

ВИМІРЮВАННЯ КИСНЕПРОНИКНОСТІ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІМЕРНИХ ПОКРИТЬ

© Доманцевич Ніна², Яцишин Святослав¹, Яцишин Богдан³, 2006

¹Національний університет “Львівська політехніка”, кафедра інформаційно-вимірювальних технологій,
Україна, Львів-центр, вул. С. Бандери, 12, 79013

²Львівська комерційна академія, кафедра експертизи товарів та послуг,
Україна, Львів, вул. Туган-Барановського, 10, 79008

³Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, кафедра фізики і хімії твердого тіла,
Україна, Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57, 76025

*Досліджено зміну киснепроникності полімерних покриттів. Викладено методику вимірювання
киснепроникності плівкових матеріалів.*

*Исследовано изменение кислородопроницаемости полимерных покрытий. Изложено методику измерения
кислородопроницаемости плёночных материалов.*

It was investigated the oxygen penetrating into polymer coatings. The method of its measuring was developed.

Вступ. Забезпечення модифікованими полімерними плівками захисту від корозії металевих виробів визначається як властивостями полімерної матриці і додатків, так і умовами та тривалістю експлуатації. Інтенсивність корозійних процесів металовиробів при їхньому герметичному упакуванні у модифіковані полімерні плівки залежить від хімічного складу і умов внутрішньоупакувального простору, які багато в чому визначаються характером перебігу дифузійних процесів у матеріалі покриття.

Метою роботи можна вважати вивчення киснепроникності модифікованих полімерних покриттів на підставі дослідження характеру дифузійних процесів за допомогою спеціально виготовлених давачів.

Методика досліджень. Матрицею об'єкта досліджень вибрано полімерну основу – поліетилен низької щільності. Як інгібітор вмістом від 0,5 до 2 ваг. % використано: циклогексиламінбензоат (ЦГАБ), дициклогексиламін бензоат (ДЦГАБ), нітрит дициклогексиламіну (НДА); як пластифікатор – дибутилфталат (ДБФ) і диоктилсебацінат (ДОС). Введення останнього до складу полімерної композиції знижувало температуру переробки і полегшувало суміщення інгібіторів з матрицею. Зразки плівок виготовляли на екструдері моделі 4П 35x18 та промислового рукавно-плівковому агрегаті типу ЛРП. Інгібітори вводили в полімерну матрицю на стадії роздування в зоні виходу плівкового рукава із формувальної голівки.

Киснепроникність визначали за зміною сили струму давачів кисневої деполяризації, поміщених

під полімерні плівки. Давач кисневої деполяризації являв собою два електроди: вугільний і цинковий – між якими прокладено шар фільтрувального паперу, просоченого 1 н. розчином хлористого амонію. Давачі вкладали в пакет площею 50x100 мм² із досліджуваної плівки певної товщини.

Показник киснепроникності K розраховували за виразом $K = \frac{d}{S \cdot \Delta p} \cdot V^* \cdot I$, де d – товщина плівки, м; S – площа пакета, м²; Δp – різниця тиску речовин, які дифундують, МПа; V^* – питомий об'єм кисню, що зумовив протікання струму $I = 1$ А внаслідок кисневої деполяризації м³/с·А.

З урахуванням з [1, 2], струм 1 А відповідав перенесенню електричного заряду 1 Кл за одну секунду ($6,24 \cdot 10^{18}$ електронів на секунду). Оскільки киснева деполяризація однієї молекули полімеру призводила до взаємодії з чотирма електронами, то для отримання одноамперного струму необхідна доставка до катода $6,24 \cdot 10^{18}$ атомів кисню. Оскільки маса однієї молекули кисню $5,32 \cdot 10^{-26}$ кг, то кількість кисню, що дала змогу отримати зазначене значення струму, становила $N = (6,23 \cdot 10^{18}/4) = 1,56 \cdot 10^{18}$; маса молекул кисню, що брали участь в електрохімічній реакції, становила $M = N \cdot m_0 = 1,56 \cdot 10^{18} \cdot 5,32 \cdot 10^{-26} = 8,29 \cdot 10^{-8}$ кг за об'єму $V = N/N_L = 1,56 \cdot 10^{18} / 2,69 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3} = 5,79 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3$, де N_L – число Лошмідта, дорівнює $2,69 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$. Струм, як наслідок електрохімічної реакції, залежав від питомого об'єму молекул V^* , що брали участь в реакції. Значення $V^* = 5,79 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{с} \cdot \text{А}$ було сталим

для цього типу реакцій. З урахуванням того, що $\Delta p = p_1 - p_2$ відповідав парціальному тиску 0,0212 Па, а також, що ефективна площа, через яку дифундував кисень, становила $2 \times 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$, отримано:

$$P = 2,73 \cdot 10^{-4} d \cdot I, \left(\frac{\text{м}^3 \cdot \text{м}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{МПа}} \right). \quad (2)$$

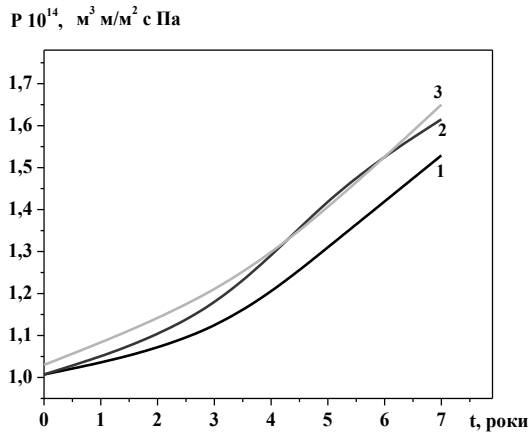


Рис. 1. Часові зміни показника киснепроникності полімерних плівок в умовах закритого складування без контакту (1) та у разі контакті з металом (2, 3):

1, 2 – $h = 160 \text{ мкм}$; 3 – $h = 190 \text{ мкм}$

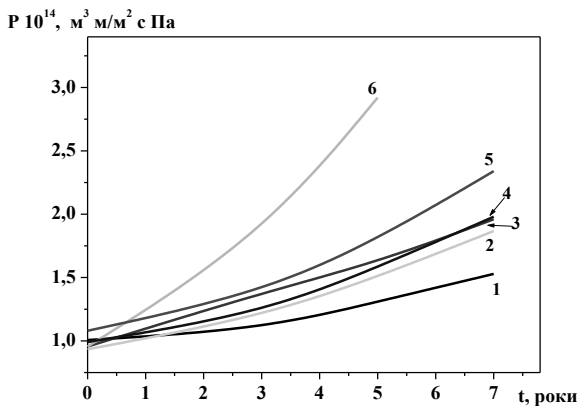


Рис. 2. Часові зміни показника киснепроникності полімерних плівок у різних умовах складування: 1 – ПЕНГ ($h = 160 \text{ мкм}$; закрите складування); 2 – ПЕНГ + 1 ваг. % ДЦГАБ ($h = 190 \text{ мкм}$; закрите складування при контакті з металом); 3 – ПЕНГ + 1 ваг. % ДЦГАБ ($h = 175 \text{ мкм}$; закрите складування); 4 – ПЕНГ + 1 ваг. % ДЦГАБ ($h = 165 \text{ мкм}$; закрите складування при контакті з металом); 5 – ПЕНГ + 1 ваг. % ЦГАБ ($h = 165 \text{ мкм}$; закрите складування); 6 – ПЕНГ + 1 ваг. % ДЦГАБ ($h = 175 \text{ мкм}$; відкрите складування)

Експериментальні дані. Показник киснепроникності плівок визначали за шестидобовою витримки, керуючись зміною струму давача кисневої деполімеризації. Згідно з результатами вимірювань (рис. 1, 2) початкова киснепроникність неінгібованих плівок вища порівняно з інгібованими плівками. Інгібітор ДЦГАБ істотно знижував показник киснепроникності. Натомість інгібітор ЦГАБ сприяв підвищенню показника, тоді як пластифікатори ДБФ, ДОС та ДОФ сприяли його зниженню.

Останнє відповідало зниженню інтенсивності дифузійних процесів, що притаманно всім плівкам з додатками-пластифікаторів протягом часу експлуатації (рис. 3).

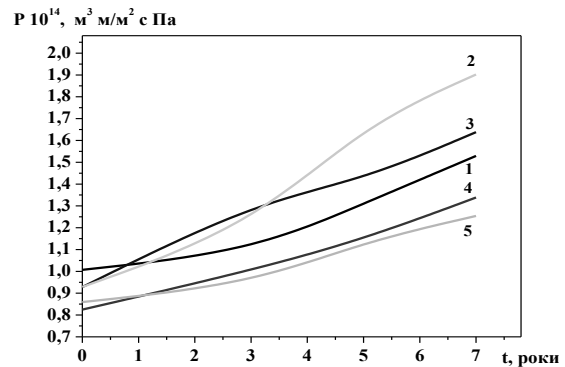


Рис. 3. Часові зміни показника киснепроникності модифікованих полімерних плівок у разі закритого складування: 1 – ПЕНГ ($h = 160 \text{ мкм}$);

2 – ПЕНГ + 0,5 ваг. % ЦГАБ + 1 ваг. % ДБФ ($h = 170 \text{ мкм}$); 3 – ПЕНГ + 0,5 ваг. % ДЦГАБ + 1 ваг. % ДОС ($h = 200 \text{ мкм}$); 4 – ПЕНГ + 1 ваг. % ДЦГАБ + 1 ваг. % ДБФ ($h = 175 \text{ мкм}$); 5 – ПЕНГ + 0,5 ваг. % ДЦГАБ + 1 ваг. % ДБФ ($h = 210 \text{ мкм}$)

Низькі значення показників киснепроникності полімерних плівок зберігались упродовж 1 – 3 років, після чого процеси дифузії кисню крізь плівку значно активізувались. Можливо, це зумовлено початковими етапами деструкції полімерної матриці. Киснепроникність інгібованих плівок після чотирьох років значно посилювалась порівняно з неінгібованими зразками. Особливістю часових залежностей киснепроникності таких плівок було зростання інтенсивності дифузійного перенесення крізь покриття на п'ятому-сьомому році, що пов'язано з структурними змінами матриці. Виявлено порівняно несприятливий вплив інгібітора ЦГАБ, незначна кількість якого

приводила до погіршення бар'єрних властивостей покриття. Пластифікованим інгібованим плівкам притаманні задовільні показники протягом 5 ... 6 років.

Виявлено слабку залежність показників киснепроникності досліджуваних плівок (рис. 1, криві 2, 3; рис. 2, криві 2, 4) від товщини. Експлуатаційні властивості погіршувались, корелюючи з показником киснепроникності модифікованих полімерних матеріалів, під час деструктивної дії атмосферних чинників за умови відкритого складування (рис. 2, крива 6).

Обговорення результатів досліджень. Розходження між визначеними показниками газопроникності та літературними даними [3 – 6] зумовлені, на нашу думку, різними методами отримання і досліджень плівкових матеріалів. Відомо [7, 8], що перенесення низькомолекулярних речовин у полімерах визначається гнучкістю та своєрідним характером теплових рухів ланцюгових молекул матриці, зміною симетрії молекул полімеру, підвищенням щільності, утворенням додаткових зв'язків, формуванням складчастих та спіральних структур. Показник проникності полімерної плівки також залежить від ступеня дисперсності полімеру за наявності низькомолекулярних фракцій, від форми ланцюга макромолекул: збільшення кількості бокових груп, розгалужень і відхилень ланцюга від прямолінійності збільшує проникність. Швидкість дифузійного перенесення зменшувалась з посиленням міжмолекулярної взаємодії, ступеня кристалічності й орієнтації, що зумовлювало зростання щільності упаковки [9].

У результаті виконаних нами досліджень підтверджено незначне зростання показника перенесення у разі послаблення міжмолекулярних зв'язків із введенням модифікувальних компонент та із підвищенням гнучкості ланцюгових молекул. Виняток становила матриця з інгібітором ЦГАБ, який сприяв кристалізації матриці уже на початковій стадії.

Під час старіння інгібованих плівок протягом 1 – 2 років у матриці відбувалось пришвидшене кристалювання, що сприяло зменшенню киснепроникності. Проте деструкційні процеси, активізовані на третьому–четвертому році на межі розділу “аморфна – кристалічна фаза”, призвели до посилення дефектності матриці і, звісно, газопроникності. Це підтверджено спектроскопічними вимірюваннями [10] оптичної густини метильної смуги 1378 см^{-1} в інгібованих захисних покриттях, коли виявлено збільшення кількості

метильних груп (CH_3). Подальше старіння таких плівок відбувалось із активізацією процесів кристалізації, які характеризувались дрібнокристалічною структурою із значним вмістом кристалічної фази. Дефектність на межі розділу аморфної та кристалічної фаз таких плівок більша порівняно з неінгібованими плівками, що особливо відчутно за значних термінів експлуатації [11 – 12].

Пластифікація поліетиленових неінгібованих плівок приводила до стабілізації аморфного стану, посилення рухомості окремих ланок і корелювала із зростанням показників киснепроникності [1, 13, 14]. Використання тих самих пластифікаторів з інгібіторами НДА, ДЦГАБ, ЦГАБ сприяло посиленню міжмолекулярної взаємодії, збільшувало розгалуженість і підвищувало щільність полімерів, внаслідок чого істотно знижувалась їхня початкова проникність, а характеристики стабілізувались у часі. Інгібовані полімерні покриття з додатками пластифікаторів характеризувались підвищеною газопроникністю упродовж всього періоду старіння. Здебільшого це пов'язано з проходженням двох зв'язаних, протилежних за впливом процесів, зумовлених введенням інгібітора та пластифікатора. Підвищення кристалічності на початковій стадії старіння після введення інгібітора компенсувалось впливом пластифікатора, що зрештою зумовило дрібнокристалічність матриці. Надалі виникала метастабільна структура, яка за обмеженої дії зовнішніх чинників (УФ-опромінення, вимивання тощо), характеризувалась зниженим показником газопроникності.

Згідно із результатами досліджень встановлено, що давач кисневої деполяризації дає змогу вивчати дію електричних шумів як наслідок, хімічних реакцій, що дає змогу використати його як елемент шумового термометра. Робота останнього ґрунтується на швидкому перетворенні Фур'є в режимі реального часу.

Висновок. Використання давача кисневої деполяризації дає можливість визначити зміну показника киснепроникності різних полімерних матеріалів, незалежно від ступеня їхньої модифікації та виду модифікувальних компонент. Встановлено, що введення до складу покриття модифікувальних компонент, які збільшували кристалічність полімерної основи, приводило до початкового пониження інтенсивності дифузійного перенесення кисню крізь плівку. Зі

збільшенням терміну експлуатації інгібованих поліетиленових плівок у складських умовах до трьох років показник киснепроникності різко зростає, що було наслідком активізації деструктивних процесів, утворення наскрізних пор та руйнування цілості покриття.

Одночасне введення в полімерну матрицю під час виготовлення пластифікатора та інгібітора стабілізувало дифузійні процеси у матеріалі протягом всього терміну експлуатації.

1. Доманцевич Н.И., Золотовицкий Я.М., Копыл О.Н., Речиц Г.В. Влияние ингибиторов коррозии на паро- и кислородопроницаемость полиэтиленовой пленки // *Пласт. Массы*. – 1987. – № 10. – С. 32 – 33. 2. Атоян К.М., Прицкер В.Л., Ковалиско Ю.М. и др. Консервация изделий автомобилостроения ингибированными полимерными покрытиями. – М., 1981. 3. Гуль В.Е., Федонин В.Ф., Бершова Т.М., Горюнова О.М. Устройство для определения газопроницаемости материалов. Авт. св. СССР 516947. МКИ G01N 15/08, A22C 13/00. Заявл. 23.12.74, опубл. 05.06.76. Бюл. № 21. 4. Шушунова Н.Ю., Хватова Н.Л., Славицкая Н.Н. Метод измерения газопроницаемости полимерных пленок // *Межвуз. сб. "Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров"*. – Горький: изд-во Горьк. ун-та, 1982. – С. 113 – 114. 5. Ткаченко Т.И., Ильина Э.Г., Корецкая Л.С. Газопроницаемость полимерных покрытий из расплавов тер-

мопластов // *Лакокрасочные материалы и их применение*. – 1984. – № 4. – С. 33 – 34. 6. Корнеев Н.В., Матвеев В.В., Матвеева О.А. Методика исследования микропористости сепараторов на газопроницаемость // *Тез. докл. Укр. респ. конф. по электрохимии*. Харьков, декабрь 1984 г. – Киев, 1984. – С. 69 – 70. 7. Полимерные пленки для выращивания и хранения плодов и овощей / Под ред. С.В. Генеля, В.Е. Гуля. – М., 1985. 8. Говарикер В.Р., Висванатхан Н.В., Шридхар Дж. Полимеры. – М. – 1990. 9. Ухарцева И.Ю., Гольдаде В.А., Паркалова Е.И. Некоторые принципы регулирования проницаемости полимерных упаковочных материалов // *Пласт. массы*. – 2003. – № 3. – С. 40 – 42. 10. Доманцевич Н.И. Влияние ультра-фиолетового облучения на структуру та властивості модифікованих пліткових покриттів // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2000. – Т. 1. – № 2. – С. 273 – 277. 11. Генель С.В., Патракий А.П., Комар С.Ш., Чеботарёва Н.И. Об изменении свойств полимерных плёнок при ускоренном старении // *Пласт. массы*. – 1965. – № 12. – С. 63. 12. Влияние наполнителей на проницаемость плёнок из ПЭНД / Фатовев И.И., Назаров В.Г., Минина Е.М., Громов А.Н., Манин В.Н. // *Пласт. массы*. – 1988. – № 1. – С. 37 – 39. 13. Голосова Л.В. Некоторые свойства термопластичных пленочных материалов // *Пласт. Массы*. – 1968. – № 12. – С. 27 – 29. 14. Золотовицкий Я.М., Пинчук Л.С., Речиц Г.В., Гольдаде В.А., Алешкевич Е.Н. Пластифицированные полимерные материалы, содержащие комплекс ингибиторов коррозии // *Защита металлов*. – 1987. – Т. 23. – № 1. – С. 93 – 97.

УДК 621.372

ВИМІРЮВАННЯ КУТІВ НА ЗОБРАЖЕННІ

© Опир Наталія, 2006

Фізико-механічний інститут НАН України,
вул. Наукова, 5, 79601, Львів, Україна

Запропоновано метод вимірювання величини кутів на багатоградаційному зображенні з використанням перетворення Хафа для знаходження аналітичного виразу прямих – сторін кутів. Наведено порівняння ефективності вимірювання кутів запропонованим методом і відомим методом моментів.

Предложен метод измерения величины угла на многоградационном изображении с использованием преобразования Хафа для установления аналитических выражений прямых – сторон углов. Приведено сравнение эффективности измерения углов предложенным методом и известным методом моментов.

The corner measurement method on gray scale image by using Hough transform for analytical representation for corner side is propose. The comparison of corner measurement efficiency of proposed method and known method of moment is make.

Вступ. Відтворення геометрії сцен є однією з важливих задач комп'ютерного зображення. Відповідна точність вимірювання залежить від калібрування системи і точності розпізнавання певних об'єктів і

таких їхніх рис, як краї, кути. Вони відіграють важливу роль у ідентифікації об'єктів на сцені, для встановлення відповідності в стереоскопії, вимірюванні місцезнаходження об'єктів. Як правило, важко отримати