стійкість і антиокислювальну стабілізацію методом диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) згідно з ASTM D 3895-98. В результаті досліджень спостерігається підвищення хімічності ПЕ тари до впливу рідких агресивних середовищ, а саме: використання стабілізованого антиоксидантами поліетилену (ПЕ) з підвищеним значенням індукції

оксидування; використання ПЕ з підвищеним ступенем кристалічності, не схильної до значних її змін. Цей ефект досягається введенням дисперсних добавок і ультразвукової обробкою. Створення внутрішніх захисних шарів. Це шари з хімічного матеріалу (фторопласт, поліамід), а також шари, отримані на поверхні ПЕ шляхом її спеціальної обробки з метою зміцнення і усунення дефектів.

Ключові слова: хімічність, полімерний матеріал (ПМ), поліетилен (ПЕ), поліетилен низького тиску (ПЕНТ), антиоксидант, індукція оксидування (ОІТ), метод диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК), штучно утворена структура зародку (ШУСЗ).

HELEN SAMOJLOVA, VLAD SHPILEVOJ IMPROVING THE CHEMICAL RESISTANCE OF POLYETHYLENE MATERIALS FOR PACKAGING AND STORAGE OF MATERIALS OF LIQUID POTASSIUM CHEMICALS

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Abstract. In the process of the work, it has been carried out research of polyethylene containers for transportation and storage of liquid toxic chemicals, it has been determined chemical resistance and antioxidant stabilization by differential scanning calorimetry (DSC) according to ASTM D 3895-98. As a result of research it has been observed an increase in the chemical resistance of PE containers to the effects of corrosive liquids, namely: the use of polyethylene (PE) stabilized with antioxidants with an increased oxidation induction value; the use of PE with a higher degree of crystallinity, not prone to significant changes. This effect is achieved by the introduction of dispersed additives and ultrasonic treatment. Creation of internal protective layers. These are layers of chemical-resistant material (fluoroplastic, polyamide), as well as layers obtained on the surface of PE through its special processing in order to harden and eliminate defects.

Key words: chemical resistance, polymeric material (PM), polyethylene (PE), low pressure polyethylene (LPPE), antioxidant, oxidation induction (OIT), differential scanning calorimetry (DSC) method, artificial nucleation structure (ANS).

Самойлова Елена Эдуардовна – кандидат технических наук, доцент кафедры прикладной химии; кафедры техносферной безопасности ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: физико-химические исследования полимерных композиционных материалов.

Шпилевый Владислав Владимирович – магистрант кафедры техносферной безопасности ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: экологичность строительных материалов и изделий из них.

Самойлова Елена Эдуардівна – кандидат технічних наук, доцент кафедри прикладної хімії; кафедри техносферної безпеки ДОНУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: фізико-хімічні дослідження полімерних композиційних матеріалів.

Шпильовий Владислав Володимирович – магістрант кафедри техносферної безпеки ДОНУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: екологічність будівельних матеріалів та виробів з них.

Samojlova Helen – Ph. D. (Eng.), Associate Professor, Technosphere Safety; Applied Chemistry Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: physical and chemical studies of polymer composite materials.

Shpilevoj Vlad – Master's student, Technosphere Safety Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: environmental disposal of building materials and wares from them.