

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА
ДИЗАЙНУ**

Кваліфікаційна наукова праця
На правах рукопису

РОЗВОРА ЛЮБОМИР ВАСИЛЬОВИЧ

УДК: 678.046:66.095.26(043)

Дисертація

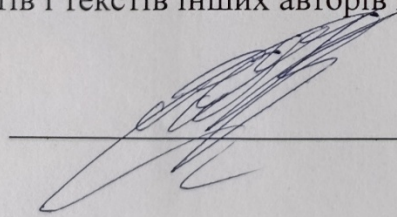
**РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ
ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ З ПОГЛІНАЛЬНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ**

Спеціальність 161 – Хімічні технології та інженерія

Галузь знань 16 – Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.



Розвора Л. В.

Науковий керівник **Сова Надія Володимирівна**, доктор технічних наук,
професор.

Київ – 2026

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА
ДИЗАЙНУ

Кваліфікаційна наукова праця

На правах рукопису

РОЗВОРА ЛЮБОМИР ВАСИЛЬОВИЧ

УДК: 678.046:66.095.26(043)

Дисертація

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ
ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ З ПОГЛИНАЛЬНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Спеціальність 161 – Хімічні технології та інженерія

Галузь знань 16 – Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ Розвора Л. В.

Науковий керівник **Сова Надія Володимирівна**, доктор технічних наук,
професор.

Київ – 2026

АНОТАЦІЯ

Розвора Л. В. Розробка технології одержання функціональних полімерних композитів з поглинальними властивостями – Кваліфікаційна праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія. – Київський національний університет технологій та дизайну, Київ, 2026.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню важливого науково-практичного завдання зі створення нових функціональних полімерних композиційних матеріалів з контрольованою кінетикою вологопоглинання.

Актуальність роботи обумовлена необхідністю забезпечення контрольованості процесу видалення вологи в замкнених середовищах, достатню механічну міцність та можливість контролю форми поглинаючих виробів. Обмеженість наявних рішень та відсутність комплексних досліджень взаємозв'язку складу, гранулометрії та форми матеріалів з кінетикою їх вологопоглинання та кінцевими фізико-механічними властивостями обумовлюють необхідність створення нових, більш ефективних та контрольованих композицій. Запропоновані у роботі технологічні та матеріалознавчі підходи дозволяють формувати вироби з контрольованою кінетикою вологопоглинання стандартними засобами переробки поліолефінів, відкриваючи нові можливості для їх застосування в пакуванні, фармацевтиці, електроніці та косметичній галузі.

Мета роботи полягає у розробці технології одержання функціональних полімерних композитів з поглинальними властивостями.

Відповідно до мети роботи було вирішено наступні завдання:

- Встановлено вплив вмісту оксиду кальцію на ємність та кінетику поглинання вологи полімерними композитами;
- Визначено залежність між гранулометриєю оксиду кальцію у складі полімерного композиту та кінетикою поглинання кінцевого виробу;
- Встановлено залежність кінетики поглинання вологи полімерними композитами від типу полімерної матриці;

- Досліджено вплив питомої площі поверхні полімерного композиту на кінетику поглинання води;
- Розроблено технологію одержання поглинальних композитів на основі лінійного поліетилену низької щільності.

Дослідні зразки полімерних композитів отримували за екструзійною схемою компаундування з подальшим формуванням гранули та зразків для випробувань. Підготовку сировини виконували за температури 23 °С та відносної вологості 30 % з контролем гігрометром Fluke 971. Компоненти дозували, змішували у вигляді холодного преміксу та подавали на лабораторний двошнековий екструдер одразу після змішування. Лінія компаундування включала вакуумну дегазацію, фільтрацію розплаву, повітряне охолодження стренги, витягування, грануляцію, просіювання та накопичення гранули. Дослідні зразки для механічних випробувань формували шляхом висікання стандартних зразків з екструзійно сформованої стрічки товщиною 4 мм. Перед формування стрічки гранулу полімерного композиту підсушували в сушильній шафі Labexpert 3015 за 60 °С протягом 12 год. Показник текучості розплаву визначали за ISO 1133 на приладі ПРТ-АМ. Густина визначали за ISO 1183-1, метод А, методом гідростатичного зважування у безводному ізопропанолі на вагах Radwag AS 220.R2 з дискретністю 0,0001 г. Міцність і видовження при розриві визначали за ISO 527-2:2012 на машині Р-50 2167 з екстензометром за швидкості 50 мм/хв, за температури 23 °С та відносної вологості 30 %. Ударну в'язкість визначали методом Шарпі без надрізу на маятниковому копері відповідно до ISO 179-1. Поглинальну здатність оцінювали гравіметрично за приростом маси на одиницю маси сорбенту в часі, сорбційні експерименти проводили в ексікаторі за 23 °С з контролем маси на вагах Radwag AS 220.R2 один раз на добу протягом 90 діб з мінімізацією часу контакту з атмосферним повітрям під час зважування. Паропроникність визначали за ISO 2528 чашковим методом з водою, за герметизації зразка кільцем з EPDM, з робочою площею 28,26 см² і добовими інтервалами зважування. Порівняльну оцінку виконували відносно еталонного

осушувача силікагелю за відносної вологості 100 % із контролем стабілізації за гігрометром.

Об'єктом дослідження є явище хімічного поглинання води оксидом кальцію в структурі полімерної матриці.

Предметом дослідження є розробка технології одержання функціональних полімерних композитів з поглинальними властивостями.

Отримані в процесі дослідження наукові результати в сукупності дозволили розв'язати важливе науково-прикладне завдання зі створення нових функціональних полімерних композиційних матеріалів з контрольованою кінетикою вологопоглинання.

Основні положення, що визначають наукову новизну дисертаційної роботи, полягають у наступному:

- Вперше встановлено механізм здатності полімерного композиту на основі поліетилену, що містить оксид кальцію поглинати вологу з атмосфери повітря, що полягає у хімічному зв'язуванні води з утворенням гідроксиду кальцію в об'ємі композиту.

- Встановлено залежність швидкості поглинання води з атмосфери повітря від гранулометричного складу полімерного композиту та розміру частинок оксиду кальцію. Збільшення діаметру гранул композиту з 2 мм до 5,5 мм дозволяє регулювати швидкість поглинання води шляхом зміни площі поверхні контакту.

- Досліджено можливість збереження фізико-механічних та функціональних властивостей високонаповнених полімерних композитів з вмістом оксиду кальцію 80% шляхом застосування модифікаторів полімерної матриці. Введення до 5% поліетиленового воску та пропіленового еластомеру дозволяє покращити перероблюваність композиту без втрати вологопоглинання.

Практичне значення одержаних результатів полягає в наступному:

- Розроблено технологію одержання мікрогранули полімерного композиту на основі лінійного поліетилену, наповненого оксидом кальцію до 80%, що придатна для використання як поглинач води у вигляді перфорованого пакетика. Дана технологія апробована та впроваджена на ТОВ НВП «Брок Сервіс Центр».

- Розроблено технологію одержання екструзійної стрічки з полімерного композиту, яка має на 9,6% вищу поглинальну здатність порівняно з комерційними аналогами. Дана технологія апробована та впроваджена на ТОВ «Компаунд Полімер Юкрейн».

- Продемонстровано ефективність застосування вторинного ПЕ для створення поглинальних композитів. Встановлено, що собівартість даного композиту в два рази нижча в порівнянні з композитом на основі первинного ПЕ, а поглинальна здатність при цьому зберігається на рівні 8,4 %, що забезпечує достатній рівень його функціональних властивостей.

Частина напрацьованих підходів вже впроваджена у дослідному цеху Товариства з обмеженою відповідальністю «НВП Брок Сервіс Центр» та підтвердила свою ефективність в ході випробувань поглинального композиту на основі карбонату та оксиду кальцію, а також у дослідному цеху ТОВ «Компаунд Полімер Юкрейн», де застосовується розроблена в ході роботи технологічна схема одержання поглинального композиту у вигляді стрічки.

Дисертаційні дослідження виконано в рамках ініціативної тематики «Розробка технології одержання композитних матеріалів спеціального призначення» Державний реєстраційний номер: 0123U100731. 01.2023-06.2027. Наук. кер. Сова Н.В.

Основні положення та результати дисертаційного дослідження були представлені та обговорені на наукових заходах різного рівня, а саме: 4th International Scientific Conference «Advanced Polymer Materials and Technologies». Kyiv, October 11 2022; XII Міжнародна науково-практична WEB-конференція «Композиційні матеріали», м. Київ, 27–28 квітня 2023 р.; XIII Міжнародна науково-практична конференція «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем», м. Чернігів, 25–26 травня 2023 р.; Всеукраїнська конференція «Освіта для сталого майбутнього: екологічні, технологічні, економічні і соціокультурні питання», м. Київ, 18 жовтня 2023; XIV Міжнародна науково-практична конференція «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем», м. Чернігів, 23–24 травня 2024 р.; VI-й студентський сателітний регіональний

симпозіум Міжнародного Електрохімічного Товариства (ISE) «Перспективні матеріали та процеси в технічній електрохімії», м. Київ, 22 травня 2024; V Міжнародна науково-технічної конференція «Перспективні полімерні матеріали і технології», м. Київ, 24–28 вересня 2024 р.; II Міжнародна науково-практична конференція, присвячена 95-річчю Київського національного університету технологій та дизайну «Інноваційні матеріали та технології: біотехнологія, прикладна хімія, екологія», м. Київ, 30–31 жовтня 2025 р.

Ключові слова: полімерний композит, поліетилен високої щільності, міцність при розриві, модифікування, лиття під тиском, поліолефіновий еластомер, диспергування, сорбція, пакування, екструзія, поліпропілен, полімерна суміш, фізичні властивості, оксид кальцію, компаундування.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗДОБУВАЧА

1. РОЗВОРА Л.В., СЛЕПЦОВ О.О. Регулювання кінетики поглинання вологи високонаповненими полімерними композитами на основі лінійного поліетилену низької щільності та оксиду кальцію шляхом зміни гранулометрії композита та наповнювача. Технології та інжиніринг 2025. - №6. – с.78-89.
2. Розвора Л.В., Слепцов О.О., Савченко Б.М., Сова Н.В., Савчук Б.П. Визначення впливу способу введення наповнювача на властивості поліетиленових плівок. Технології та інжиніринг, 2025 - №5. – С. 60-70.
3. Савченко Б.М., Сова Н.В., Новицький С., Розвора Л.В. Дослідження властивостей високонаповнених плівкових матеріалів на основі поліолефінів. Технології та інжиніринг, № 6(11), 2022. С.60-67. <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2022.6.10>
4. Булгаков, Є. С., Розвора, Л. В., Савченко, Б. М., Сова, Н. В., Слепцов, О. О. Техніко-економічна оцінка застосування мінерального наповнювача у виробництві плівки з поліетилену. Технології та інжиніринг. 2024. - №5. - С.37–44. DOI: 10.30857/2786-5371
5. Булгаков, Є. С., & Розвора, Л. В. (2025). Неткані фільтрувальні матеріали з полілактиду та поліпропілену із застосуванням мінерального наповнювача. Вісник НТУУ “КПІ імені Ігоря Сікорського”. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження, (1), 84–96. <https://doi.org/10.20535/2617-9741.1.2025.325851>
6. Savchuk B., Rozvora L., Savchenko B., Sova N. Recycling options for packaging wastes of traditional and degradable polymeric materials. 4th International Scientific Conference «Advanced Polymer Materials and Technologies» <https://apmt.knutd.edu.ua/poster-publications/>
7. Сова Н.В., Слепцов О.О., Розвора Л.В. Висконаповнені полімерні композити, отримання та застосування. Композиційні матеріали : монографія за матеріалами XII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції (квітень 2023 р.) / укладач:Л. І. Мельник. – Львів – Торунь : Liha-Pres, 2023. – С 32-35
8. Сова Н.В., Слепцов О.О., Розвора Л.В., Ходикін А.О. Композиційні полімерні матеріали з хімічноактивними наповнювачами. Комплексне

забезпечення якості технологічних процесів та систем (КЗЯТПС –2023) : матеріали тез доповідей XIII Міжнародної науково-практичної конференції – Чернігів: НУ «Чернігівська політехніка», 2023. – Т. 1.- С.338

9. Розвора Л.В., Сова Н.В. Полімерні композити з регульованим вологопоглинанням. Всеукраїнська конференція «Освіта для сталого майбутнього: екологічні, технологічні, економічні і соціокультурні питання» жовтень 2023.

10. Сова Н.В., Розвора Л.В. Полімерні композитні матеріали з високим ступенем наповнення. Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем (КЗЯТПС – 2024) : матеріали тез доповідей XIV Міжнародної науково-практичної конференції (м. Чернігів, 23–24 травня 2024 р.) – Чернігів:, 2024. – Т. 1. – 318 с.

11. Bulhakov Ye.S., Rozvora L.V. Pyliuchenko I.V. Nonwovens with composite electrically conductive fillers. VI-й студентський сателітний регіональний симпозиум Міжнародного Електрохімічного Товариства (ISE) «Перспективні матеріали та процеси в технічній електрохімії» травень 2024

12. Л.В. Розвора, А. О. Красько, О. М. Абрамчук, О. О. Слєпцов. Неткані полімерні матеріали на основі полімерних композитів. Матеріали V Міжнародної науково-технічної конференції «Перспективні полімерні матеріали і технології» 24-28 вересня 2024 р. Львів, Україна

13. Розвора Л.В., Прокопчук, В.О., Слєпцов О.О., Сова Н.В. Порівняння ефективності концентратів та компаундів у виготовленні поліетиленових плівок. Інноваційні матеріали та технології: біотехнологія, прикладна хімія, екологія: збірник тез II Міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 95-річчю Київського національного університету технологій та дизайну, 30-31 жовтня 2025 року / упор. : Мокроусова О. Р., Плаван В. П., Майстренко Л. А. – Київ : КНУТД, 2025. – С.132.

ABSTRACT

Rozvora L. V. Development of a technology for the production of functional polymer composites with absorptive properties – Qualifying thesis submitted as a manuscript.

Dissertation submitted for the degree of Doctor of Philosophy in Specialty 161 – Chemical Technologies and Engineering. – Kyiv National University of Technologies and Design, Kyiv, 2026.

The dissertation is devoted to addressing a significant scientific and practical problem concerning the development of novel functional polymer composite materials with controlled moisture uptake kinetics.

The relevance of the research is обусловед by the necessity to ensure controllability of moisture removal processes in confined environments, to provide sufficient mechanical strength, and to enable regulation of the geometrical form of absorbing products. The limitations of existing solutions and the absence of comprehensive investigations into the interrelationship between composition, granulometry, and material form on the one hand, and the kinetics of moisture uptake and the resulting physico-mechanical properties on the other, necessitate the development of new, more efficient, and controllable composite systems.

The technological and materials science approaches proposed in this work make it possible to manufacture products with controlled moisture uptake kinetics using conventional polyolefin processing techniques. This opens up new opportunities for their application in packaging, pharmaceuticals, electronics, and the cosmetics industry.

The objective of the research is to develop a technology for producing functional polymer composites possessing moisture-absorbing properties.

In accordance with the stated objective of the research, the following tasks were formulated and accomplished:

- To establish the influence of calcium oxide content on the moisture sorption capacity and sorption kinetics of polymer composites;
- To determine the relationship between the particle size distribution of calcium oxide within the polymer composite and the moisture uptake kinetics of the final product;

- To elucidate the dependence of moisture sorption kinetics on the type of polymer matrix;
- To investigate the effect of the specific surface area of the polymer composite on moisture uptake kinetics;
- To develop a technology for producing absorptive composites based on linear low-density polyethylene.

Experimental samples of the polymer composites were produced via an extrusion compounding scheme followed by pellet formation and fabrication of test specimens. Raw materials were prepared at 23 °C and 30 % relative humidity, with environmental conditions monitored using a Fluke 971 hygrometer. The components were gravimetrically dosed, dry-blended to form a cold premix, and fed into a laboratory twin-screw extruder immediately after mixing.

The compounding line incorporated vacuum degassing, melt filtration, air cooling of the strand, strand drawing, pelletizing, sieving, and pellet collection. Test specimens for mechanical characterization were prepared by die-cutting standard specimens from an extruded tape of 4 mm thickness. Prior to tape extrusion, the composite pellets were dried in a Labexpert 3015 drying oven at 60 °C for 12 h.

The melt flow rate was determined in accordance with ISO 1133 using an IIRT-AM plastometer. Density was measured according to ISO 1183-1, Method A, by hydrostatic weighing in anhydrous isopropanol using a Radwag AS 220.R2 balance with a readability of 0.0001 g. Tensile strength and elongation at break were determined in accordance with ISO 527-2:2012 on a P-50 2167 universal testing machine equipped with an extensometer, at a crosshead speed of 50 mm/min, 23 °C, and 30 % relative humidity.

Impact strength was determined by the Charpy unnotched method using a pendulum impact tester in accordance with ISO 179-1. Moisture sorption capacity was evaluated gravimetrically as mass gain per unit mass of sorbent as a function of time. Sorption experiments were conducted in a desiccator at 23 °C, with mass measurements performed once every 24 hours over a period of 90 days using a Radwag AS 220.R2 weights. During weighing, exposure time to ambient air was minimized to prevent uncontrolled moisture exchange.

Water vapor permeability was determined according to ISO 2528 using the cup method with water as the permeant. The specimen was hermetically sealed using an EPDM ring, with an effective test area of 28.26 cm² and daily weighing intervals.

Comparative evaluation was carried out relative to a reference desiccant, silica gel, under conditions of 100 % relative humidity, with stabilization monitored by hygrometric control.

The object of the research is the phenomenon of chemical moisture uptake by calcium oxide within the structure of a polymer matrix.

The subject of the research is the development of a technology for producing functional polymer composites possessing absorptive properties.

The scientific results obtained in the study, considered in their entirety, have made it possible to solve an important scientific and applied problem, namely, the creation of novel functional polymer composite materials with controlled moisture uptake kinetics.

The principal provisions constituting the scientific novelty of the dissertation are as follows.

- For the first time the mechanism underlying the ability of a polyethylene-based polymer composite containing calcium oxide to absorb moisture from atmospheric air has been established. This mechanism consists in the chemical binding of moisture with the formation of calcium hydroxide within the bulk of the composite.

- The dependence of the rate of moisture uptake from atmospheric air on the granulometric composition of the polymer composite and on the particle size of calcium oxide has been determined. Increasing the composite granule diameter from 2 mm to 5.5 mm enables regulation of the moisture uptake rate through modification of the effective contact surface area.

- The possibility of preserving the physico-mechanical and functional properties of highly filled polymer composites containing 80 wt% calcium oxide has been investigated through the use of polymer matrix modifiers. The incorporation of up to 5 wt% polyethylene wax and a propylene elastomer improves the processability of the composite without compromising its moisture-absorbing capacity.

The practical significance of the results obtained is as follows.

- A technology has been developed for producing microgranules of a linear polyethylene-based composite filled with up to 80 wt% calcium oxide, suitable for use as a moisture absorber in the form of a perforated sachet. This technology has been validated and implemented at LLC RPC “Brok Service Center.”
- A technology has been developed for producing an extruded tape from the polymer composite exhibiting a 9.6% higher moisture absorption capacity compared with commercial analogues. This technology has been validated and implemented at LLC “Compound Polymer Ukraine.”

The effectiveness of using secondary PE to create absorbent composites has been demonstrated. It has been established that the cost of this composite is two times lower compared to a composite based on primary PE, while the absorption capacity remains at the level of 8.4%, which ensures a sufficient level of its functional properties.

A number of the developed approaches have already been introduced in the pilot production facility of LLC “RPC Brok Service Center” and have demonstrated their effectiveness during testing of absorptive composites based on calcium carbonate and calcium oxide. They have also been implemented in the pilot facility of LLC “Compound Polymer Ukraine,” where the technological scheme for producing the absorptive composite in tape form developed within this work is currently applied.

The dissertation research was carried out within the framework of the initiative research project “Development of Technology for Producing Special-Purpose Composite Materials,” State Registration No. 0123U100731 (01.2023–06.2027), supervised by N. V. Sova.

The principal findings and results of the dissertation were presented and discussed at scientific events of various levels, including: the 4th International Scientific Conference “Advanced Polymer Materials and Technologies” (Kyiv, October 2022); the XII International Scientific and Practical Web Conference (Kyiv, April 2023); the XIII International Scientific and Practical Conference “Comprehensive Quality Assurance of Technological Processes and Systems” (Chernihiv, May 25–26, 2023); the All-Ukrainian Conference “Education for a Sustainable Future: Environmental, Technological,

Economic and Sociocultural Issues” (October 2023); the XIV International Scientific and Practical Conference “Comprehensive Quality Assurance of Technological Processes and Systems” (Chernihiv, May 23–24, 2024); the VI Student Satellite Regional Symposium of the International Society of Electrochemistry (ISE) “Advanced Materials and Processes in Technical Electrochemistry” (May 2024); the V International Scientific and Technical Conference “Advanced Polymer Materials and Technologies” (September 24–28, 2024); and the II International Scientific and Practical Conference dedicated to the 95th Anniversary of Kyiv National University of Technologies and Design (October 30–31, 2025).

Keywords: polymer composite, high-density polyethylene, tensile strength, modification, injection molding, polyolefin elastomer, dispersion, sorption, packaging, extrusion, polypropylene, polymer blend, physical properties, calcium oxide, compounding.

LIST OF PUBLISHED WORKS

1. ROZVORA L.V., SLEPTSOV O.O. Regulation of the kinetics of moisture absorption by highly filled polymer composites based on linear low-density polyethylene and calcium oxide by changing the granulometry of the composite and filler. *Technologies and Engineering* 2025. - No. 6. - pp. 78-89.
2. Rozvora L.V., Sleptsov O.O., Savchenko B.M., Sova N.V., Savchuk B.P. Determination of the influence of the method of introducing the filler on the properties of polyethylene films. *Technologies and Engineering*, 2025 - No. 5. - P. 60-70.
3. Savchenko, B. M., Sova, N. V., Novytskyi, S., and Rozvora, L. V. Investigation of the Properties of Highly Filled Polyolefin-Based Film Materials. *Technologies and Engineering*, No. 6(11), 2022, pp. 60–67. <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2022.6.10>
4. Bulhakov, Ye. S., Rozvora, L. V., Savchenko, B. M., Sova, N. V., and Sleptsov, O. O. Technical and Economic Evaluation of the Use of Mineral Fillers in Polyethylene Film Production. *Technologies and Engineering*, 2024, No. 5, pp. 37–44. DOI: 10.30857/2786-5371
5. Bulhakov, Ye. S., and Rozvora, L. V. (2025). Nonwoven Filtering Materials Based on Polylactide and Polypropylene Incorporating a Mineral Filler. *Bulletin of NTUU “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute.” Series: Chemical Engineering, Ecology and Resource Saving*, (1), pp. 84–96. <https://doi.org/10.20535/2617-9741.1.2025.325851>
6. Savchuk, B., Rozvora, L., Savchenko, B., and Sova, N. Recycling Options for Packaging Waste of Conventional and Degradable Polymeric Materials. 4th International Scientific Conference “Advanced Polymer Materials and Technologies.” <https://apmt.knutd.edu.ua/poster-publications/>
7. Sova, N. V., Sleptsov, O. O., and Rozvora, L. V. Highly Filled Polymer Composites: Production and Applications. In: *Composite Materials: Monograph Based on the Proceedings of the XII International Scientific and Practical Web Conference (April 2023)*. Compiled by L. I. Melnyk. Lviv–Toruń: Liha-Pres, 2023, pp. 32–35.

8. Sova, N. V., Sliptsov, O. O., Rozvora, L. V., and Khodykin, A. O. Composite Polymeric Materials with Chemically Active Fillers. In: Comprehensive Quality Assurance of Technological Processes and Systems (KZYaTPS–2023): Proceedings of the XIII International Scientific and Practical Conference. Chernihiv: Chernihiv Polytechnic National University, 2023, Vol. 1, p. 338.
9. Rozvora, L. V., and Sova, N. V. Polymer Composites with Controlled Moisture Uptake. All-Ukrainian Conference “Education for a Sustainable Future: Environmental, Technological, Economic and Sociocultural Issues,” October 2023.
10. Sova, N. V., and Rozvora, L. V. Highly Filled Polymer Composite Materials. In: Comprehensive Quality Assurance of Technological Processes and Systems (KZYaTPS–2024): Proceedings of the XIV International Scientific and Practical Conference (Chernihiv, May 23–24, 2024). Chernihiv, 2024, Vol. 1, 318 p.
11. Bulhakov, Ye. S., Rozvora, L. V., and Pyliuchenko, I. V. Nonwovens with Composite Electrically Conductive Fillers. VI Student Satellite Regional Symposium of the International Society of Electrochemistry (ISE) “Advanced Materials and Processes in Technical Electrochemistry,” May 2024.
12. Rozvora, L. V., Krasko, A. O., Abramchuk, O. M., and Sliptsov, O. O. Nonwoven Polymeric Materials Based on Polymer Composites. Proceedings of the V International Scientific and Technical Conference “Advanced Polymer Materials and Technologies,” September 24–28, 2024, Lviv, Ukraine.
13. Rozvora, L. V., Prokopchuk, V. O., Sliptsov, O. O., and Sova, N. V. Comparison of the Efficiency of Masterbatches and Compounds in the Production of Polyethylene Films. In: Innovative Materials and Technologies: Biotechnology, Applied Chemistry, Ecology: Proceedings of the II International Scientific and Practical Conference Dedicated to the 95th Anniversary of Kyiv National University of Technologies and Design (October 30–31, 2025). Edited by O. R. Mokrousova, V. P. Plavan, and L. A. Maistrenko. Kyiv: KNUTD, 2025, p. 132.

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень.....	19
Вступ.....	200
Розділ 1 Огляд літературних джерел в напрямку функціональних поглинальних композитів.....	266
1.1. Актуальність контролю вологи та місце функціональних поглинальних композитів у пакуванні.....	266
1.2 Паропроникність полімерних матеріалів.....	299
1.3 Класифікація осушувачів і критерії їх порівняння.....	333
1.4 Теорія сорбції водяної пари.....	366
1.5 Силікагель як референтний осушувач: властивості, сорбція, регенерація, межі застосування.....	411
1.6 СаО як реактивний осушувач.....	455
1.7 Полімерні поглинальні композити.....	488
Висновки до розділу 1.....	533
Розділ 2 Вихідні матеріали та методи досліджень.....	566
2.1 Вихідні матеріали.....	566
2.1.1 Полімерні матеріали.....	577
2.1.2 Мінеральні наповнювачі.....	633
2.2 Методики одержання зразків і композитів.....	688
2.2.1 Підготовка сировини та дозування компонентів.....	699
2.2.2 Компаундування поліолефінових композицій.....	711
2.2.3 Формування дослідних зразків.....	744
2.3 Методи досліджень властивостей матеріалів.....	766
2.3.1 Методика визначення показника текучості розплаву.....	777
2.3.2 Методика визначення щільності.....	788
2.3.3 Методика визначення міцності та видовження при розриві..	799
2.3.4 Методика вимірювання ударної в'язкості.....	811

2.4	Методики оцінювання поглинальної здатності.....	833
2.4.1	Методика визначення поглинальної здатності.....	844
2.4.2	Методика визначення паропроникності.....	866
2.4.3	Порівняльна методика з еталонним осушувачем.....	877
2.5	Методика визначення зміни хімічного складу оксиду кальцію внаслідок вологопоглинання.....	888
2.6	Статистична обробка експериментальних даних.....	911
	Висновки до розділу 2.....	933
	Розділ 3 Кінетика поглинання води оксидом кальцію та полімерними композитами На його основі.....	966
3.1	Встановлення поглинальних властивостей оксиду кальцію у вигляді порошку.....	966
3.2	Дослідження сорбційної здатності полімерних композитів на основі поліетиленів різного типу.....	1044
3.2.1	Одержання поглинальних композитів.....	1055
3.2.2	Дослідження властивостей поглинальних полімерних композитів.....	1088
3.3	Дослідження впливу вмісту оксиду кальцію на властивості полімерних композиційних матеріалів.....	1133
3.4	Дослідження впливу гранулометрії полімерних композитів на кінетику поглинання води.....	1222
3.5	Дослідження впливу гранулометрії оксиду кальцію на кінетику поглинання води полімерними композитами.....	1266
	Висновки до розділу 3.....	1355
	Розділ 4 модифікація полімерних поглинальних композитів.....	1377
4.1	Дослідження впливу карбонату кальцію на властивості полімерних поглинальних композитів.....	1388
4.2	Дослідження впливу поліетиленового воску на властивості	

полімерних поглинальних композитів	1466
4.3 Дослідження впливу пропіленового еластомера на фізико-механічні властивості полімерних поглинальних композитів	1522
4.4. Техніко-економічна та функціональна ефективність застосування вторинного поліетилену в поглинальних композитах.....	158
Висновки до розділу 4	160
Розділ 5 Практичне застосування результатів досліджень	1633
5.1 Технологія одержання поглинальної композитної мікрогранули на основі поліолефінового компаунду з оксидом кальцію	1633
5.2 Технологія одержання екструзійної стрічки осушувального призначення на основі поліолефінового компаунду з оксидом кальцію.....	1744
5.3 Рекомендації щодо використання відпрацьованих функціональних полімерних композитів з поглинальними властивостями.....	1833
Висновки до розділу 5	1844
Висновки	1866
Список використаних джерел.....	1877
Додаток А.....	2033
Додаток Б.....	2066

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

CaCO₃ — карбонат кальцію

CaO — оксид кальцію

Ca(OH)₂ — гідроксид кальцію

CO₂ — діоксид вуглецю

EPDM — етилен пропілен дієновий каучук

HDPE — поліетилен високої густини

ISO — International Organization for Standardization

LDPE — поліетилен низької густини

LLDPE — лінійний поліетилен низької густини

mLLDPE — металлоценовий лінійний поліетилен низької густини

WVTR — швидкість проходження водяної пари

ВСТУП

Вологість у замкнутому об'ємі під час зберігання та транспортування є одним із ключових чинників деградації якості виробів, оскільки вона змінює мікроклімат у пакуванні та може призводити до конденсації на внутрішній поверхні, локального перезволоження і пов'язаних із цим небажаних наслідків, що розглядають як практичну мотивацію розвитку активного пакування, де пакувальна система цілеспрямовано модифікує внутрішнє середовище шляхом поглинання вологи. У цьому контексті функціональні поглинальні композити є матеріалами, в яких поєднуються перероблюваність поліолефінової матриці та осушувальна дія дисперсної мінеральної фази, що дає змогу перенести функцію осушення з окремого вкладного елемента у матеріал або конструктивний компонент пакувальної системи.

Функціональний підхід роботи полягає у керованій інтеграції оксиду кальцію як реакційноздатного осушувача у поліолефінову матрицю на стадії компаундування, оскільки саме в цей момент формується доступність осушувача для водяної пари та забезпечується відтворюваність подальших сорбційних випробувань, а відхилення у підготовці, дозуванні та змішуванні можуть змінювати початковий стан СаО ще до експозиції.

Актуальність роботи обумовлена необхідністю забезпечення контрольованості процесу видалення вологи в замкнених середовищах, достатню механічну міцність та можливість контролю форми поглинаючих виробів. Обмеженість наявних рішень та відсутність комплексних досліджень взаємозв'язку складу, гранулометрії та форми матеріалів з кінетикою їх вологопоглинання та кінцевими фізико-механічними властивостями обумовлюють необхідність створення нових, більш ефективних та контрольованих композицій. Запропоновані у роботі технологічні та матеріалознавчі підходи дозволяють формувати вироби з контрольованою кінетикою вологопоглинання стандартними засобами переробки поліолефінів, відкриваючи нові можливості для їх застосування в пакуванні, фармацевтиці, електроніці та косметичній галузі.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Частина напрацьованих підходів вже впроваджена у дослідному цеху Товариства з обмеженою відповідальністю «НВП Брок Сервіс Центр» та підтвердила свою ефективність в ході випробувань поглинального композиту на основі карбонату та оксиду кальцію, а також у дослідному цеху ТОВ «Компаунд Полімер Юкрейн», де застосовується розроблена в ході роботи технологічна схема одержання поглинального композиту у вигляді стрічки.

Дисертаційні дослідження виконано в рамках ініціативної тематики «Розробка технології одержання композитних матеріалів спеціального призначення» Державний реєстраційний номер: 0123U100731. 01.2023-06.2027. Наук. кер. Сова Н.В.

Мета роботи полягає у розробці технології одержання функціональних полімерних композитів з поглинальними властивостями.

Для досягнення поставленої методи в ході роботи вирішувалися наступні **завдання:**

1. Встановити вплив вмісту оксиду кальцію на ємність та кінетику поглинання вологи полімерними композитами;
2. Визначити залежність між гранулометриєю оксиду кальцію у складі полімерного композиту та кінетикою поглинання кінцевого виробу;
3. Встановити залежність кінетики поглинання вологи полімерними композитами від типу полімерної матриці;
4. Дослідити вплив питомої площі поверхні полімерного композиту на кінетику поглинання вологи;
5. Розробити технологію одержання поглинальних композитів на основі лінійного поліетилену низької щільності.

Об'єктом дослідження є явище хімічного поглинання вологи оксидом кальцію в структурі полімерної матриці.

Предметом дослідження є розробка технології одержання функціональних полімерних композитів з поглинальними властивостями.

Методи дослідження. Дослідні зразки полімерних композитів отримували за екструзійною схемою компаундування з подальшим формуванням гранули та зразків для випробувань. Підготовку сировини виконували за температури 23 °С та відносної вологості 30 % з контролем гігрометром Fluke 971. Компоненти дозували, змішували у вигляді холодного преміксу та подавали на лабораторний двошнековий екструдер одразу після змішування. Лінія компаундування включала вакуумну дегазацію, фільтрацію розплаву, повітряне охолодження стренги, витягування, грануляцію, просіювання та накопичення гранули. Дослідні зразки для механічних випробувань формували шляхом висікання стандартних зразків з екструзійно сформованої стрічки товщиною 4 мм. Перед формування стрічки гранулу полімерного композиту підсушували в сушильній шафі Labexpert 3015 за 60 °С протягом 12 год. Показник текучості розплаву визначали за ISO 1133 на приладі ПРТ-АМ. Густина визначали за ISO 1183-1, метод А, методом гідростатичного зважування у безводному ізопропанолі на вагах Radwag AS 220.R2 з дискретністю 0,0001 г. Міцність і видовження при розриві визначали за ISO 527-2:2012 на машині Р-50 2167 з екстензометром за швидкості 50 мм/хв, за температури 23 °С та відносної вологості 30 %. Ударну в'язкість визначали методом Шарпі без надрізу на маятниковому копери відповідно до ISO 179-1. Поглинальну здатність оцінювали гравіметрично за приростом маси на одиницю маси сорбенту в часі, сорбційні експерименти проводили в ексикаторі за 23 °С з контролем маси на вагах Radwag AS 220.R2 один раз на добу протягом 90 діб з мінімізацією часу контакту з атмосферним повітрям під час зважування. Паропроникність визначали за ISO 2528 чашковим методом з водою, за герметизації зразка кільцем з EPDM, з робочою площею 28,26 см² і добовими інтервалами зважування. Порівняльну оцінку виконували відносно еталонного осушувача силікагелю за відносної вологості 100 % із контролем стабілізації за гігрометром.

Отримані в процесі дослідження наукові результати в сукупності дозволили розв'язати важливе науково-прикладне завдання зі створення нових

функціональних полімерних композиційних матеріалів з контрольованою кінетикою вологопоглинання.

Основні положення, що визначають **наукову новизну** дисертаційної роботи, полягають у наступному:

- Вперше встановлено механізм здатності полімерного композиту на основі поліетилену, що містить оксид кальцію поглинати вологу з атмосфери повітря, що полягає у хімічному зв'язуванні води з утворенням гідроксиду кальцію в об'ємі композиту.

- Встановлено залежність швидкості поглинання води з атмосфери повітря від гранулометричного складу полімерного композиту та розміру частинок оксиду кальцію. Збільшення діаметру гранул композиту з 2 мм до 5,5 мм дозволяє регулювати швидкість поглинання води шляхом зміни площі поверхні контакту.

- Досліджено можливість збереження фізико-механічних та функціональних властивостей високонаповнених полімерних композитів з вмістом оксиду кальцію 80% шляхом застосування модифікаторів полімерної матриці. Введення до 5% поліетиленового воску та пропіленового еластомеру дозволяє покращити перероблюваність композиту без втрати вологопоглинання.

Практичне значення одержаних результатів полягає в наступному:

- Розроблено технологію одержання мікрогранули полімерного композиту на основі лінійного поліетилену, наповненого оксидом кальцію до 80%, що придатна для використання як поглинач води у вигляді перфорованого пакетика. Дана технологія апробована та впроваджена на ТОВ НВП «Брок Сервіс Центр».

- Розроблено технологію одержання екструзійної стрічки з полімерного композиту, яка має на 9,6% вищу поглинальну здатність порівняно з комерційними аналогами. Дана технологія апробована та впроваджена на ТОВ «Компаунд Полімер Юкрейн».

- Продемонстровано ефективність застосування вторинного ПЕ для створення поглинальних композитів. Встановлено, що собівартість даного композиту в два рази нижча в порівнянні з композитом на основі первинного ПЕ, а поглинальна

здатність при цьому зберігається на рівні 8,4 %, що забезпечує достатній рівень його функціональних властивостей.

Особистий внесок здобувача. Здобувач самостійно виконав пошук та аналіз науково-технічної літератури з тематики функціональних поглинальних композитів, активного пакування та застосування СаО як осушувача. На базі сформульованої концепції дослідження здобувач самостійно розробив технологічну схему одержання поліолефінових композитів з СаО методом компаундування. Здобувач особисто виготовив усі серії дослідних зразків для випробувань, включно з матеріалами різного складу та різної гранулометрії СаО. Усі експериментальні дослідження, наведені у дисертації, включно з гравіметричними сорбційними випробуваннями та вимірюваннями фізико-механічних характеристик і показника текучості розплаву, виконані здобувачем особисто з фіксацією умов проведення експериментів. Усі первинні дані вимірювань, їх систематизація, розрахунок приросту маси на одиницю маси сорбенту, статистична обробка результатів та підготовка графічних матеріалів здійснені здобувачем самостійно. Інтерпретація результатів, формулювання наукових положень, висновків та постановка завдань роботи виконувались здобувачем у співпраці з науковим керівником. Внесок здобувача у розробці технології, виконанні експериментальної частини, обробці даних та підготовці дисертаційного рукопису є визначальним.

Апробація матеріалів дисертації.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 13 наукових праць, 5 статей у фахових журналах категорії Б, а також 8 тез доповідей у збірниках матеріалів науково-практичних конференцій.

Основні положення та результати дисертаційного дослідження були представлені та обговорені на наукових заходах різного рівня, а саме: 4th International Scientific Conference «Advanced Polymer Materials and Technologies». Kyiv, October 11 2022; XII Міжнародна науково-практична WEB-конференція «Композиційні матеріали», м. Київ, 27–28 квітня 2023 р.; XIII Міжнародна науково-практична конференція «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів

та систем», м. Чернігів, 25–26 травня 2023 р.; Всеукраїнська конференція «Освіта для сталого майбутнього: екологічні, технологічні, економічні і соціокультурні питання», м. Київ, 18 жовтня 2023; XIV Міжнародна науково-практична конференція «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем», м. Чернігів, 23–24 травня 2024 р.; VI-й студентський сателітний регіональний симпозіум Міжнародного Електрохімічного Товариства (ISE) «Перспективні матеріали та процеси в технічній електрохімії», м. Київ, 22 травня 2024; V Міжнародна науково-технічної конференція «Перспективні полімерні матеріали і технології», м. Київ, 24–28 вересня 2024 р.; II Міжнародна науково-практична конференція, присвячена 95-річчю Київського національного університету технологій та дизайну «Інноваційні матеріали та технології: біотехнологія, прикладна хімія, екологія», м. Київ, 30–31 жовтня 2025 р.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг дисертації становить 208 сторінки. Дисертація містить 31 таблиці, 24 рисунків, бібліографію, яка включає 157 посилання на праці вітчизняних і закордонних авторів та 2 додатки.

РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ В НАПРЯМКУ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОГЛИНАЛЬНИХ КОМПОЗИТІВ

1.1. Актуальність контролю вологи та місце функціональних поглинальних композитів у пакуванні

Надлишкова або неконтрольована волога є однією з ключових причин погіршення якості упакованих виробів під час зберігання та транспортування, оскільки вона змінює мікроклімат усередині замкнутого об'єму та запускає ланцюг небажаних процесів. Для харчових продуктів критичними наслідками є утворення конденсату на внутрішній поверхні пакування, локальне підвищення вологості на поверхні продукту, прискорення мікробіологічного псування та деградація органолептичних властивостей. Саме ці фактори вважають практичною мотивацією розвитку активного пакування — підходу, за якого пакувальна система не лише ізолює продукт, а й цілеспрямовано модифікує внутрішнє середовище, зокрема шляхом поглинання вологи, для подовження строку придатності та стабілізації якості. У цьому контексті поглиначі вологи посідають провідне місце серед найпоширеніших активних агентів поряд із киснепоглиначами та антимікробними системами. [1,2,3,4].

Проблема вологості має чітку фізичну складову: за коливань температури та наявності джерела водяної пари (транспірація свіжої продукції, десорбція з поверхні, залишкова волога у виробі) у полімерному пакуванні можливий перехід через точку роси з формуванням крапельного конденсату. Для плодоовочевої продукції це означає появу «вологих зон» на плівці та на продукті, що погіршує товарний вигляд і створює умови для розвитку мікрофлори; для технологічного аналізу принциповими є закономірності конденсації в полімерній плівковій тарі та еволюції вологообміну в запакованому об'ємі. Показано, що конденсація є наслідком спільної дії масообміну та теплопереносу й може керовано змінюватися через конструкцію пакування та властивості матеріалів. [5,6].

Окремий вимір проблеми — проникнення водяної пари через полімерні матеріали, яке визначає фоновий приплив вологи ззовні та швидкість вирівнювання вологості між зовнішнім і внутрішнім середовищем. Для пакування це означає, що навіть без внутрішніх джерел води тривале зберігання за підвищеної відносної вологості неминуче призводить до зволоження внутрішнього об'єму, якщо матеріал має ненульову паропроникність. Узагальнено підходи до опису проникності, зв'язок між структурою полімеру та транспортом малих молекул, а також практичну роль бар'єрних властивостей для стабільності якості продукту. Внаслідок цього контроль вологи не може зводитися лише до «герметизації»: потрібні або бар'єрні матеріали з низькою паропроникністю, або активні рішення, що компенсують неминучий масоперенос водяної пари. [7].

Для промислових і високочутливих виробів (електроніка, прецизійні компоненти, матеріали з функціональними покриттями) волога є небажаною не лише через естетичні чи мікробіологічні наслідки, а й через ризики деградації функціональності. Систематизовано механізми пошкоджень, асоційовані з рідкою та паровою фазою води, включно з корозійними процесами, змінами електричних характеристик і відмовами, спричиненими вологістю, а також підходи до запобігання вологозумовлених деградацій. У практиці пакування це трансформується у вимогу підтримувати понижену вологість у замкнутому об'ємі та мінімізувати конденсацію під час температурних циклів. [8].

У межах активного пакування базовими термінами для подальшого аналізу є «осушувач», «полімерний композит», «поглинальний (осушувальний) композит» і «активне пакування». Осушувач у контексті пакування — це матеріал або компонент пакувальної системи, призначений для зниження відносної вологості та вмісту водяної пари у внутрішньому об'ємі через сорбцію або хімічне зв'язування води. Полімерний композит розглядається як матеріал, у якому полімерна матриця містить дисперсний наповнювач і поєднує бар'єрні та технологічні властивості полімеру з функціональністю наповнювача. Відповідно, поглинальний (осушувальний) композит — це полімерний композит, у якому наповнювач виконує роль вологопоглинача, а полімер забезпечує

перероблюваність, форму пакувального елемента та контрольований контакт сорбенту з внутрішнім середовищем пакування. [9].

Класичні осушувальні рішення в пакуванні часто реалізуються як окремі вкладиші або саше, однак розвиток активних матеріалів логічно веде до «вбудованої» функції поглинання, коли активний агент інтегрований у матеріал тари або в її шари. Технологічна доцільність такого підходу пов'язана з усуненням додаткового компонента, підвищенням відтворюваності дозування активного агента, зменшенням ризику випадкового вилучення або пошкодження осушувача користувачем та можливістю реалізувати поглинання на великій площі внутрішньої поверхні. Саме тому активно розглядаються композитні «функціональні пакувальні матеріали», в яких властивості сорбенту реалізуються через диспергування в полімері, а також аналізуються фактори, що визначають ємність та швидкість водопоглинання в десикантних композитах. [10].

З позицій матеріалознавства ефективність поглинального композиту визначається не лише природою сорбенту, а й взаємодією «полімер–наповнювач», морфологією, доступністю активних центрів і транспортом водяної пари до частинок. У роботі про чинники швидкості та ємності водопоглинання в десикантних композитах підкреслено роль вмісту осушувача, характеристик дисперсної фази та необхідність урахування дифузійних обмежень у матриці. У суміжному дослідженні показано, що вибір пористого наповнювача та його параметрів є критичним для поєднання поглинальної здатності з придатністю матеріалу до практичного застосування. [11,12].

Практичну реалізацію концепції «вбудованого осушувача» продемонстровано на плівкових матеріалах, де активний наповнювач диспергований у поліетилені. У статті про десикантні плівки на основі низькощільного поліетилену з диспергованим силікагелем комплексно охарактеризовано водопоглинання, проникність для водяної пари та газів і механічні властивості, що відповідає вимогам пакування як до бар'єрності, так і до експлуатаційного ресурсу. Паралельно показано, що поєднання полімерної матриці та цеоліту може бути універсальною платформою керування водосорбційною

поведінкою, де вирішальними є структура пористого матеріалу та композиційна архітектура. [13,14].

Для пакування вологочутливих нехарчових виробів показовими є фармацевтичні матеріали, де потрібний контрольований і прогнозований режим вологості. У роботі щодо застосовності композитів поліпропілен-поліетиленгліколь-молекулярне сито продемонстровано підхід «полімер + осушувач» як елемент тари, що знижує вологість усередині упаковки та переносить функцію осушення з окремого компонента в матеріал пакування. [15].

Додатковим підтвердженням практичної значущості керування вологістю є «вологорегулювальні» пакувальні елементи для запобігання конденсації, зокрема у свіжих грибах. Показано застосування активного шару та концепції підтримання оптимальної відносної вологості всередині пакування; хоча конструкція може відрізнятися від дисперсно-наповнених композитів, вона підтверджує керованість конденсації та доцільність інтеграції вологочувальної функції в елемент пакування. [16].

1.2 Паропроникність полімерних матеріалів

Паропроникність полімерних матеріалів у контексті водяної пари, тобто здатність пропускати молекули H_2O в газовій фазі крізь товщу матеріалу за градієнта активності або парціального тиску, є одним із ключових параметрів, що визначає ефективність полімерів як бар'єрів або як «дихаючих» середовищ у пакуванні, мембранних технологіях, електроніці, будівельних системах та інших сферах. У більшості випадків перенесення малих молекул у щільних непористих плівках описують підходом «розчинення–дифузія», де проникність є результатом розчинності проникної речовини в полімері та швидкості її дифузії в матриці; тому бар'єрні властивості є структурно зумовленими й чутливими до морфології, хімічної природи ланцюгів та умов експлуатації. [17]

Оскільки вода є полярною молекулою, вона може взаємодіяти з полярними фрагментами полімеру та спричиняти набухання або пластифікацію,

тому паропроникність зазвичай сильно залежить від температури та відносної вологості. Зміни структури полімерної фази, зокрема вільного об'єму, щільності пакування ланцюгів і сегментальної рухливості, істотно впливають як на сорбційну, так і на дифузійну складову перенесення, а для коректного порівняння матеріалів необхідно фіксувати стан зразків та умови вимірювань. [18]

Одними з найсильніших морфологічних чинників зниження паропроникності є кристалічність та орієнтація: кристалічні домени переважно непроникні, тому перенесення відбувається через аморфну фазу, а зростання кристалічності та або орієнтації збільшує ефективну довжину дифузійного шляху й зменшує доступний об'єм. Це особливо важливо для напівкристалічних пакувальних поліолефінів і поліестерів, де кристалічність керується режимами охолодження, витяжки та термообробки. [19]

Зниження проникності також досягають введенням дисперсних наповнювачів, які формують тортуюзний дифузійний шлях і геометрично подовжують траєкторію перенесення. Показано, що визначальними є форма частинок, їх орієнтація, об'ємна частка та якість диспергування, а бар'єрний ефект проявляється лише за умов формування мікроструктури без дефектів і «коридорів» швидкого перенесення. [20]

У нанокompозитах бар'єрний ефект часто пояснюють поєднанням тортуюзності та перебудови аморфної фази поблизу поверхні наповнювача, що змінює сегментальну рухливість і вільний об'єм. Узагальнення даних показує, що для прогнозування проникності недостатньо знати лише тип полімеру та вміст наповнювача: необхідно враховувати ступінь ексfolіації або інтеркаляції, міжфазну адгезію та анізотропію структури, що критично для тонких пакувальних плівок. [21]

Методичний аспект є принциповим, оскільки стаціонарні пермеаційні вимірювання та нестаціонарні сорбційні експерименти можуть давати різні оцінки через залежність коефіцієнтів від вологості та неідеальну поведінку системи «вода–полімер». Тому зіставлення результатів потребує узгодження граничних

умов, включно з градієнтом відносної вологості, температурою, товщиною та підготовкою зразка, і розрізнення стаціонарного потоку та кінетики сорбції. [22]

У пакуванні паропроникність визначає не лише надходження вологи ззовні, а й баланс масообміну між продуктом, газовою фазою вільного об'єму та стінкою матеріалу. Для харчових систем це пов'язано з ризиком конденсації та мікробіологічною стабільністю, а для фармацевтичної та електронної продукції — зі зростанням вологості в упаковці та деградацією чутливих компонентів. Коректна інженерна постановка задачі має спиратися на реальні градієнти вологості, температурні коливання та можливу зміну властивостей матеріалу в часі через взаємодію з водяною парою. [23]

Отримання параметрів перенесення, тобто коефіцієнтів дифузії, розчинності та проникності, вимагає коректного експериментального дизайну й математичної обробки. Описані в літературі підходи включають манометричні, хроматографічні, гравіметричні та сорбційні схеми, методи оцінювання стаціонарного потоку й часових залежностей, а також типові джерела похибок, зокрема витоки, крайові ефекти, неоднорідність товщини та релаксаційні явища. Для водяної пари додатково критичними є контроль відносної вологості, запобігання паразитній конденсації та врахування можливого набухання полімеру. [24]

Аналітичним інструментом, що пов'язує вихід на стаціонарний режим із дифузією, є підхід часової затримки та розв'язки нестационарної дифузії. Показано, що перехід через температуру склування змінює сегментальну рухливість і, відповідно, дифузійні параметри, що впливає на форму перехідної кривої та на співвідношення між миттєвими й ефективними коефіцієнтами, які застосовують у прикладних розрахунках. [25]

Для поліетилентерефталату як типового пакувального матеріалу експериментальні дані з сорбції та дифузії водяної пари демонструють, що поведінка води не зводиться до сталої проникності: сорбційна ємність і дифузійна рухливість залежать від температури та вологості, а розділення внесків сорбції й

дифузії є необхідним для коректної інтерпретації та переносу результатів між режимами. [26]

Для високоефективних бар'єрних полімерів, зокрема поліімідів, водяна пара є зручним тестовим агентом для оцінки термодинамічних і енергетичних характеристик перенесення. Дослідження проникнення водяної пари через поліімідні та париленові плівки в діапазоні температур дозволяють визначати активаційні параметри та показують чутливість перенесення до структури матеріалу, що важливо для довготривалої вологостійкості тонких шарів. [27]

Розгляд поліімідів як модельних систем підкреслює, що навіть без макропористості процес задається поєднанням рівноважної сорбції та дифузійної кінетики, а вода може проявляти неідеальність через зміну ефективної дифузійності з вмістом вологи та вплив міжланцюгових взаємодій. Це підтверджує, що для полімерів пакувального класу паропроникність є результатом взаємодії вода–полімер і може залежати від вологості, а не бути сталою. [28]

Для полілактиду ключовим важелем регулювання паропроникності є кристалічність і структура аморфної фази: показано, що зміна кристалічності впливає на проникність узгоджено з тортуозною інтерпретацією, оскільки кристалічні області зменшують доступний об'єм і подовжують дифузійний шлях. Це дає змогу кількісно пов'язувати режими формування плівки з бар'єрними характеристиками. [29]

Полярні полімери, зокрема поліуретани, демонструють виражену залежність ефективних коефіцієнтів проникності, сорбції та дифузії від відносної вологості через водневі зв'язки, набухання та можливе кластерування води. Для поліуретанових плівок у пакувальному контексті показано, що стаціонарні пермеаційні та нестаціонарні сорбційні методи можуть систематично давати різні результати, а узгодження потребує контролю передкондиціювання та явного задання вологості з обох боків зразка. [30]

Сучасні моделі перенесення водяної пари в полімерах усе частіше формулюють рушійну силу як градієнт хімічного потенціалу, що дозволяє враховувати нелінійну термодинаміку змішування, іммобілізацію молекул на

специфічних центрах та інші механізми, які змінюють спостережувану ефективну дифузійність без зміни інтринсичної рухливості. Для практики це означає доцільність моделей, здатних одночасно узгоджувати ізотерми сорбції та кінетику сорбції та десорбції при переході до реальних умов експлуатації. [31]

1.3 Класифікація осушувачів і критерії їх порівняння

Осушувачі (вологопоглиначі) доцільно класифікувати насамперед за домінуючим механізмом зв'язування води:

1. Фізична адсорбція водяної пари на розвиненій поверхні пористого твердого тіла;
2. Абсорбція води в об'ємі рідкого або гелеподібного середовища з утворенням концентрованих розчинів (типово для гігроскопічних солей у рідинній фазі);
3. Хімічне зв'язування води з утворенням нових фаз (гідроксиди, гідрати) або незворотних продуктів взаємодії.

Для коректного порівняння різних класів важливо розрізняти терміни «адсорбція/десорбція» (поверхневі явища), «абсорбція» (об'ємне поглинання) та «хемосорбція» (хімічна взаємодія), оскільки саме механізм визначає форму ізотерм, оборотність процесу та вимоги до регенерації. [32].

Серед твердих осушувачів найпоширенішими є пористі адсорбенти, зокрема силікагель, цеоліти (молекулярні сита), активований оксид алюмінію, пористі глини та інші мінеральні сорбенти. Їх відмінність визначається структурою порового простору та енергетикою взаємодії з водою, що задає робочий діапазон відносної вологості, швидкість масопереносу й тепловий ефект адсорбції; тому «універсального» твердого осушувача не існує, а вибір здійснюють під конкретні умови вологості, температури, швидкості потоку та регенерації. [33].

Рідинні осушувачі зазвичай базуються на водних розчинах гігроскопічних солей або на органічних гігроскопічних рідинах, де поглинання реалізується як абсорбція зі зниженням парціального тиску води над розчином та

виділенням теплоти. Для цього класу критичними є корозійність, ризик переносу дрібних крапель у потік, стабільність концентрації, витрати на заміну або підживлення, а також вимоги до герметичності й матеріалів конструкції. [34].

Окремо виділяють реакційні осушувачі, у яких волога зв'язується з утворенням гідроксидів або гідратів, наприклад у системі CaO та Ca(OH)_2 . На відміну від фізичної адсорбції, ємність тут у першому наближенні задається стехіометрією, але швидкість і повнота перетворення визначаються кінетикою, дифузійними обмеженнями, тепловідведенням і ростом продуктового шару, що наближає критерії їх оцінки до твердотільних реагентів. [35].

Критерії порівняння осушувачів доцільно поділяти на матеріальні та системні. До матеріальних належать рівноважна ємність як функція вологості й температури, швидкість поглинання, оборотність і гістерезис сорбції та десорбції, енерговитрати й гранична температура регенерації, циклічна стійкість, механічна міцність і пилоутворення та чутливість до домішок. До системних належать робоча ємність у заданому режимі, питома здатність вилучення вологи, теплові ефекти та для потокових систем перепад тиску й масообмінні характеристики шару. [36]

Для пористих адсорбентів та солевмісних композитів практично важливими є ефективність у зоні низької відносної вологості та можливість регенерації за нижчих температур. Тому значну увагу приділяють системам, де гігроскопічну сіль іммобілізують у пористій матриці, поєднуючи високу спорідненість солі до води з керованою формою та меншими проблемами десорбції й злежування; критерії оцінки таких систем мають включати не лише сумарну ємність, а й структурну стабільність у циклах та збереження доступності пор. [37]

У контексті полімерних композитів з осушувачем класифікацію доцільно будувати за роллю полімерної фази: інертна матриця-носій для дисперсного сорбенту, активний гідрофільний компонент, або гібридна система, де полімер одночасно задає форму, технологічність і доступ водяної пари до сорбенту. Для таких матеріалів домінують системні критерії, зокрема сумісність з переробкою з розплавом, стабільність властивостей після екструзії або лиття під тиском, контроль

дисперсності, запобігання локальним дефектам та вплив наповнювача на механіку й бар'єрність оболонки. [38]

Реакційні осушувачі в полімерній матриці, зокрема на основі СаО, приваблює високою рушійною силою зв'язування води, але потребують окремого порівняльного підходу з урахуванням структурних змін частинок під час гідратації, тепловиділення та його впливу на полімер, а також ризиків деградації при переробці й експлуатації. Тому доцільно додавати критерії технологічної сумісності, зокрема температурне вікно переробки, індукційний період реакції з вологою, стабільність при зберіганні та повторюваність кінетики при циклюванні вологості. [39]

Для композитів із пористими наповнювачами принципово відрізнити внутрішню сорбційну здатність наповнювача від доступної сорбції у виробі, яку обмежують дифузія через полімер та блокування пор полімером. Тому оцінювання має включати не лише ємність на одиницю маси сорбенту у виробі, а й характерний час досягнення заданого ступеня насичення, оскільки зі зростанням вмісту наповнювача кінетика може як погіршуватися через агломерацію й змочування, так і покращуватися через формування більш відкритих шляхів перенесення вологи. [40]

Якщо полімерна складова має гідрофільні фрагменти або вводять гідрофільні добавки, з'являється чинник сорбційно-деформаційної поведінки, тобто набухання, що впливає на механіку, бар'єрність і відтворюваність вимірювань. Для коректного порівняння необхідно фіксувати кондиціонування та методику, оскільки гістерезис і повільні релаксації можуть істотно змінювати видиму ємність. [41]

У прикладних задачах класифікація осушувачів пов'язана з архітектурою рішення: окремий осушувач, комбіновані вкладки або вбудований осушувач у полімерному матеріалі. Саме вбудовані полімерні композити потрібно порівнювати не лише за сорбційними параметрами, а й за інтегральними показниками виробу, зокрема сумісністю з контактами, ризиками міграції та

пилоутворення, стабільністю вологості в герметичному об'ємі, технологічністю та відтворюваністю у серійному виробництві. [42]

1.4 Теорія сорбції водяної пари

Сорбція водяної пари пористими твердими тілами є базовим явищем для роботи осушувачів, адсорбційного осушення газів і керування вологістю в багатьох технологіях. У термінології зазвичай розрізняють адсорбцію як накопичення на поверхні, абсорбцію як поглинання в об'єм та узагальнювальну «сорбцію», що охоплює обидва механізми й є зручною для реальних пористих матеріалів, де внески залежать від хімії поверхні та мікроструктури. Для пористих сорбентів ключовими є рівноважна кількість адсорбату за сталої температури й відносного тиску та енергетика взаємодії, що проявляється у формі ізотерми й теплоті сорбції; узгоджений підхід до опису та інтерпретації ізотерм систематизовано у фундаментальних монографіях і підручниках. [43, 44]

Ізотерма сорбції водяної пари описує залежність рівноважного вмісту води в сорбенті від відносного тиску пари, який зазвичай подають як відношення парціального тиску до тиску насиченої пари за тієї ж температури. Для води цей параметр безпосередньо пов'язаний із відносною вологістю та активністю води в рівновазі, якщо розглядати контакт із конденсованою фазою. Рекомендації щодо коректного подання та порівняння сорбційних даних, включно з визначенням питомої поверхні й пористості за газоадсорбційними вимірюваннями, узагальнено в технічному документі IUPAC у Pure and Applied Chemistry. [45]

Практичний кількісний зв'язок між формою ізотерми та площею поверхні став можливим після введення моделі багаточислової адсорбції BET, яка дозволяє на ділянці низьких відносних тисків оцінити місткість мономолекулярного шару й, відповідно, питому поверхню. Для водяної пари BET застосовують обережно через полярність, водневі зв'язки та схильність до кластеризації, однак як референт для інтерпретації початкової ділянки ізотерми він залишається корисним, особливо разом з іншими моделями. [46]

Для мезопористих матеріалів водні ізотерми часто демонструють різку зміну заповнення пор із ростом відносного тиску, що пов'язують із капілярною конденсацією. Її термодинамічне підґрунтя описується рівнянням Кельвіна, яке пов'язує рівноважний тиск пари з кривизною меніска та лежить в основі перетворення ділянок ізотерми в оцінки характерних радіусів пор; для води інтерпретацію ускладнюють специфічні взаємодії з гідрофільними групами та можлива перебудова адсорбованих шарів. [47]

Капілярна конденсація в порах зазвичай супроводжується гістерезисом між гілками адсорбції та десорбції, який для води часто виражений сильніше, ніж для неполярних газів. Класичні уявлення пов'язують гістерезис із метастабільністю конденсованої фази в порах різної геометрії та бар'єрами нуклеації; у статті Когана обговорено зв'язок гістерезису з капілярною конденсацією та умовами рівноваги на увігнутих поверхнях. Для води ефекти підсилюються структурованістю водневих зв'язків, що впливає на стабільність плівок і умови заповнення та спорожнення пор. [48]

Найпоширенішим класичним методом оцінки розподілу пор за розмірами з ізотерм є підхід ВЈН, який поєднує рівняння Кельвіна з товщиною адсорбованої плівки. Хоча ВЈН розроблено для азотних ізотерм, його логіку застосовують і до водяних ізотерм за умови коректного вибору «товщинної» функції для конкретної поверхні; для гідрофільних силікатів це критично, оскільки вода може формувати тонші та більш структуровані шари. [49]

За домінування мікропористості інтерпретація через капілярну конденсацію стає некоректною, і ключовим є опис заповнення мікропор як процесу об'ємного заповнення адсорбційним потенціалом. Рівняння Дубініна та Радушкевича описує ізотерму через характеристичну криву та параметри, що інтерпретуються як об'єм мікропор і характеристична енергія адсорбції; для води застосування потребує врахування кооперативних ефектів і чутливості до полярних поверхневих груп. [50]

Узагальненням мікропорового підходу є рівняння Дубініна та Астахова, яке гнучкіше враховує неоднорідність енергетичних станів і ширший спектр форм

ізотерм. Для водяної пари це важливо, оскільки енергетична неоднорідність часто визначається не лише геометрією пор, а й хімією поверхні, зокрема вмістом кисневмісних груп у вуглецевих матеріалах або густиною силанольних груп у силікатах; тому параметри цього рівняння використовують як узагальнені дескриптори взаємодії вода–поверхня в мікропористому середовищі. [51]

Для оксидних і силікатних сорбентів, зокрема силікагелів та мезопористих силікатів, визначальною є будова та густина гідроксильованих центрів, які формують первинні місця зв'язування води та задають початкову ділянку ізотерми. У роботі Журавльова узагальнено модель поверхні аморфного кремнезему та типи силанольних груп, що пояснює перехід від специфічного зв'язування до росту плівок і подальшого заповнення пор при високих відносних тисках; отже однакова геометрична пористість може давати різні водні ізотерми залежно від стану поверхні та умов попереднього сушіння. [52]

Для активованих вуглеців водні ізотерми особливо чутливі до вмісту поверхневих кисневмісних груп і поєднання мікро- та мезопористості. Показано, що окиснені активовані вуглеці можуть мати змішаний характер ізотерм, який інтерпретують як суму внесків різних типів у рамках рівняння Дубініна та Астахова, а також виявляють зв'язок параметрів адсорбції з ентальпіями занурення у воду. Це важливо для осушення, оскільки навіть за однакової питомої поверхні водопоглинання за заданої відносної вологості може різко змінюватися через зміну хімії поверхні. [53]

Поглиблене моделювання адсорбції води на активованих вуглецях з урахуванням мікропористості та енергетичної неоднорідності виконано у серії робіт Сласлі, Джорга та Сітона, де водні ізотерми зіставляють із параметрами пористості та кисневмісним функціональним складом поверхні. Ключовий практичний висновок полягає в тому, що водяна ізотерма не є прямим аналогом азотної і не може коректно інтерпретуватися лише через питому поверхню: потрібно розрізняти внески мікропор, мезопор і гідрофільних центрів, які запускають кооперативне заповнення при зростанні вологості. Це пояснює, чому для одних вуглецевих матеріалів адсорбція води різко зростає переважно за

високих відносних тисків, тоді як для інших суттєве поглинання спостерігається вже за помірних вологостей. [54, 55]

Окремий клас експериментальних підходів пов'язаний із поєднанням сорбції з калориметрією, що дає не тільки рівноважну місткість, а й ентальпійний профіль гідратації. У статті Кочербітова та Альфредсона показано застосування водяної сорбційної калориметрії для оцінки пористості мезопористих силік типу SBA-15 та MCM-41 і зв'язок ділянок ізотерми із заповненням різних типів пор. Для осушувачів це додає «енергетичний» критерій: за близької місткості сорбенти можуть мати різну теплоту сорбції, що впливає на кінетику, регенерацію та стабільність у циклах зволоження й висушування. [56]

Серед теоретичних методів інтерпретації ізотерм суттєвий розвиток отримали підходи на основі теорії функціонала густини, які дозволяють відновлювати розподіл пор за розмірами з урахуванням геометрії пор, взаємодій адсорбат–стінка та явищ капілярної конденсації й гістерезису. Равікович і Неймарк на прикладі модельних пор показали, що DFT-інструменти можуть забезпечувати фізично обґрунтованіший аналіз, ніж класичні наближення типу ВДН, особливо для нанопор, де континуальні припущення стають граничними. У прикладному сенсі це означає, що для наноструктурованих сорбентів і матеріалів з розвиненою мікропористістю інтерпретація водяних ізотерм має спиратися на моделі, здатні відтворювати сорбцію в умовах сильного просторового обмеження та неоднорідної хімії поверхні. [57]

Огляд DFT-методів для характеристики пористих матеріалів, включно з NLDFТ та QSDFT, наведено Ландерсом, Гором та Неймарком, які окреслюють можливості й межі підходів для силікатів, вуглеців, цеолітів та інших нанопористих тіл. Для водяної пари практична цінність полягає в тому, що форма водних ізотерм часто є складною через конкуренцію адсорбції на центрах і конденсації у порах, тому «пряме» прочитання кривої може бути неоднозначним без моделі, що розділяє внески механізмів. Звідси випливає тенденція поєднувати аналіз водяних ізотерм із незалежними структурними даними та моделями, що відтворюють заповнення пор різної геометрії. [58]

Гістерезис, метастабільність і механізми заповнення та спорожнення пор є центральними для інтерпретації водяних ізотерм, оскільки реальні сорбенти часто мають порові мережі зі звуженнями, «пляшкоподібними» порами та зв'язаними порами. Монсон запропонував узагальнюючий погляд на гістерезис у мезопористих матеріалах на основі молекулярних моделей та класичної DFT, показуючи, що гістерезис може бути інформативною ознакою морфології пор і кінетичних бар'єрів фазових переходів. Для води додатково важливо, що змочування й структура водневих зв'язків можуть відрізнятися між гілками адсорбції та десорбції, тому гістерезис може відбивати не лише геометрію, а й еволюцію стану поверхні в циклах. [59]

Для коректного порівняння сорбентів за водними ізотермами потрібно враховувати межі «універсальних» класифікацій і роль мікропор та мезопор у формуванні кривої. Шнайдер і співавтори наголосили, що для матеріалів зі змішаною мікро- та мезопористістю традиційні інтерпретації потребують перегляду, оскільки одна й та сама форма ізотерми може відповідати різним поєднанням структурних елементів. Для води це критично, бо вона підкреслює гідрофільні ділянки та може демонструвати кооперативні переходи, подібні до фазових, але залежні від хімії поверхні та зв'язаності пор. [60]

Високу інженерну цінність для осушення мають ізотерми на цеолітах, де вода адсорбується сильно в широкому діапазоні відносних тисків, забезпечуючи значну робочу місткість у циклах. Горбах, Шегмайер та Ейгенбергер навели вимірювання рівноваги й кінетики адсорбції водяної пари на цеоліті 4A та показали, як параметри ізотерми інтегруються в модель процесу осушення і впливають на прогноз продуктивності в реальних умовах. [61]

Для цеолітів 13X детально досліджено рівноважні ізотерми та кінетику у широких діапазонах температур і парціальних тисків, що важливо для сорбційних тепломасообмінних застосувань. Метте та співавтори показали, що точне знання ізотерм необхідне для розрахунку теплових і масообмінних ефектів, а форма ізотерми та її температурна залежність є не менш важливими за максимальну

місткість, оскільки визначають робочий інтервал вологостей, тепловиділення та умови регенерації. [62]

Сучасні високоточні вимірювання ізотерм води на цеолітах часто виконують гравіметрично з контролем парціального тиску в широкому діапазоні, що забезпечує параметризацію моделей для інженерних розрахунків. Сон та співавтори навели рівноважні ізотерми водяної пари на цеоліті 13X у кількох температурах і обговорили їх апроксимацію різними моделями, що безпосередньо релевантно для побудови порівняльних критеріїв пористих осушувачів і зв'язку теорії ізотерм з робочою місткістю та температурною чутливістю сорбції. [63]

1.5 Силікагель як референтний осушувач: властивості, сорбція, регенерація, межі застосування

Силікагель є пористою формою аморфного діоксиду кремнію, яку отримують із водних силікатних систем шляхом гелеутворення та висушування; унаслідок цього формується розвинена порова мережа і велика питома поверхня, що забезпечує фізичну адсорбцію водяної пари з газового середовища. Як референтний осушувач його широко використовують для порівняння інших сорбентів завдяки доступності, відтворюваності властивостей і усталеним підходам до опису рівноваги та кінетики сорбції. [64]

Поверхня силікагелю містить гідроксильні групи, які задають гідрофільність і формують енергетично неоднорідні центри взаємодії з водою. У межах фізичної сорбції водяна пара спочатку зв'язується з найбільш енергетично вигідними ділянками, а зі зростанням відносної вологості відбувається багат шарова адсорбція та заповнення пор конденсованою фазою відповідно до термодинамічних умов. [65]

Сорбцію водяної пари силікагелем зазвичай описують ізотермами «вміст вологи в сорбенті – відносна вологість» за сталої температури. Експериментальні дані демонструють перехід від низького заповнення до різкого зростання сорбованої кількості у середньому діапазоні відносної вологості, що пов'язують із

капілярною конденсацією в мезопорах та кооперативними ефектами взаємодії води з поверхнею; такий формат подання застосовують для калібрування і зіставлення матеріалів. [66]

Для інженерних розрахунків потрібні відтворювані рівноважні дані для різних комерційних силікагелів, оскільки сорбційна ємність і форма ізотерми залежать від розподілу пор, питомої поверхні, ступеня гідроксилування та щільності. Порівняльні роботи показують істотні відмінності між марками за величиною поглинання за однакових умов, що безпосередньо впливає на точність прогнозування роботи осушувальних систем. [67]

Стандартизовані або добре задокументовані набори ізотерм для референтних матеріалів важливі для валідації методик вимірювання та параметризації моделей. Для силікагелю такі дані використовують як у задачах осушення повітря, так і в порівняльних базах разом із цеолітами, що допомагає розділяти внесок хімії поверхні та геометрії пористої структури. [68]

У технологіях осушення та адсорбційного охолодження систему «силікагель та вода» описують аналітичними кореляціями ізотерм, придатними для широких діапазонів температур і відносної вологості; застосовують інженерні рівняння з емпіричними коефіцієнтами, що забезпечують прийнятну точність у робочих режимах. [69]

Експериментальні характеристики адсорбції на силікагелі є основою тепломасообмінних розрахунків, оскільки теплота сорбції та залежність рівноважного вмісту води від стану газової фази визначають потенціал осушення й енерговитрати на регенерацію. Узгодження рівноважних даних із моделями є необхідним кроком для переходу від лабораторних вимірювань до проектування апаратів. [70]

Водночас у літературі існує проблема порівнюваності ізотерм, оскільки відмінності методик, щільності зразків і підходів до параметризації можуть давати суттєві розбіжності у вхідних даних для моделей. Саме тому цінними є роботи, що спеціально аналізують ізотерми силікагелів і пропонують способи отримання взаємоузгоджених описів за різних умов. [71]

Теплова сторона процесу є критичною: сорбція води на силікагелі супроводжується виділенням теплоти, яка змінює локальну температуру шару та рушійну силу масоперенесення. Калориметричні й теплотехнічні дослідження показують необхідність урахування теплових ефектів для коректного прогнозу продуктивності систем осушення та адсорбційного охолодження, особливо в перехідних режимах. [72]

Силікагель залишається зручним базовим матеріалом для одночасного порівняння різних сорбентів і порових геометрій, оскільки для нього накопичено значні масиви даних та методичні підходи до опису ізотерм. Порівняльні роботи демонструють, як змінюються сорбційна ємність і форма ізотерми залежно від матеріалу та умов. [73]

Регенерація силікагелю полягає у десорбції води шляхом нагрівання та продування; енергетична ефективність визначається поєднанням рівноважної залежності «вміст води – температура – вологість», кінетики десорбції та ефективності теплопередачі. Експериментальні дослідження показують суттєвий вплив режимів нагрівання та відведення пари на швидкість вивільнення вологи і, відповідно, на вимоги до температури та тривалості регенерації. [74]

Для системного порівняння осушувачів важливі методики оцінки продуктивності апаратів, зокрема десикантних коліс та інших контактних пристроїв, де силікагель використовують як шар на носіях або у структурованих матрицях. Технічні звіти демонструють підходи до вимірювання інтегральних показників осушення та енерговитрат і до інтерпретації впливу температури регенераційного потоку. [75]

Межі застосування силікагелю зумовлені тим, що це фізичний адсорбент: за низької відносної вологості його робоча ємність обмежена порівняно з більш гідрофільними мікропористими матеріалами, тоді як за середніх і підвищених вологостей ємність зростає, але може лімітуватися тепловими ефектами та масообмінними опорами у виробках. Практично значущими є також вибір маси осушувача та конструкція проникної оболонки для підтримання заданої вологості. [76]

Для інтенсифікації сорбції й підвищення питомої потужності силікагель комбінують із теплопровідними або структуроутворювальними добавками, впливаючи на теплоперенесення та режим циклу сорбція–десорбція; показано, що модифікація може змінювати кінетику й форму робочого циклу. [77]

Окремий напрямок — композитні сорбенти, де силікагель є пористою матрицею, а гігроскопічні солі підвищують ємність поглинання. Такі системи можуть давати значно вищу сорбційну ємність, але потребують контролю стабільності через ризик переходу солі у рідку фазу, міграції та втрати довговічності; ранні роботи показали принципову можливість композитів силікагель–кальцій хлорид і їх придатність для циклічної роботи. [78]

Проблема стабільності солевмісних композитів стимулювала підходи до імпрегнування та мікрокапсуляції, спрямовані на зменшення агломерації та втрат солі під час циклів. Показано, що поєднання пористої матриці силікагелю з полімерною оболонкою може підвищувати циклічну стабільність і зменшувати деградацію сорбційних властивостей при регенерації за помірних температур. [79]

Ще одна реалізація композитного підходу — нанесення активного шару на теплообмінні поверхні, де силікагель є носієм для гігроскопічних солей, а тонкий шар зменшує дифузійний опір і покращує тепловідвід. Показано, що склад солі та спосіб формування шару помітно впливають на величину поглинання й робочий діапазон відносних вологостей у системах на основі хлориду літію, а також сумішей літій хлориду та літій броміду із силікагелем. [80]

Подібні десикантні покриття на металевих підкладках розглядають для енергоефективних систем осушення, де критичними є поглинальна здатність, стійкість до деліквесценції та багаторазова регенерація без втрати адгезії. Показано типові компроміси між зростанням ємності та зменшенням питомої поверхні й пористості матриці при збільшенні вмісту солі. [81]

Для порівняння композитів силікагель–сіль вирішальним є баланс між ємністю та стабільністю, зокрема щодо ризику утворення рідкої фази за високої вологості. Дослідження сумішей солей у мезопористій матриці силікагелю

показують, що підбір співвідношення компонентів дозволяє оптимізувати компроміс між ємністю та стійкістю проти деліквесценції у тривалих циклах. [82]

Узагальнюючи, силікагель доцільно розглядати як референтний фізичний адсорбент із добре описуваними ізотермами та відпрацьованими режимами регенерації, а також як пористу матрицю для композитів із гігроскопічними солями та функціональними оболонками. Дослідження інкапсульованих і структурно спроектованих композитів підтверджують, що перехід від чистого силікагелю до композитів розширює робочий діапазон і підвищує ємність, але підсилює вимоги до методик порівняння та контролю деградації. [83]

1.6 СаО як реактивний осушувач

Кальцій оксид є типовим прикладом реактивного осушувача, оскільки вилучає воду не лише фізичним утриманням, а хімічним зв'язуванням у складі кальцій гідроксиду за реакцією гідратації $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$. Стехіометрія одразу задає верхню межу ємності: за молярних мас 56,08 грама на моль для СаО та 18,02 грама на моль для води на 1 моль СаО припадає 1 моль H_2O , тобто максимальна масова прибавка становить 18,02 поділити на 56,08, що дорівнює 0,321 грама води на 1 грам СаО, або 32,1 відсотка від маси реагенту за повного перетворення. Ця межа фундаментальна і не залежить від дисперсності чи форми, але реальна ємність може знижуватися через пасивацію поверхні та дифузійні обмеження у продуктовому шарі. [84–86]

Термодинамічний рушій гідратації відрізняє СаО від фізичних адсорбентів у задачах глибокого осушення. Стандартну теплоту реакції з рідкою водою при 298,15 кельвіна можна оцінити за стандартними ентальпіями утворення: для СаО мінус 635,09 кілоджоулів на моль, для Ca(OH)_2 мінус 986,09 кілоджоулів на моль, для води мінус 285,83 кілоджоулів на моль. Розрахунок дає $\Delta H = (-986,09) - [(-635,09) + (-285,83)] = -65,17$ кілоджоулів на моль, тобто гідратація є екзотермічною приблизно на 65 кілоджоулів на моль СаО, що пояснює нагрівання під час гасіння вапна та пов'язані технологічні ризики. [84–86]

За режимів, коли вода присутня переважно як пара, важливими стають рівновага та зворотна дегідратація $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з утворенням CaO та водяної пари. У класичній роботі з термічної дисоціації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ наведено дві «якорні» величини: рівноважний тиск водяної пари 760 міліметрів ртутного стовпчика досягається приблизно при 512 градусах Цельсія, а середня теплота реакції в інтервалі 300–510 градусів Цельсія становить 24,9 кілокалорії на моль, тобто близько 104 кілоджоулів на моль, що узгоджується з більшими енерговитратами для пари порівняно з рідкою водою. [87]

Рівновага системи CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та водяна пара визначає, за яких температур і парціальних тисків вода зв'язується, а за яких можливе відновлення CaO . Загальна тенденція така: підвищення температури та зниження парціального тиску водяної пари зміщують рівновагу в бік CaO , тоді як за достатньої вологості і помірних температур стабілізується $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Показовою контрольною точкою є співвідношення, за якого рівновага відповідає приблизно 24 мілібарам при 362 градусах Цельсія; це демонструє, що навіть відносно невеликий тиск пари помітно знижує температуру інтенсивної дегідратації. [88]

Кінетика гідратації визначає, чи реалізується стехіометрична ємність за наявного часу контакту з вологою. У термогравіметричному дослідженні гідратації порошку CaO водяною парою наведено робочі діапазони: температура 70–420 градусів Цельсія і парціальний тиск водяної пари 5–160 гектопаскалів. Такий інтервал показує релевантність реакції як для низькотемпературного вилучення вологи, так і для високотемпературної регенерації, але в багатьох режимах швидкість лімітується транспортом води крізь шар $\text{Ca}(\text{OH})_2$, який екранує активну поверхню. [89]

Для порівняння режимів і масштабування корисні числові кінетичні параметри. Для циклу CaO та $\text{Ca}(\text{OH})_2$, який широко вивчають у термохімічному акумулюванні, наведено енергії активації близько 59,4 кілоджоулів на моль для гідратації та близько 60,8 кілоджоулів на моль для дегідратації, що вказує на істотну температурну чутливість швидкості у робочих інтервалах осушення та регенерації. [90]

Фундаментальним обмеженням є деградація реакційної здатності при циклюванні, яка проявляється як зниження швидкості або неповне досягнення стехіометричної межі за фіксований час. В експериментах із багатоцикловою роботою системи CaO та Ca(OH)₂ у високотемпературних умовах показано появу ефектів зміни структури частинок, зокрема ущільнення та втрати доступної поверхні, що означає необхідність контролю морфології та умов тепло- і масопереносу для стабільної роботи. [91]

Переваги CaO як осушувача пов'язані з поєднанням високої стехіометричної ємності та потенційно глибокого осушення, коли вода переводиться у хімічно зв'язаний стан і знижується її активність у системі. Тому пара CaO та Ca(OH)₂ часто розглядається в оглядових роботах як перспективна для термохімічного зберігання енергії, а узагальнення з цього напряму корисні і для задач осушення, оскільки окреслюють межі робочих температур і тисків пари та типові проблеми циклічної стабільності. [92–93]

Ризики CaO безпосередньо впливають з екзотермічності та високої хімічної активності: контакт з рідкою водою може спричинити інтенсивне тепловиділення, а лужний характер речовини та продуктів її взаємодії з вологою підвищує небезпеку хімічних уражень. У зведенні небезпечних властивостей для CaO наведено, зокрема, IDLH від NIOSH 250 міліграмів на кубічний метр і типову межу впливу пилу 5 міліграмів на кубічний метр як восьмигодинну середньозважену концентрацію, що робить безпеку та технологію поводження обов'язковим елементом інженерного застосування. [94]

До меж застосування також належать конкурентні реакції та старіння в газовому середовищі: наявність діоксиду вуглецю в повітрі може переводити CaO або Ca(OH)₂ у карбонат кальцію, що знижує реакційну здатність у контексті вилучення водяної пари. Практично це означає потребу мінімізувати контакт із CO₂, герметизувати матеріал до використання та враховувати, що тривале зберігання на повітрі є термодинамічно несприятливим для збереження активності. [92–94]

1.7 Полімерні поглинальні композити

Полімерні поглинальні композити для контролю вологи зазвичай розглядають як матеріали, де полімерна фаза виконує конструкційну та бар'єрну функції, а поглинальна фаза акумулює вологу хімічно або фізично. Для пакування це принципово, бо водяна пара спершу має пройти крізь полімер, тому транспорт у матриці часто стає «пляшковим горлом» навіть за високої ємності сорбенту. На практиці ключовими є не тільки кількість сорбенту, а й його архітектурне розміщення та кінетика підведення водяної пари. [95] [96].

З погляду архітектури зазвичай розрізняють композити з розподілом поглинача в об'ємі полімеру та рішення, де поглинач винесений у функціональний шар, локальне покриття або окремий елемент, що працює разом із полімерною оболонкою. У профільних оглядах активного пакування як регулятори вологи згадуються і сорбенти, і реактивні поглиначі, але ключова інженерна відмінність полягає в геометрії контакту з парою та довжині дифузійного шляху через полімер. [95].

Для коректного проектування потрібні вимірювання швидкості надходження водяної пари в композит. Один із формалізованих підходів до визначення швидкості проходження водяної пари крізь полімерні плівки та листи описано в ISO 15106-3, де застосовується кулонометричний сенсорний метод. Такі вимірювання лежать в основі порівняння архітектур «об'ємне наповнення» та «функціональний шар», оскільки дають кількісну відповідь, як швидко волога досягає поглинача в реальних умовах бар'єрної оболонки. [97].

Фізичне обмеження об'ємно наповнених композитів полягає в тому, що швидкість вилучення вологи часто визначається проникністю полімеру та тортуозністю шляху. У спеціалізованому огляді бар'єрних властивостей полімерних нанокompозитів показано, що оптимальні геометрія та орієнтація пластинчастих частинок можуть знизити проникність приблизно на порядок і більше порівняно з матрицею, але та сама тортуозність здатна уповільнювати

підведення вологи до поглинальної фази, якщо потрібна висока швидкість роботи. [98].

Прикладом винесення поглинача в функціональну архітектуру є полімерно-сольові мембрани та покриття, де гігроскопічна сіль закріплена в полімерному носії. У відкритій роботі Wiley описано композитний підхід, за якого при відносній вологості 70 відсотків досягали водопоглинання 5,6 грама води на грам адсорбенту; наведено також параметри шару: товщина близько 70 мікрометрів і маса покриття близько 90 грамів на квадратний метр. Це ілюструє, що високу ємність можна отримувати через архітектуру шару та доступність активних центрів, а не лише збільшенням кількості сорбенту. [99].

Подібну логіку демонструють матеріали Energy Proceedings для композитів на основі полівінілового спирту та літій хлориду як модельної системи полімер і гігроскопічна сіль у вигляді покриття. Така архітектура розділяє функції: підкладка забезпечує тепломасообмін і механічність, а тонкий активний шар відповідає за сорбцію та регенерацію; для пакування це є корисною аналогією, бо винесення активної фази в тонкий шар зазвичай зменшує дифузійний опір «крізь полімер» порівняно з наповненням усієї товщини стінки. [100].

Регуляторні та безпекові обмеження додатково впливають на вибір архітектури. Для матеріалів, що контактують з харчовими продуктами, Регламент ЄС 10/2011 містить вимоги до міграції та перелік дозволених речовин із числовими обмеженнями, тому в об'ємних композитах зростає ризик міграції низькомолекулярних компонентів або домішок сорбенту, тоді як у винесених рішеннях простіше закласти бар'єрний проміжний шар і мінімізувати контакт активної фази з продуктом. [96].

На рівні фундаментальної фізики ключовою характеристикою поглинального композиту є масоперенесення водяної пари до активної фази, яке визначають проникність полімеру, тортуюзність та геометрія розміщення поглинача. У практичній інженерії зазвичай конкурують два підходи: розподіляти поглинач в об'ємі, спрощуючи компаундування, або виносити його у

функціональний шар чи елемент, скорочуючи дифузійний шлях і підвищуючи керованість контакту. [95] [97] [98].

Під час вторинної переробки полімерів волога є однією з причин нестабільності процесу та дефектів, таких як пористість, бульбашки, сріблення, «плівкове» кипіння на екструдерній головці та коливання в'язкості розплаву. Хоча на лініях застосовують сушіння, вакуумну дегазацію та підбір режимів, для «брудної» або змінної сировини цього часто недостатньо, тому застосовують введення в розплав поглинального наповнювача в полімерному носії, який забирає воду в зоні плавлення та змішування і зменшує ризик газоутворення та нестабільної дегазації. [101] [102]

Комерційно такі рішення реалізують як desiccant masterbatch або moisture absorber masterbatch. За описами виробників та технічних каталогів їх використовують у переробці вторинних поліолефінів та сумішей для зниження проявів вологи без тривалого сушіння та для зменшення браку через бульбашки й нестабільне формування плівки та листа; ці добавки позиціонують як інструмент для проблемних партій і потоків із непередбачуваною вологістю. [103] [102]

Оксид кальцію відрізняється від фізичних адсорбентів тим, що зв'язує воду хімічно з утворенням $\text{Ca}(\text{OH})_2$, тому в композитах він працює як реактивний осушувач: вода переводиться в нову тверду фазу, що зменшує парціальний тиск водяної пари у мікрооб'ємах розплаву та полегшує дегазацію. Водночас реакція екзотермічна та небезпечна за контакту з водою, що підкреслюють паспорти безпеки CaO . [104] [112]

У промислових кальцієвих осушувальних мастербатчах CaO часто заявляють як основний активний компонент у межах 75–85 відсотків маси, а типові рекомендації дозування становлять близько 2–5 відсотків у перероблюваному полімері. Додатково наводять показник water absorption не менше 20 відсотків як швидкий індикатор поглинальної здатності добавки. [105] [106] [107]

У відкритих торгових реєстрах склад таких продуктів фіксують як архітектуру «активна фаза плюс полімерний носій плюс технологічні добавки». Як приклад, для desiccant masterbatch описують поєднання CaO з LLDPE та з PE wax,

де носій забезпечує введення в гранулят, а віск і сумісні добавки покращують змочування частинок CaO розплавом і зменшують ризик агломерації. [108] [105]

Причина, чому CaO здатен працювати саме в екструдері, пов'язана з його термічною стабільністю за температур переробки: у довідкових промислових картках і паспортах безпеки наводять температуру плавлення порядку 2572 °C, тобто CaO зберігається як тверда дисперсна фаза в режимах екструзії поліолефінів та багатьох технічних термопластів. Відтак інженерна задача зводиться до диспергування, кінетики гідратації та контролю побічних ефектів наповнення. [109] [112] [113]

На практиці CaO-композит вводять у зоні, де ще є інтенсивне змішування та достатній час контакту, але вже формується стабільний розплав: через основний дозатор або бічний живильник до зони плавлення, щоб активна фаза встигла прореагувати з водою до виходу з головки. Для ліній з вакуумною дегазацією це може знижувати навантаження на вакуумний вузол і зменшувати «спалахи» піни. [110] [101] [103]

Патентна література щодо полімерів з вбудованими осушувачами підтверджує використання CaO як однієї з можливих chemical desiccant фаз у полімерній матриці та як компонента багатошарових конструкцій. Хоча багато документів орієнтовано на пакування, сам принцип диспергованого твердого десиканта в полімері напряму переносний на вторинну переробку, де воду потрібно нейтралізувати ще в розплаві. [111] [112] [113]

Вторинна переробка висуває до CaO-композитів жорсткі вимоги: вода може бути поверхневою, капілярною або «схованою» в забрудненнях, тому потрібна висока швидкість взаємодії за короткий час перебування в екструдері. Додатково критична стабільність реології: введення 2–5 відсотків мастербатчу додає тверду фазу та носій, змінює в'язкість і може впливати на механічні властивості та зовнішній вигляд, особливо у плівці й тонкостінних виробках. [114] [108] [105]

Ключове технологічне обмеження CaO полягає в тому, що він витрачається з утворенням Ca(OH)₂ і може карбонізуватися до CaCO₃ при контакті

з CO₂. Тому реальна ємність і швидкість здатні знижуватися через пасивацію поверхні, наявність CO₂ у газовій фазі екструдера та «старіння» добавки при зберіганні у вологих умовах; у промислових рішеннях це компенсують герметичним пакуванням і короткими ланцюгами зберігання. [115] [112] [103]

Окремий блок обмежень пов'язаний із безпекою та корозійними ризиками. Паспорти безпеки CaO підкреслюють небезпечність контакту з водою та їдкість продуктів взаємодії, що критично для вторинної переробки, де можливі «вологі пробки» або локальні зони конденсату. Це вимагає дисципліни поводження з добавкою, контролю пилу та оцінки сумісності з металами і вузлами обладнання, де можуть накопичуватися продукти реакції та змінюватися тертя й знос. [116] [112] [113]

Практична мотивація для вторинної переробки полягає у спробі перенести частину функції сушіння з окремого енергомісткого вузла в сам процес екструзії. В оглядах вакуумної екструзії наголошують, що дегазація може розширювати допустимий діапазон вологи у вхідній сировині, але її ефективність залежить від конструкції, режимів та реології розплаву. У цій логіці CaO-мастербатч є допоміжним інструментом стабілізації, а не універсальною заміною сушінню, особливо за високих вимог до якості вторинного продукту. [117] [101]

З позицій композиційного проектування CaO-композити для рециклінгу доцільно описувати як трикомпонентну систему: активний порошок, полімерний носій та пакет добавок для диспергування. Публічні записи про такі продукти демонструють поєднання CaO з LLDPE та з воском, а промислові описи підкреслюють застосування через змішування з гранулятом. Для наукової постановки задачі це означає, що ефективність визначається не лише «хімією CaO», а й структурою дисперсії, розміром частинок, змочуванням та тим, як швидко вода в рецикліті досягає активних поверхонь. [118] [108] [107]

Для кількісної оцінки виробники часто наводять метрики на кшталт water absorption не менше 20 відсотків і рекомендовані дозування 2–5 відсотків. Однак ці числа є інженерними індикаторами для порівняння продуктів, а не описом кінетики в екструдері. Для наукового розділу принципово відрізнити лабораторну сорбційну

ємність від реальної поглинальної здатності за короткого часу перебування та за наявності дегазації, зсувних напружень і температурних градієнтів. [119] [105] [102]

Узагальнюючи, СаО-вмісні полімерні поглинальні композити в рециклінгу є технологічним компромісом: вони здатні швидко зменшувати прояви вологи в розплаві та стабілізувати екструзію без тривалого передсушіння, але створюють нові обмеження через реакційну природу СаО, зміну складу та можливий вплив на реологію і властивості матеріалу. Це формує постановку задачі: визначити межі застосовності СаО-композитів у вторинній переробці та відокремити ефект поглинання вологи в розплаві від ефектів диспергування та дегазації. [120] [101] [112] [105]

Висновки до розділу 1

У розділі узагальнено, що контроль вологи є визначальним чинником збереження якості виробів у замкнутому об'ємі під час транспортування та зберігання. Показано, що волога змінює мікроклімат пакування та запускає небажані процеси: для харчових систем це конденсація на плівці, локальне перезволоження поверхні та прискорене мікробіологічне псування, а для чутливих промислових виробів — ризику функціональної деградації. На цій основі обґрунтовано актуальність активного пакування, у якому пакувальна система не лише ізолює, а й цілеспрямовано регулює вологість внутрішнього об'єму.

Встановлено, що конденсація в полімерній тарі має чітку фізичну природу та зумовлюється спільною дією масообміну водяної пари й теплопереносу. Підкреслено, що перехід через точку роси є типовим механізмом утворення крапельної фази, тому керування вологістю не може зводитися до інтуїтивного “ущільнення” пакування: істотний вплив мають температурні коливання, внутрішні джерела пари та тепловий режим продукту і стінки.

Показано, що навіть за відсутності внутрішніх джерел води “фонове” зволоження внутрішнього об'єму визначається паропроникністю полімеру.

Сформульовано ключову інженерну тезу: оболонка з ненульовою проникністю неминує прагне вирівнювати вологість із зовнішнім середовищем, тому практична стратегія контролю повинна поєднувати бар'єрні рішення та активні механізми компенсації масопереносу.

У підрозділі про паропроникність узагальнено, що для щільних плівок базовою моделлю є “розчинення та дифузія”, а проникність визначається сорбційною здатністю та дифузійною рухливістю води в матриці. Підкреслено, що температура, відносна вологість та морфологія полімеру змінюють ці складові, тому “паропроникність” у реальних умовах часто є функцією режиму. Окремо відзначено роль кристалічності та орієнтації у зниженні перенесення, а також роль наповнювачів, які формують звивистий шлях дифузії та змінюють ефективну проникність через мікроструктуру.

Виконано класифікацію осушувачів за домінуючим механізмом зв'язування води та сформульовано критерії коректного порівняння. Наголошено, що “ємність”, “швидкість” та “регенерація” мають різний зміст для фізичної адсорбції, об'ємного поглинання у рідинній фазі та хімічного зв'язування, оскільки ці механізми задають різну рівновагу та різні обмеження. Обґрунтовано поділ критеріїв на матеріальні показники та системні показники, які визначають ефективність саме у складі виробу або пакувальної конструкції.

Показано, що теорія сорбції водяної пари є методичною основою опису роботи пористих осушувачів, а ізотерма — центральним експериментальним “паспортом” сорбенту. Підкреслено, що для води критичні специфічні взаємодії та кооперативні ефекти, які визначають форму ізотерм, наявність гістерезису та інтерпретацію заповнення пор. Це обґрунтовує потребу одночасно враховувати термодинаміку, пористу структуру, енергетику взаємодії та методику вимірювання при порівнянні осушувальних матеріалів.

Силікагель розглянуто як референтний фізичний осушувач, на прикладі якого показано зв'язок між хімічним станом поверхні, поровою структурою та практичною придатністю. Узагальнено, що для інженерних застосувань важливі не лише рівноважні дані, а й теплові ефекти сорбції та режим регенерації, оскільки

виділення теплоти змінює локальні умови та може зменшувати рушійну силу масопереносу. Підкреслено, що референтний статус силікагелю визначається накопиченим масивом відтворюваних характеристик, які дозволяють калібрувати методики та зіставляти інші сорбенти.

СаО обґрунтовано як реактивний осушувач, принципово відмінний від фізичних адсорбентів тим, що вода зв'язується з утворенням нової твердої фази. Показано, що стехіометрія задає верхню межу поглинання для чистої речовини 0,321 грама води на 1 грам СаО, що відповідає 32,1 відсотка приросту маси за повного перетворення на Са(ОН)₂, а гідратація є екзотермічною приблизно на 65 кілоджоулів на моль. Водночас зазначено, що реальна досяжність цієї межі визначається кінетикою, ростом продуктового шару, тепловідведенням, пасивацією та старінням у газовому середовищі, що формує специфічні ризики та обмеження застосування.

На підставі огляду полімерних поглинальних систем показано, що вирішальними є не лише вибір осушувача, а й транспорт водяної пари до активної фази та архітектура її розміщення в полімері. Узагальнення розділу дозволяє сформулювати ключову науково-прикладну прогалину: наявні підходи переважно описують роботу поглиначів у контексті переробки з розплавом та технологічної стабілізації, тоді як для пакувальних та експлуатаційних сценаріїв критичною є здатність поглинати вологу поза розплавом, у твердому стані та за умов газозного масопереносу. Таким чином, основне завдання подальшого дослідження полягає у встановленні закономірностей того, як полімерні поглинальні композити можуть поглинати вологу не лише в розплаві, а й поза ним, з урахуванням рівноваги та кінетики зв'язування води, дифузійних обмежень у полімерній фазі, доступності активних центрів та стабільності властивостей у реальних режимах зволоження.

РОЗДІЛ 2 ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Вихідні матеріали

Вихідні матеріали для досліджень у цій роботі сформовано як сукупність термопластичних поліолефінових матриць, придатних до перероблення методами екструзії та лиття під тиском і мінеральних компонентів, що забезпечують або цільову осушувальну функцію, або контрольний вплив інертного наповнювача на реологічні та механічні характеристики компаундів. Поліолефіни (насамперед поліетиленові та поліпропіленові системи) належать до найбільш поширених полімерів у пакувальних застосуваннях завдяки технологічності й широкого спектру властивостей, що дає змогу варіювати структуру матриці та оцінювати її вплив на роботу осушувача в композиті.

Функціональний осушувальний компонент обрано з класу «реактивних» неорганічних поглиначів, здатних зв'язувати воду внаслідок хімічної гідратації оксиду кальцію до гідроксиду кальцію; у літературі підкреслюється, що ця реакція є екзотермічною та може відбуватися швидко за близьких до кімнатних умов, що принципово відрізняє її від суто фізичної адсорбції в пористих сорбентах. Паралельно передбачено використання інертного карбонату кальцію як мінерального наповнювача для відокремлення «ефекту мінералу» від власне реактивної осушувальної дії.

Оскільки високонаповнені поліолефінові компаунди чутливі до диспергування порошку та в'язкісних обмежень під час перероблення, склад вихідних матеріалів також передбачає технологічну добавку воскового типу як реологічний модифікатор, що може зменшувати в'язкість розплаву та полегшувати компаундування й стабільність переробки. Для таких систем у сучасному огляді зазначено роль воску як мастила та як чинника покращення перероблюваності поліолефінових композицій, зокрема у високонаповнених мінеральних компаундах та концентратах.

2.1.1 Полімерні матеріали

Полімерні матриці в роботі розглядаються як безперервна фаза композиту, що одночасно визначає технологічність компаундування (реологічну поведінку розплаву, стабільність екструзії/формування) та формує дифузійно-бар'єрні й механічні властивості кінцевого осушувального виробу. Для цього обрано поліолефінові системи, які є базовими матеріалами у гнучкому пакуванні та, зокрема, у шарах термозварювання, де критичними є пластичність, здатність до зварювання та достатня міцність шва.

Серед поліолефінів доцільним є використання матриць із різним ступенем розгалуження та, відповідно, різним співвідношенням жорсткості та пластичності і діапазоном робочих температур, оскільки це дозволяє експериментально відокремити вплив «типу матриці» від впливу мінерального компонента на комплекс властивостей композиту. Зокрема, для HDPE літературно фіксується характерна вища жорсткість і міцність порівняно з більш розгалуженим LDPE, що відображається у різних прикладних нішах і поведінці матеріалу. Додатково, залучення металоцен-каталізованих лінійних поліетиленів як потенційно «кращих» матеріалів для зварювальних/пакувальних застосувань обґрунтовується даними оглядових і експериментальних робіт, де показано зниження температури ініціації зварювання та зростання міцності для систем із mLLDPE.

Для одержання осушувальних поліолефінових композитів у роботі застосовано лінійний поліетилен низької густини на металоценовому каталізаторі — mLLDPE INEOS ELTEX PF1320AZ (постачальник ТОВ «Бістерфельд Спеціалхемі Україна») (Табл. 2.1) . Вибір саме цієї матриці зумовлено тим, що виробник позиціонує матеріал як придатний до компаундування та формування виробів методами екструзії й лиття під тиском, тобто в тих технологічних маршрутах, які використовуються для виготовлення гранули та екструзійних профільних форм-факторів осушувача.

Таблиця 2.1 – Властивості mLLDPE INEOS ELTEX PF1320AZ [122]

Показник	Метод	Значення	Од. вимірювання
Показник текучості розплаву	ISO 1133-1	20	г на 10 хв
Густина	ISO 1183-2	913	кг на м ³
Модуль пружності при розтягу	ISO 527-2	225	МПа
Міцність при розриві	ISO 527-2	розрив не настав	МПа
Відносне подовження при розриві	ISO 527-2	більше 600	відсотків
Модуль при згині	ISO 178	260	МПа
Ударна в'язкість за Ізодом з надрізом	ISO 180, метод А	70	кДж на м ²
Стійкість до розтріскування під дією середовища	метод виробника	29	год
Температура плавлення	ISO 11357-3	96–114	°С
Температура кристалізації	метод виробника	101–82	°С
Температура розм'якшення за Вікатом	ISO 306, метод А50	88	°С

Додатковою підставою вибору є те, що марка задекларована як така, що не містить ніяких домішок, що дозволяє мінімізувати вплив сторонніх добавок на результати та інтерпретацію експериментів, коли ключовим фактором є наявність реактивного осушувача та особливості диспергування мінеральної фази в полімері. Окремо важливими для прикладного пакувального контексту є заявлені виробником покращені зварювальні характеристики та підвищена стійкість до екологічного розтріскування, оскільки ці властивості визначають експлуатаційну надійність поліолефінових виробів у контакті з вологим середовищем і під навантаженням.

Поліетилен високої густини RIGIDEX HD5231EA (постачальник ТОВ «Бістерфельд Спеціалхемі Україна») (Табл. 2.2), застосований у роботі, є співполімером із вузьким розподілом молекулярних мас, який виробник позиціонує як придатний для тонкостінного лиття під тиском і режимів із коротким виробничим циклом. Така характеристика матриці є принциповою для досліджень осушувальних композитів, оскільки дає змогу отримувати відтворені тонкостінні зразки зі стабільною геометрією та мінімізувати похибки, пов'язані з формуванням виробів.

Виробник також зазначає для цієї марки поєднання високої текучості розплаву та зниженої схильності до короблення під час формування. Для композитів із мінеральною фазою це важливо насамперед як технологічна

передумова: за вищої текучості простіше підтримувати стабільне заповнення форми, а зменшене короблення спрощує одержання зразків, придатних для коректного порівняння механічних властивостей та масообмінних показників у подальших випробуваннях.

Таблиця 2.2 – Типові властивості RIGIDEX HD5231EA [123]

Показник	Умови випробування	Метод випробування	Значення	Одиниці вимірювання
Показник текучості розплаву	190 градусів Цельсія, навантаження 2 цілих 16 кілограма	ISO 1133-1	31	г/10 хв
Густина	23 градуси Цельсія	ISO 1183-1, ISO 1872-1	953	кг/м ³
Модуль при розтягу	23 градуси Цельсія, швидкість 1 міліметр за хвилину	ISO 527-2	1150	МПа
Напруження текучості при розтягу	23 градуси Цельсія, швидкість 50 міліметрів за хвилину	ISO 527-2	26	МПа
Ударна вязкість за Шарпі з надрізом	23 градуси Цельсія	ISO 179-1 1eA	2 цілих 5	кДж/м ²
Стійкість до розтріскування під дією середовища	23 градуси Цельсія	ISO 1693	6	год

Окремою підставою вибору є те, що марка задекларована як така, що не містить ковзної добавки. У контексті дослідження осушувальних композитів це доцільно з позиції чистоти постановки експерименту, оскільки зменшується кількість змінних, пов'язаних із типовими добавками, і спрощується інтерпретація впливу саме мінерального компонента та рецептурних параметрів компаунду.

Заявлені виробником рекомендовані сфери застосування цієї марки охоплюють тонкостінні контейнери, вироби господарського призначення та кришки й закупорювальні елементи. Це узгоджується з практичною орієнтацією роботи на полімерні вироби пакувального типу та з необхідністю використовувати

матрицю, яка є типовою для лиття під тиском й здатна забезпечити відтворюваність геометрії виробів під час серійного виготовлення дослідних зразків.

Поліетилен низької густини INEOS 24W930 (постачальник ТОВ «Бістерфельд Спеціалхемі Україна») (Табл. 2.3) у роботі використано як полімерну матрицю для одержання осушувальних композицій та зразків, сформованих литтям під тиском. Вибір цієї марки зумовлено тим, що виробник прямо визначає її як матеріал для лиття під тиском і для одержання полімерних композицій, а також підкреслює високу текучість розплаву, що є важливою передумовою для стабільного формування виробів і відтворюваності дослідних зразків.

Для композитів із мінеральними компонентами високий ПТР та орієнтація марки на короткий цикл лиття під тиском важливі з методичної точки зору, оскільки зменшують ризик технологічних дефектів під час формування дослідних зразків.

Таблиця 2.3 – Типові властивості LDPE 24W930 [124]

Показник	Умови випробування	Стандарт або метод	Значення	Одиниці
Показник текучості розплаву	190 °C, 2.16 кг	ISO 1133-1	55	г/10 хв
Густина	23 °C	ISO 1183-1	923	Кг/ м ³
Модуль при згині	23 °C	ISO 178	300	МПа
Модуль при розтягу	23 °C, 1 мм за хв	ISO 527-2	260	МПа
Міцність при розтягу на межі текучості	23 °C, 50 мм за хв	ISO 527-2	10.4	МПа
Міцність при розтягу при розриві	23 °C, 50 мм за хв	ISO 527-2	8.6	МПа
Відносне подовження при розриві	23 °C, 50 мм за хв	ISO 527-2	100	%
Твердість за Шором, шкала Д	1 с	ISO 868	47	безрозмірно
Температура плавлення	ДСК, 10 °C за хв	INEOS Test Method	108	°C
Температура розмякшення за Вікатом	10 Н	ISO 306, A50	89	°C

Ще однією причиною вибору INEOS 24W930 є те, що його рекомендовано саме для одержання високонаповнених композицій. Така характеристика є ключовою для введення значної частки мінерального компонента в поліолефінову матрицю для подальшої оцінки впливу такого наповнення на реологічні та механічні властивості, а також сорбційну дію матеріалу.

Vistamaxx 6502 (постачальник ТОВ «Бістерфельд Спеціалхемі Україна») (Табл. 2.4) у цій роботі використано як полімерний модифікатор у складі поліолефінових композицій. Це полімер на основі ізотактичних пропіленових ланок із випадковим розподілом етилену, отриманий із застосуванням металоценової каталізаторної технології.

Цю марку обрано, бо виробник прямо зазначає можливість змішування з поліетиленом, поліпропіленом і низкою інших полімерів. Також виробник вказує відмінну адгезію до поліпропілену і поліетилену як для традиційних, так і для металоценових матеріалів. Це дає підстави застосувати Vistamaxx 6502 як компонент для посилення міжфазної взаємодії в поліолефінових сумішах, що важливо для високонаповнених систем, що передбачалися.

Таблиця 2.4 - Типові властивості Vistamaxx 6502 [125]

Показник	Умови	Стандарт або метод	Значення	Одиниці
Густина	-	метод виробника	0,865	г/см ³
Показник текучості розплаву	190 градусів Цельсія, 2,16 кг	ASTM D1238	21	г/10 хв
Показник текучості розплаву	230 градусів Цельсія, 2,16 кг	метод виробника	45	г/10 хв
Вміст етилену	-	метод виробника	13	%
Твердість за Шором, шкала А	-	метод виробника	71	безрозмірно
Напруження при розтягу за 100 відсотків подовження	-	метод виробника	2,8	МПа
Напруження при розтягу за 300 відсотків подовження	-	метод виробника	2,9	МПа
Міцність при розриві	-	метод виробника	понад 7,6	МПа
Відносне подовження при розриві	-	метод виробника	понад 800	%

Додаткова причина вибору пов'язана з технологічністю. Матеріал має широкий температурний діапазон переробки. Також вказано, що матеріал не потребує сушіння та може вводитися під час компаундування або як суха суміш. Це спрощує відтворюване одержання композицій у серіях і зменшує ризик похибок, пов'язаних із підготовкою сировини.

Окремо виробник декларує добру хімічну стійкість до водних систем і відповідність вимогам RoHS. Це важливо для матеріалів, що працюють у середовищі підвищеної вологості та призначені для пакувальних застосувань.

Віск UWAX-L300P1.5 (Табл. 2.5) у роботі використано як технологічну добавку для одержання поліолефінових композицій з мінеральними компонентами. За паспортом продукт є поліетиленовим воском українського виробництва (постачальник ТОВ МЕР.А). Його одержують термokatалітичним піролізом поліетилену. Виробник зазначає стабільність в'язкості розплаву та низький вміст летких органічних сполук.

Цю марку обрано з технологічних причин. Виробник прямо вказує, що під час змішування полімеру з наповнювачами віск знижує в'язкість розплаву. Він працює як змащувальна та змочувальна добавка. Також він зменшує навантаження на привід обладнання. Це важливо для стабільної переробки композицій із високим вмістом мінеральної фази.

Таблиця 2.5 - Типові властивості UWAX-L300P1.5 [126]

Показник	Умови	Одиниці	Значення
Зовнішній вигляд	-	-	білий порошок
Максимальний розмір часток	-	Мм	5
Вязкість розплаву	140 °С	мПа·с	200–400
Температура краплепадіння	-	°С	90–115
Густина	23 °С	г/см ³	0,80–0,97

Ще одна причина вибору пов'язана з якістю наповнених систем. Застосування лубрикантів зазвичай призводить до покращення диспергування наповнювача та полегшення змішування композиту під час переробки. Для цієї роботи це потрібно, щоб зменшити внесок неоднорідності розподілу часток у розкид властивостей та результатів сорбційних вимірювань.

Окремо виробник вказує низький вміст мігруючих складових і зниження міграції летких органічних сполук за високих концентрацій продукту. Також

зазначено можливість застосування у виробках, що підлягають поверхневому друку або ламінуванню.

2.1.2 Мінеральні наповнювачі

У цьому підрозділі наведено мінеральні компоненти, що вводились у поліолефінову матрицю для формування композитів із контрольованим вологопоглинанням. Склад мінеральної фази поділено на функціональний осушувальний компонент, який забезпечує зв'язування води, та інертний наповнювач, який використано як еталон для оцінювання впливу самого факту наповнення на властивості матеріалу. Такий поділ потрібен, щоб коректно відокремити зміни реологічних, механічних і технологічних показників, зумовлені наявністю дисперсної твердої фази, від змін, пов'язаних із власне осушувальною дією.

Функціональний компонент у роботі належить до класу реактивних осушувачів. Він поглинає воду шляхом хімічного зв'язування. Інертний наповнювач не забезпечує осушувальної дії. Його роль полягає у відтворюваному створенні мінерального наповнення зі стабільною дисперсністю та поверхнею часток. Це дає змогу використовувати його як порівняльний рівень під час аналізу даних сорбції та механічних випробувань.

Отуасарб 1Т-КА (Постачальник ТОВ «Оміа Україна») (Табл. 2.6) у роботі використано як інертний мінеральний наповнювач на основі карбонату кальцію. Виробник описує продукт як природний дуже дрібнодисперсний порошок із високочистої білої мармурової сировини. Продукт має поверхневу обробку, яка полегшує рівномірний розподіл часток у полімерній матриці.

Цю марку обрано як еталонний інертний наповнювач для порівняння з реактивним осушувачем, а також як своєрідний модифікатор переробки для підвищення гомогенності отриманих композитів. Такий підхід дозволяє відокремити вплив самого факту мінерального наповнення на властивості компаунду від впливу осушувальної дії. У паспорті також прямо наведено, що продукт застосовують у полімерах, зокрема в поліолефінах.

Таблиця 2.6 - Типові властивості Omyacarb 1T-КА [127]

Показник	Стандарт або метод	Значення	Одиниці
Вміст карбонату кальцію	-	98	%
Вміст карбонату магнію	-	1,7	%
Вміст оксиду заліза	-	0,05	%
Нерозчинний залишок у хлороводневій кислоті	-	0,2	%
Залишок на ситі 45 мкм	ISO 787-7	0,01	%
Верхня межа розміру часток для 98 відсотків	-	9	мкм
Медіанний розмір часток для 50 відсотків	-	2,3	мкм
Частки менше 2 мкм	-	43	%
Яскравість	DIN 53163	94,5	%
Координати кольору	ISO 11664-4	98; 0,04; 0,8	-
Індекс жовтязни	DIN 6167	1,6	-
Вологість на виході з виробництва	ISO 787-2	0,3	%
Насипна густина ущільнена	ISO 787-11	1,1	г на мл
Значення рН	ISO 787-9	9,5	-
Оливопоглинання	ISO 787-5	18	г на 100 г

Ще одна причина вибору пов'язана з поверхневою обробкою. Виробник зазначає, що вона забезпечує відмінні властивості розподілу часток і робить продукт повністю водовідштовхувальним. Це важливо для поліолефінових систем, адже така поверхня часток краще поєднується з неполярною матрицею. Це також зменшує ризик внесення сторонньої вологи з наповнювачем у компаунд.

Caloxol PG (Постачальник ТОВ «Оміа Україна») (Табл. 2.7) у роботі використано як функціональний осушувальний компонент на основі оксиду кальцію. Виробник визначає продукт як тонкодисперсний порошок оксиду кальцію.

Марку обрано через поєднання високої частки оксиду кальцію та контрольованого складу домішок. У паспорті наведено хімічний склад, включно з вмістом СаО та показником втрати маси під час прожарювання. Це важливо для відтворюваності, бо саме склад задає потенційну осушувальну дію та впливає на стабільність результатів.

Друга причина вибору це дисперсність і гранулометричні показники. Виробник наводить ситовий залишок на ситі 45 мкм за ISO 787-7, а також характеристики розподілу часток, зокрема медіанний розмір та частку часток

менше 2 мкм. Для поліолефінових композитів це критично, бо дисперсність визначає рівномірність розподілу мінеральної фази та впливає на реологію і механічні властивості композицій.

Таблиця 2.7 - Типові властивості Caloxol PG [128]

Показник	Стандарт або метод	Значення	Одиниці
Вміст оксиду кальцію	-	94	%
Вміст оксиду магнію	-	2	%
Вміст діоксиду кремнію	-	0,6	%
Втрата маси під час прожарювання	-	2,7	%
Залишок на ситі 45 мкм	ISO 787-7	0,3	%
Верхня межа розміру часток для 98 відсотків	-	15	Мкм
Медіанний розмір часток	-	3,5	Мкм
Частка часток менше 2 мкм	-	30	%
Колірний показник CIE L*	ISO 11664-4	93,5	-
Колірний показник CIE a*	ISO 11664-4	мінус 0,15	-
Колірний показник CIE b*	ISO 11664-4	4,5	-
Насипна густина ущільнена	ISO 787-11	850	г/л
Активність	-	60	°C

Третя причина це заявлена активність продукту. У паспорті наведено показник активності як підвищення температури через 2 хвилини. Також окремо підкреслено, що продукт реагує з водою з виділенням значної кількості теплоти. Це прямо відповідає концепції реактивного осушувача в композиті.

Четверта причина – прикладна релевантність і технологічна сумісність. Виробник прямо вказує застосування матеріала як осушувача у пластмасах.

Оксид кальцію «Чарівна Грядка» (постачальник ТОВ «АГРОШОП») використано як крупну фракцію для постановки контрольного порівняння з тонкодисперсним СаО, який застосовували як функціональний осушувач. Матеріал має заявлену фракцію 0–18 мм, тобто істотно більший характерний розмір часток, ніж у порошкових марок Caloxol PG, що це дозволяє окремо оцінити внесок гранулометрії в кінетику поглинання вологи та поведінку наповнювача під час компаундування.

Таблиця 2.8 – типові властивості оксиду кальцію «Чарівна Грядка» [129]

Показник	Значення	Од. вимірювання
Форма поставки	Порошок	—
Фракція	0–18	мм
Діюча речовина	CaO	—
Вміст суми CaO+MgO	81.5	%
Температура гасіння	71	°C
Країна виробник	Україна	—
Упаковка	Поліетиленовий пакет	—
Маса фасування	1	кг
Термін придатності	Необмежений	—

Додатково цей матеріал обрано як доступний і відтворюваний за постачанням еталон крупної фракції: матеріал виробляється в Україні, має форму поставки та фасування 1 кг, що спрощує формування серій для лабораторних експериментів без прив'язки до промислових партій. При цьому важливо, що в описі наведено хімічний показник суми активних речовин CaO+MgO, а також супутні характеристики, які можна використати для фіксації вихідного стану крупної фракції в методичній частині.

Оксид кальцію від постачальника ТОВ ХімСейл (Табл. 2.9) було використано як проміжну фракцію між дрібнодисперсним Caloxol PG та крупною фракцією «Чарівна грядка», щоб сформувавши керований ряд матеріалів з різною дисперсністю мінеральної фази при збереженні однакової хімічної природи активного осушувача. Такий підхід потрібен для розділення впливу гранулометрії на перебіг гідратації CaO і на технологічність компаундування від впливу складу та типу матриці. У межах цієї логіки проміжна фракція виконувала роль перехідного рівня, який зменшує “стрибок” між тонким порошком і комовим матеріалом та дає змогу порівнювати серії за більш плавною зміною розміру часток.

Додатковою підставою вибору були наявність і паспортні дані, наведені постачальником для цієї позиції. На сторінці товару вказано хімічні показники, зокрема CaO, MgO, CO₂ та SO₃, а також показник реакційної здатності t60 і ситові залишки для фракцій понад 0,200 мм та понад 0,090 мм. Це дозволяло зафіксувати

проміжну фракцію не лише описово, а й через контрольовані показники, які можна пов'язувати з кінетикою поглинання вологи та відтворюваністю переробки у серіях.

Таблиця 2.9 – типові властивості оксиду кальцію ТОВ «ХІМСЕЙЛ» [130]

Показник	Норматив	Значення за випробуванням	Од. вимірювання
CAS	–	1305-78-8	–
Формула	–	CaO	–
Вигляд та колір	–	біла кристалічна речовина	–
Температура плавлення	–	2570	°C
Щільність	–	3,37	г/см ³
CaO + MgO	–	94,21	%
CaO	90,0	93,56	%
MgO	1,5	0,65	%
Залишок на ситі понад 0,200 мм	1,0	0,05	%
Залишок на ситі понад 0,090 мм	7,0	4,00	%

Силікагель КСМГ (Постачальник ТОВ «НВП КЛЕБРИХ КЕМІКАЛС») (Табл. 2.10) було обрано як еталонний сорбент вологи, з яким порівнювали осушувальну дію розроблених поліолефінових композитів. Згідно з описом постачальника, це гранульований силікагель у вигляді прозорих гранул із фракцією 3 мм до 7 мм, призначений для поглинання вологи в замкненому об'ємі та застосовуваний для контролю вологості під час зберігання і транспортування виробів у пакуванні.

Таблиця 2.10 - Типові властивості силікагелю КСМГ [131]

Показник	Значення
Тип матеріалу	крупний силікагель, дрібнопористий, гранульований
Розмір гранул	2,8–8 мм
Розмір пор	20–30 А
Вміст вологи після нагрівання 145 °C	не більше 2 %
Об'єм пор	0,35–0,45 мл/г
Питома площа поверхні за BET	600–800 м ² /г
Насипна густина	700–770 г/дм ³
Водорозчинні сульфати	не більше 1,0 %
Водорозчинні хлориди	не більше 0,05 %
Амоніак та амонійні сполуки	не більше 10 мг/кг
Крихкість і пил фракція менше 125 мкм	не більше 0,5 %
Втрати під час сушіння 180 °C	не більше 2,0 %

рН водної суспензії 100 г л при 20 °С	5-8
Розмір пор	2,0-2,5 нм
Насипна густина	750-800 кг м ³

Як еталонний матеріал силікагель є зручним тим, що його осушувальна дія базується на фізичній адсорбції водяної пари на великій внутрішній поверхні пористого діоксиду силіцію. У довідкових джерелах силікагель описують як високопористий некристалічний діоксид силіцію, який застосовують для вилучення вологи як осушувач.

Вибір саме силікагелю як еталона у цій роботі був методично обґрунтований тим, що він потрібен не як компонент композицій, а лише як стабільна точка відліку для порівняння. Для задач пакування і герметичних об'ємів силікагель широко розглядають як один із базових фізичних осушувачів, тоді як оксид кальцію є типовим хімічним осушувачем із незворотним зв'язуванням води. Це дає коректний контраст двох класів осушувачів і дозволяє інтерпретувати результати композитів відносно загальновідомого еталонного сорбенту в однакових умовах експозиції.

2.2 Методики одержання зразків і композитів

Під час дослідження осушувальних полімерних композитів критично важливо правильно підібрати методики одержання зразків і композитів. Саме вони визначають відтворюваність складу, рівномірність розподілу мінеральної фази та стабільність властивостей між серіями. Якщо методика нестабільна, то зміни у сорбції, механічних показниках і технологічних характеристиках можуть бути наслідком відхилень під час одержання, а не результатом впливу рецептури.

З огляду на це в роботі застосовано сукупність методик, які дозволяють керувати формуванням композитів та отримувати порівнювані зразки. Обрано підготовку сировини та дозування компонентів як окремий етап контролю. Далі застосовано компаундування для забезпечення однорідності матеріалу. Для формування виробів використано формування зразків із фіксованою геометрією.

Окремо передбачено одержання прикладних форм факторів у вигляді гранули в перфорованому пакету та екструзійної стрічки. Це дозволяє поєднати лабораторну оцінку властивостей із перевіркою технологічності та придатності композицій до практичного застосування.

2.2.1 Підготовка сировини та дозування компонентів

Підготовка сировини та дозування компонентів задають фактичний склад композиту. Вони також визначають, наскільки серії будуть порівнюваними. Для систем з оксидом кальцію цей етап є особливо важливим. Оксид кальцію реагує з водою. Тому навіть невелике випадкове зволоження під час підготовки може змінити його стан. Це може вплинути на осушувальну дію, на тепловий ефект і на поведінку композиції під час переробки.

Роботи виконували за сталої температури 23 °С. Відносна вологість у приміщенні становила 30 %. Контроль виконували цифровим термогігрометром Fluke 971. Значення температури та вологості фіксували в журналі підготовки партій. Такий контроль потрібен, щоб зменшити розкид умов, у яких оксид кальцію контактує з повітрям.

Усі компоненти зберігали в герметичних відрах з кришками. Відра відкривали лише на час відбору навіски. Час відкриття скорочували до можливого мінімуму. Після відбору кришку одразу закривали. Для оксиду кальцію це правило виконували особливо суворо. Це зменшувало ймовірність його часткової гідратації до введення в композицію.

Перед початком підготовки робоча поверхня очищувалась. Також готувався сухий інвентар. Використовували окремі совки та лопатки для полімерної гранули та для мінеральних порошоків. Ємності для навісок також попередньо протиралися сухими серветками. Після кожної партії ємності очищали від залишків суміші. Це зменшувало перехресне забруднення між дослідними серіями.

Перед дозуванням виконували первинний контроль стану матеріалів. Полімерні гранули перевіряли на відсутність злипання та сторонніх включень.

Мінеральні компоненти перевіряли на сипучість і відсутність грудок. Якщо порошок мав ознаки злежування, його розпушували в сухій ємності до однорідного сипкого стану. Цей крок потрібен для зменшення кількості агломератів, які можуть викликати локальні перевантаження мінеральною фазою в окремих ділянках суміші.

Дозування проводили гравіметричним методом. Використовували ваги OHAUS NVT22000 з межею зважування 22 000 г і дискретністю 1 г. Розмір платформи становив 230 на 174 мм. Для кожної рецептури готували партію попередньої суміші масою 10 кг. Зважування також виконували у чистій сухій тарі. Після відважування компонента тару закривали або одразу вводили компонент у загальну суміш.

Щоб зменшити похибку складу на рівні партії 10 кг, дотримувалися сталої схеми контролю. Після зважування кожного компонента перевіряли покази ваг. Також контролювали сумарну масу партії. За потреби виконували корекцію наважки до досягнення заданої маси. Ця дія зменшувала систематичне накопичення похибки, коли кілька компонентів дозуються послідовно.

Попереднє сухе змішування виконували вручну. Метою було отримати рівномірну за об'ємом суміш до подачі в зону завантаження екструдера. Під час змішування особливу увагу приділяли порошковим компонентам, бо вони найшвидше розшаровуються. Візуальну однорідність оцінювали за відсутністю видимих скупчень порошку, за однаковим забарвленням і за стабільною сипкістю по всьому об'єму. За появи грудок змішування продовжували до їх зникнення. Цей контроль потрібен, щоб зменшити ризик локального надлишку оксиду кальцію або карбонату кальцію в матеріалі після компаундування.

У роботі застосовано технологію холодного преміксу. Усі компоненти подавали разом. Полімерна гранула, оксид кальцію, карбонат кальцію та віск входили до однієї попередньої суміші. Після завершення ручного змішування попередню суміш одразу подавали на двошнековий екструдер. Зберігання попередньої суміші не виконували. Це зменшувало розшарування суміші під час

простою. Це також обмежувало час контакту оксиду кальцію з повітрям між змішуванням і початком компаундування.

Оксид кальцію вводили з мінімізацією часу роботи з відкритою тарою. Відбір і зважування виконували швидко. Після зважування оксид кальцію одразу вводили в загальну попередню суміш. Тару з оксидом кальцію негайно закривали. Такий режим мінімізував неконтрольовану взаємодію з водяною парою повітря. Це важливо для збереження вихідної активності осушувального компонента.

Для простежуваності кожен партію попередньої суміші маркували. Маркування містило код рецептури та масу партії. Також фіксували дату підготовки та параметри мікроклімату приміщення. Це дозволяло зіставляти результати випробувань з умовами підготовки, якщо виникали відхилення між серіями.

Ця методика забезпечувала точний масовий склад партії, мінімізувала неконтрольоване зволоження оксиду кальцію та забезпечувала однорідність попередньої суміші перед компаундуванням, що разом зменшувало вплив підготовчого етапу на розкид властивостей і підвищувало коректність порівняння рецептур.

2.2.2 Компаундування поліолефінових композицій

Компаундування є ключовим етапом одержання осушувальних композитів. Саме на цьому етапі формується однорідний за складом матеріал. Тут задаються ступінь диспергування мінеральної фази та стабільність структури гранули. Для систем з оксидом кальцію це особливо важливо. Нерівномірний розподіл часток призводить до локальної різниці сорбційної дії. Це спотворює результати порівняння рецептур. Тому методику компаундування будували так, щоб забезпечити стабільну подачу, ефективне змішування, контроль газової фази та отримання гранули сталої якості.

Компаундування виконували на лабораторному двошнековому екструдері. Лінія включала двошнековий екструдер, основну систему дозування в зону завантаження, зону вакуумної дегазації з насосним модулем, фільтр розплаву,

повітряне охолодження, тягнучі ролики з частотним регулюванням швидкості витягування, стренгогранулятор, вібросито та накопичувальний бункер. Така комплектація дозволяла реалізувати повний цикл одержання гранули з контролем критичних стадій процесу. Вона також дозволяла відокремити стадії змішування, дегазації, фільтрації та грануляції. Це підвищувало відтворюваність серій.

На компаундування подавали попередню суміш, підготовлену за методикою 2.2.1. У роботі застосовували технологію холодного преміксу. Усі компоненти подавали разом у зону завантаження. Премікс подавали на екструдер одразу після змішування. Це зменшувало час контакту оксиду кальцію з повітрям до введення в розплав.

У зоні двошнекового вузла відбувалося послідовне перетворення преміксу в однорідний розплав. Спочатку полімерна складова переходила в'язкотекучий стан. Далі реалізовувалося змочування часток мінеральної фази полімером. Після цього відбувалося руйнування агломератів і розподіл часток у всьому об'ємі розплаву. У двошнековій системі ці процеси відбуваються завдяки поєднанню зсувних деформацій та перемішування в об'ємі. Саме тому двошнековий екструдер є базовим обладнанням для компаундування високонаповнених полімерних композитів. У межах цієї роботи двошнекова схема використовувалась як інструмент для стабільного одержання матеріалу з мінімальною неоднорідністю.

Під час компаундування контролювали стабільність подачі преміксу. Також контролювали стабільність виходу екструдату з головки. Будь-які коливання подачі можуть викликати нерівномірність складу в часі. Для осушувальних композитів це неприпустимо. У разі коливань зростає розкид сорбційної дії між гранулами. Тому режим подачі підтримували сталим у межах серії. Параметри режиму фіксувались та записувались. До таких параметрів належали швидкість подачі, режим роботи приводів, робочі температури, тиск на фільтрі розплаву та частоту обертання тягнучих роликів.

Важливим елементом процесу була вакуумна дегазація. Дегазацію проводили у 5 та 11 зонах екструдера. Вона працювала разом із насосним модулем.

Призначення дегазації полягає у видаленні газів і летких компонентів із розплаву. Для наповнених систем це знижує ймовірність пористості. Це також зменшує ризик нестабільного формування стренги. Дегазація є важливою і з позиції відтворюваності. Газова фаза в розплаві може змінювати ефективний об'єм і впливати на формування гранули.

Після дегазації розплав пропускали через фільтр розплаву. Фільтрація виконувала дві функції. Перша функція це затримання випадкових твердих включень. Друга функція це затримання крупних агломератів мінеральної фази, які не були повністю дисперговані. Це підвищувало стабільність процесу на виході. Це також зменшувало ризик дефектів гранули. Для досліджень властивостей важливо, щоб гранула була однорідною. Великі агломерати можуть бути причиною локальних руйнувань під час механічних випробувань. Вони також можуть створювати локальні осередки прискореної взаємодії з вологою, що впливає на криву сорбції.

Формування кінцевих зразків виконували у вигляді гранули. Після виходу з головки стренга проходила повітряне охолодження. Охолодження стабілізувало геометрію та забезпечувало достатню жорсткість для подальшого транспортування роликми та нарізки. Далі стренга надходила на тягнучі ролики. Ролики мали частотне регулювання швидкості витягування. Це дозволяло узгодити швидкість витягування зі швидкістю виходу екструдату. Узгодження швидкостей важливе для стабільної грануляції. Воно також впливає на сталість поперечного перерізу стренги.

Після роликів екструдат надходив на стренгогранулятор. На цій стадії його нарізали на гранули. Одержували гранулу з керованою довжиною. Довжина гранули має значення для подальших операцій. Вона впливає на стабільність подачі під час формування зразків. Вона також впливає на насипну густину та сипучість гранули в бункерах. Після грануляції матеріал подавали на вібросито. Вібросито відокремлювало дрібну фракцію. Воно також відокремлювало частинки нерегулярної форми. Такий контроль потрібен для стандартизації гранули перед випробуваннями.

Гранулу після відсіву збирали в накопичувальний бункер. Партії маркували. Маркування пов'язували з кодом рецептури та номером серії. Це забезпечувало простежуваність. Це також дозволяло коректно пов'язати результати сорбційних і механічних випробувань з конкретною партією компаунду. За потреби з кожної партії відбирали контрольну пробу. Її використовували для повторних вимірювань або перевірки стабільності серії.

Під час компаундування контролювали візуальні ознаки якості. Оцінювали рівномірність кольору екструдату, тиск на фільтрі розплаву, стабільність його виходу, наявність пористості, потоншень або потовщень. Також оцінювали гранулу після гранулятора. Контролювали наявність пилу та дрібної фракції. Виявлення таких ознак є важливим, бо вони часто вказують на зміну режиму, на нестабільність подачі або на недостатню дегазацію. Для високонаповнених композицій це також може вказувати на погіршення диспергування.

Переходи між різними рецептурами виконували з очищенням обладнання. Очищення виконували до зникнення візуальних ознак попередньої композиції в екструдаті та гранулі. Цей підхід зменшував ризик перехресного перенесення мінеральної фази між серіями. Для дослідження це принципово. Навіть невелика домішка оксиду кальцію в контрольних композиціях може спотворити криву сорбції. Так само домішка карбонату кальцію може змінити механічні показники. Тому очищення розглядали як обов'язкову частину методики компаундування.

2.2.3 Формування дослідних зразків

Формування дослідних зразків є окремим технологічним етапом, який визначає відтворюваність геометрії та стану матеріалу перед випробуваннями. Для наповнених композицій цей етап є особливо чутливим. Навіть за однакового складу зразки можуть відрізнятися через неоднорідність розподілу мінеральної фази, пористість, локальні дефекти поверхні або внутрішні напруження, сформовані під час переробки. Тому методику формування будували так, щоб забезпечити

однакову геометрію робочої частини та мінімізувати випадкові відхилення між зразками в межах однієї серії.

Вихідною сировиною для формування була гранула компаунду після компаундування та просіювання. Перед формуванням гранулу попередньо сушили. Сушіння виконували в сушильній шафі Labexpert 3015 за 60 °C протягом 12 год. Цей етап застосували перед переробкою для зменшення впливу випадкової вологи, отриманої під час зберігання гранули, що є критичним для композицій з оксидом кальцію. Після сушіння гранулу одразу подавали на екструзію. Час контакту з атмосферним повітрям мінімізували.

Дослідні зразки виготовляли методом висікання зі суцільної екструдованої плівки. Плівку отримували екструзією з гранули компаунду з формуванням полотна товщиною 4 мм. Режимні параметри екструзії задавали окремо для серій і варіювали залежно від композиції. У цьому підрозділі числові значення режимів не наведено. Вони наведені в розділах 3 та 4 разом із описом відповідних серій, щоб режим був однозначно прив'язаний до складу та результатів.



Рисунок 2.1 – форма дослідних зразків

Після отримання полотна виконували візуальний контроль плівки. Оцінювали рівномірність товщини по площі, відсутність видимих включень, тріщин, складок і зон з пористістю. Ділянки з явними дефектами не

використовували для висікання зразків. Це було потрібно, щоб результати випробувань відображали властивості матеріалу, а не випадкові дефекти полотна.

Заготовки для випробувань отримували висіканням стандартних зразків із плівки. Висікання виконували одним і тим самим інструментом у межах серії. Орієнтацію зразків відносно напрямку екструзії фіксували для серії. Це було потрібно для контролю можливого впливу орієнтації структури на механічні показники. Після висікання кромки зразків оглядали. Зразки з надривами, задирками та нерівними кромками в зоні робочої частини не допускали до випробувань.

Для кожної серії забезпечували відстежуваність зразків. Плівку маркували кодом композиції та номером партії гранули. Зразки після висікання зберігали окремо для кожної серії в закритій тарі. Перед випробуваннями проводили контроль геометрії зразків у робочій зоні. Для цього вимірювали ключові розміри, які використовували для розрахунку напруження та видовження під час механічних випробувань. Зразки, що мали помітні відхилення розмірів або дефекти поверхні, відбраковували.

У межах цього підрозділу не наведено тип екструзійного агрегата, геометрію формувального інструмента та метод контролю товщини полотна. Не можу підтвердити ці дані без вашого протоколу екструзії та схеми формування полотна. Якщо ви надасте їх, методику можна доповнити як окремий підпункт із параметрами формування плівки 4 мм і контролю її товщини.

2.3 Методи досліджень властивостей матеріалів

У цьому підрозділі наведено методи, які застосовано для оцінювання властивостей поліолефінових композитів з мінеральними компонентами. Правильний вибір методів є визначальним, оскільки осушувальний матеріал потрібно оцінювати одночасно як полімерний композит і як функціональний сорбент. Тому методики мають забезпечити порівнюваність між композиціями,

відокремити вплив складу від впливу режимів одержання та дати дані, придатні для інженерного використання.

З огляду на це в роботі застосовано комплекс взаємодоповнювальних методів. Реологічні властивості оцінювали за показником текучості розплаву. Фізичні характеристики визначали за густиною. Механічні властивості оцінювали випробуваннями на розтяг та іншими стандартними методами для полімерів. Функціональну ефективність визначали за приростом маси на одиницю маси сорбенту в часі. Для коректного порівняння результатів застосовано статистичну обробку з поданням розкиду у вигляді стандартного відхилення за наявності повторів.

2.3.1 Методика визначення показника текучості розплаву

Показник текучості розплаву визначали за стандартом ISO 1133. [131] Використовували масовий метод, коли відрізки екструдату зважують, а результат подають у г/10 хв. Вимірювання виконували на приладі для визначення ПТР термопластів ПРТ-АМ (Рис. 2.2). Температуру та навантаження для кожної серії задавали згідно з планом експерименту та фіксували.

Прилад прогрівали до заданої температури. Далі в циліндр завантажували порцію матеріалу. Після цього виконували попередній прогрів у циліндрі. Потім встановлювали нормоване навантаження на поршень і запускали витікання розплаву через капіляр. Екструдат відбирали один раз на хвилину. Відібрані відрізки зважували. За цими даними обчислювали масу, що витікає за 10 хв. Саме такий підхід описаний у ISO 1133 як процедура масового визначення.



Рисунок 2.2 – ПРТ-АМ

Розрахунок виконували за формулою. ПТР дорівнює масі екструдату, поділеній на час відбору, і помноженій на 600. Масу задавали в грамах. Час задавали в секундах. Число 600 відповідає 10 хв у секундах. Результат записували в г/10 хв.

Кожне значення ПТР записували разом із температурою, навантаженням, часом попереднього прогріву та кодом зразка. Для кожного зразка вимірювання проводилось тричі, а результат усереднювався.

2.3.2 Методика визначення щільності

Щільність визначали за ISO 1183-1 методом А. Метод А базується на принципі Архімеда. Щільність обчислюють за різницею між масою зразка в повітрі та його уявною масою під час зважування в рідині. Як рідину використовували дистильовану воду. Вимірювання виконували як для гранули компаунду, так і для частинки, вирізаної з відлитого зразка типу лопатка. Такий підхід дозволяв оцінити щільність матеріалу в двох станах. Перший стан це гранула після компаундування. Другий стан це матеріал після формування литтям під тиском. [132]

Зважування проводили на аналітичних вагах Radwag AS 220.R2 з дискретністю 0,0001 г (Рис. 2.3). Ваги використовували для зважування зразка в повітрі та для гідростатичного зважування в дистильованій воді. Температура рідини під час вимірювання могла змінюватися. Її не задавали як сталу величину. Ваги автоматично фіксували температуру під час кожного вимірювання. Це важливо, бо щільність води залежить від температури, а отже температура входить у розрахунок щільності зразка.

Перед вимірюванням зразки очищали від пилу та випадкових забруднень. Для вирізаної частинки лопатки додатково контролювали відсутність залишків ливникових елементів і задирок. Для гранули відбирали типові гранули партії без видимих дефектів. Кожен зразок спочатку зважували в повітрі та фіксували масу. Далі зразок занурювали у дистильовану воду та зважували в зануреному стані. Під час занурення контролювали відсутність повітряних бульбашок на поверхні, оскільки бульбашки змінюють виштовхувальну силу і можуть викликати систематичну похибку. Після стабілізації показів ваг фіксували уявну масу у воді.

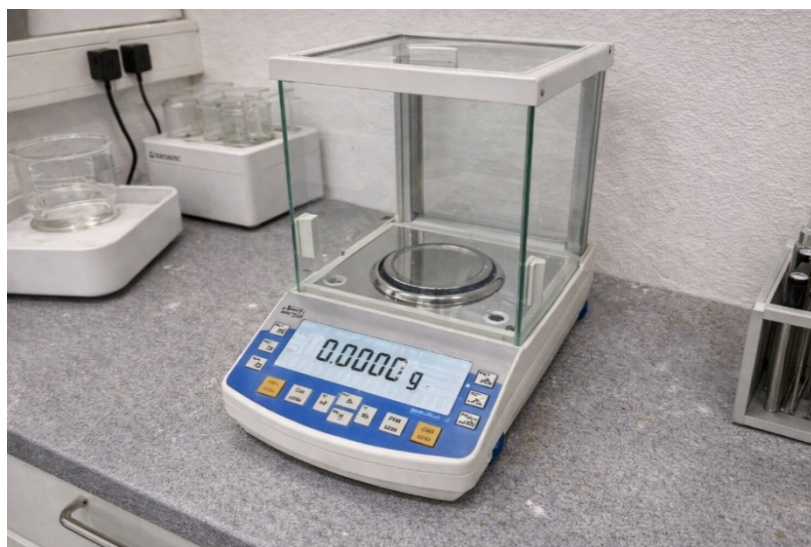


Рисунок 2.3 – аналітичні ваги Radwag AS 220.R2

Щільність обчислювали за стандартним співвідношенням методу А. Використовували масу зразка в повітрі, уявну масу у воді та щільність води за температури, яку зафіксував прилад під час вимірювання. Результат записували в $\text{кг}/\text{м}^3$. Для кожної серії щільність пов'язували з кодом зразка та формою матеріалу,

гранула або вирізана частинка лопатки. Всі вимірювання виконували з трьома повторами, результат подавали як середнє значення.

2.3.3 Методика визначення міцності та видовження при розриві

Міцність при розриві та відносне видовження при розриві визначали методом одноосового розтягу зі сталюю швидкістю переміщення рухомого захвата до моменту руйнування зразка. Випробування проводили за ISO 527-2:2012 на основі загальних принципів ISO 527-1. Метод передбачає безперервну реєстрацію навантаження та подовження зразка з подальшим обчисленням міцності та видовження при розриві. [133]

Випробування виконували на розривній машині Р-50 2167 (Рис. 2.4), де вимірювання навантаження здійснюється тензорезисторним силовимірювачем з чотирма силовимірювальними датчиками, а найбільше граничне навантаження становить 50 кН. Подовження під час випробування вимірювали екстензометром. Швидкість переміщення рухомого захвата встановлювали 50 мм на хв. Випробування проводили за температури 23 °С та відносної вологості 30 %.

Зразки для випробувань одержували литтям під тиском у металевій формі за методикою підрозділу 2.2.3. Перед випробуванням кожен зразок оглядали. Не допускали зразки з видимими дефектами, які можуть змінити місце руйнування або вплинути на діаграму навантаження, зокрема з тріщинами, раковинами, пористістю та відколами. Далі визначали початкові розміри робочої частини для розрахунку початкової площі поперечного перерізу A_0 . Для циліндричної робочої частини A_0 обчислювали як число π , помножене на квадрат діаметра, поділене на 4. Значення A_0 використовували для перерахунку навантаження у напруження.



Рисунок 2.4 – розривна машина P-50 2167

Зразок встановлювали в захвати машини так, щоб вісь зразка збігалася з віссю навантаження. Захвати затягували рівномірно, щоб усунути ковзання та без створення додаткових концентраторів. Після закріплення встановлювали екстензометр на робочу частину та запускали випробування. Під час розтягу безперервно реєстрували навантаження та подовження до моменту руйнування. Фіксували навантаження в момент руйнування та подовження в момент руйнування.

Міцність при розриві σ_{pp} обчислювали як навантаження в момент руйнування F_{pp} , поділене на початкову площу поперечного перерізу A_0 . Результат подавали в МПа. Відносне видовження при розриві ϵ_r обчислювали як приріст розрахункової довжини Δl_r у момент руйнування, поділений на початкову розрахункову довжину l_0 , і помножений на 100 відсотків. Результат подавали у відсотках. Зазначені показники та порядок їх визначення відповідають підходу ISO 527 для матеріалів формування та екструзії.

2.3.4 Методика вимірювання ударної в'язкості

Ударну в'язкість визначали для оцінювання здатності поліолефінових композитів з мінеральними компонентами протистояти короткочасним імпульсним

навантаженням, які характерні для виробів пакувального та корпусного призначення. Вимірювання виконували методом Шарпі без надрізу на маятниковому копері (Рис. 2.5). Такий підхід належить до неінструментальних ударних випробувань, у яких кількісним результатом є енергія, поглинута під час руйнування або деформації зразка, та ударна в'язкість, віднесена до площі поперечного перерізу.

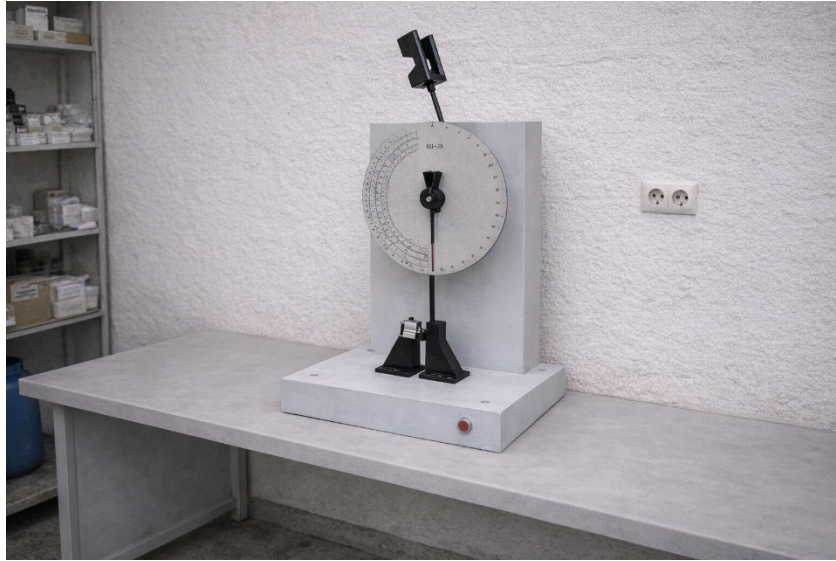


Рисунок 2.5 – маятниковий копер

Маятниковий копер працює за принципом перетворення потенціальної енергії піднятого маятника в кінетичну енергію під час вільного падіння з подальшим ударом по зразку. Після взаємодії із зразком маятник піднімається на меншу висоту, а різниця енергій до удару та після удару відповідає енергії, поглинутій зразком. Для методу Шарпі зразок розміщують на двох опорах, а удар наносять у середині прольоту. Методика для ударних випробувань Шарпі, зокрема й для варіанта без надрізу, описується стандартом ISO 179-1 як базовий підхід визначення ударних властивостей пластмас для неінструментального випробування. [134]

Зразки для випробувань готували у вигляді лопаток без надрізу. Відсутність надрізу застосовували принципово, оскільки метою було оцінити реальну стійкість матеріалу до удару без штучного концентратора напружень. Це

важливо для композитів із дисперсною мінеральною фазою, де руйнування може ініціюватися як на межі полімер мінерал, так і в об'ємі матриці. Перед випробуванням кожен зразок оглядали та не допускали до вимірювань зразки з видимими дефектами, які могли б спотворити результат. До таких дефектів належали раковини, тріщини, пористість, надмірна коробленість та локальні сколи кромки у зоні контакту з опорами.

Випробування проводили в режимі Шарпі без надрізу з реєстрацією поглинутої енергії. Параметри маятника підбирали так, щоб руйнування або характерна ударна деформація відбувались у робочому діапазоні шкали приладу. Це зменшувало відносну похибку зчитування та підвищувало відтворюваність. Під час встановлення зразка контролювали його положення на опорах. Зразок орієнтували однаково для всієї серії, щоб усунути вплив можливої анізотропії, яка може виникати внаслідок формування та орієнтації структури під час переробки.

Після встановлення зразка маятник підіймали на фіксовану висоту, що відповідає заданій початковій енергії. Далі виконували вільний спуск маятника. Удар наносили в центрі прольоту, перпендикулярно до площини зразка. Після удару фіксували значення поглинутої енергії руйнування, яке відповідає різниці енергій маятника до та після взаємодії зі зразком. Саме поняття ударної в'язкості в ISO 179-1 визначається як енергія, поглинута відносно площі поперечного перерізу зразка, що безпосередньо задає форму розрахункового співвідношення.

Розрахунок ударної в'язкості виконували за формулою

$$aCU = E_c / A \quad (1)$$

Де:

aCU – ударна в'язкість за Шарпі без надрізу, кДж/м²

E_c – поглинута енергія під час удару, Дж

A – площа поперечного перерізу зразка, м²

Для кожної серії виконували не менше трьох випробувань. Далі обчислювали середнє значення та стандартне відхилення за методикою підрозділу 2.5. У випадках, коли зразок не руйнувався повністю або демонстрував частковий

надлам, характер руйнування фіксували окремо, оскільки це дає додаткову інформацію про механізм поглинання енергії. Для полімерних композитів це дозволяє відрізнити крихкий сценарій руйнування від пластичного, а також виявляти можливе розшарування або розрив по межі фаз, що є типовими механізмами для матеріалів з мінеральною дисперсною фазою.

2.4 Методики оцінювання поглинальної здатності

Методика оцінювання поглинальної осушувальної здатності в цій роботі побудована так, щоб отримати порівнювані дані для різних композицій і форм факторів. Основою є гравіметричний підхід. Він фіксує зміну маси зразка в часі за контрольованих умов. Такий підхід є типовим для оцінювання сорбційних властивостей у контрольованому середовищі.

Ключовою вимогою є стабільність мікроклімату під час випробування. Для цього застосовують середовище з заданою відносною вологістю, яке можна підтримувати в замкнених ємностях за допомогою водних розчинів. Це дозволяє коректно порівнювати серії та будувати кінетичні криві приросту маси на одиницю маси сорбенту.

2.4.1 Методика визначення поглинальної здатності

Оцінку поглинальної здатності виконували гравіметричним методом у замкненому об'ємі. В якості камери використовувався скляний ексікатор з краном. У середині підтримували заданий мікроклімат за температури 23 °C. Температуру та відносну вологість у камері контролювали цифровим термогігрометром Fluke 971. Підхід із застосуванням малих замкнених камер і водних систем для підтримання сталої відносної вологості описаний у ISO 483. Також практика отримання сталих значень відносної вологості в замкнених контейнерах описана в ASTM E104. [135, 136]

Вологість у камері формували на основі дистильованої води. Керування вмістом водяної пари здійснювали шляхом додавання або видалення водяної пари за допомогою водяної бані Thermo Scientific Precision General Purpose Baths TSGP05 (Рис. 2.6). Виріб цієї серії призначений для підтримання температури води в лабораторних умовах. Зміни відносної вологості відстежували за показами приладів контролю. Цільове значення відносної вологості досягали регулюванням подачі водяної пари та витримкою до стабілізації показів Fluke 971.



Рисунок 2.6 – стенд дослідження поглинальної здатності

Зразками була гранула компаунду. Маса одного зразка становила 1-4 г. Одночасно в камері розміщували до 15 зразків. Гранулу розміщували на металевому перфорованому тримачі. Це зменшувало контакт з поверхнями камери та забезпечувало доступ повітря до гранул. Перед початком експерименту гранулу оглядали та відбирали без видимих сторонніх включень. Кожен зразок зважували та фіксували початкову масу m_0 . Зважування виконували на аналітичних вагах Radwag AS 220.R2 з дискретністю 0,0001 г. Після зважування зразки одразу повертали в ексикатор.

Вимірювання проводили один раз на добу протягом 90 діб. Під час кожного циклу зважування час контакту з атмосферним повітрям максимально скорочували. Зразки виймали по черзі, швидко зважували та одразу повертали в камеру. Для кожного моменту часу t фіксували масу m_t . Розрахунковий показник сорбції задавали як приріст маси на одиницю маси зразка.

$$S_{g/g}(t) = \frac{m(t)-m_0}{m_0} \quad \text{г/г} \quad (2)$$

$$S_{\%}(t) = \frac{m(t)-m_0}{m_0} \cdot 100 \quad \% \quad (3)$$

Де:

t – час експозиції, доба

m_0 – початкова маса зразка перед експозицією, г

$m(t)$ – маса зразка після експозиції протягом часу t , г

$S(t)$ – приріст маси на одиницю маси сорбенту в момент часу t

$S_{g/g}(t)$ – подання $S(t)$ у г/г

$S_{\%}(t)$ – подання $S(t)$ у відсотках

2.4.2 Методика визначення паропроникності

Визначення паропроникності виконували за ISO 2528 гравіметричним чашковим методом для листових матеріалів. Паропроникність розглядали як масу водяної пари, що проходить крізь одиницю площі за одиницю часу за заданих умов температури та вологості. Досліджуваний зразок готували у вигляді плівки. Зразок герметично фіксували на чашці ущільнювальним кільцем з EPDM. Метою герметизації було забезпечити перенос водяної пари лише крізь робочу площу зразка, як вимагає чашковий підхід ISO 2528. [137]

У чашку вносили дистильовану воду масою 100 г. Чашку із зафіксованим зразком розміщували в контрольованому середовищі за температури 23 °С. Масу чашки із зразком фіксували через кожну 1 добу. За серією зважувань будували залежність маси від часу та визначали швидкість зміни маси на лінійній ділянці. Лінійність відповідає стаціонарному режиму перенесення, на якому базується розрахунок паропроникності у чашкових методах.

Робоча площа зразка складала 28,26 см².

Швидкість зміни маси на лінійній ділянці

$$k = \Delta m / \Delta t \quad (4)$$

Розрахунок паропроникності:

$$WVTR = \frac{\Delta m}{A \cdot \Delta t} \quad (5)$$

Де:

WVTR – швидкість проходження водяної пари, г/м²/добу

A – робоча площа зразка, м²

Δm – зміна маси чашки із зразком за інтервал Δt , г

Δt – інтервал часу між двома зважуваннями, діб

K – швидкість зміни маси на лінійній ділянці, г/добу

2.4.3 Порівняльна методика з еталонним осушувачем

Порівняльне оцінювання проводили для того, щоб зіставити осушувальну дію композитної гранули з дією еталонного осушувача за однакових умов експозиції. Еталонним матеріалом був силікагель, який використовували у відкритому вигляді. Значення температури під час експозиції підтримували на рівні 23 °С. Вологісний режим задавали як середовище з відносною вологістю 100 % у замкненій камері з дистильованою водою. Такий режим відповідає стану насичення водяною парою, оскільки відносна вологість визначається як відношення парціального тиску водяної пари до рівноважного тиску насиченої пари за тієї самої температури. Для реалізації та підтримання сталого мікроклімату застосовували малу замкнену камеру, підхід до таких камер описаний у стандарті ISO 483. Стабілізацію режиму контролювали гігрометром Fluke 971.

Камера випробування була скляним ексикатором з краном. Зразки розміщували на металевому перфорованому тримачі. Одночасно в камері розміщували до 15 зразків. Маса кожного зразка була в діапазоні від 1 г до 4 г. Окремо готували зразок композитної гранули та окремо готували зразок

силікагелю. Для кожного зразка фіксували початкову масу та далі виконували серійні зважування один раз на добу протягом 90 діб. Зважування виконували аналітичними вагами Radwag AS 220.R2 з дискретністю 0,0001 г. Під час зважування час контакту з атмосферним повітрям мінімізували.

Розрахунок приросту маси на одиницю маси сорбенту

$$S_{s,t} = \frac{m_{s,t} - m_{s,0}}{m_{s,0}} \quad (6)$$

$$S_{ref,t} = \frac{m_{ref,t} - m_{ref,0}}{m_{ref,0}} \quad (7)$$

Порівняльні показники

$$\Delta S_t = S_{s,t} - S_{ref,t} \quad (8)$$

$$K_t = \frac{S_{s,t}}{S_{ref,t}} \quad (9)$$

Де:

T – час експозиції, доба

$m_{s,0}$ – початкова маса композитної гранули, г

$m_{s,t}$ – маса композитної гранули в момент часу t, г

$m_{ref,0}$ – початкова маса силікагелю, г

$m_{ref,t}$ – маса силікагелю в момент часу t, г

$S_{s,t}$ – приріст маси композитної гранули, г/г

$S_{ref,t}$ – приріст маси силікагелю, г/г

ΔS_t – різниця приростів, г/г

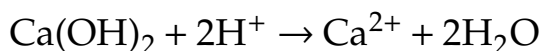
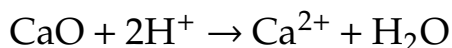
K_t – відносний коефіцієнт порівняння, безрозмірний

2.5 Методика визначення зміни хімічного складу оксиду кальцію внаслідок вологопоглинання

Зміну хімічного складу оксиду кальцію після експозиції у вологому середовищі оцінювали кількісно за часткою компонента, що перейшов у карбонат кальцію внаслідок карбонатизації. Методика побудована на розділенні двох

незалежних кислотопоглинань. Перше кислотопоглинання відповідає сумі вільного вапна, тобто CaO та Ca(OH)_2 , які екстрагуються гарячим безводним етиленгліколем і титруються соляною кислотою до кінцевої точки індикатора. Друге кислотопоглинання відповідає загальній нейтралізації лужних компонентів зразка в кислому середовищі, яку визначають через внесення надлишку хлоридної кислоти та зворотне титрування лугом після термічного видалення CO_2 . Різниця між загальним кислотопоглинанням та кислотопоглинанням вільної вапна відповідає еквівалентам карбонату кальцію, що утворився у зразку під час вологопоглинання та контакту з CO_2 . Гарячу екстракцію етиленгліколем застосовували як підхід для кількісного визначення вільної вапна, де описано екстракцію при $60\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$ та титрування HCl з фенолфталеїном. Видалення CO_2 нагріванням перед зворотним титруванням застосовували для усунення впливу вугільної кислоти на витрату луку при визначенні залишку кислоти.

Принцип стехіометрії нейтралізації



Факт утворення CO_2 внаслідок реакції кислоти з карбонатами є типовою газоутворювальною реакцією, що й обґрунтовує необхідність дегазації перед зворотним титруванням.

Використовували соляну кислоту для прямого титрування екстракту та для внесення надлишку в методиці загального кислотопоглинання. Для зворотного титрування застосовували розчин NaOH . Як екстрагент використовували безводний етиленгліколь. Як індикатор кінцевої точки титрування екстракту застосовували фенолфталеїн. Устаткування включало лабораторні ваги, термостійкий посуд для нагрівання, та баню для підтримання $60\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$ під час екстракції, фільтраційний вузол для відокремлення твердої фази, бюретки та мірний посуд.

Навіску зразка висушеного порошку або подрібнених частинок після експозиції зважували та переносили в термостійку колбу. Додавали безводний

етиленгліколь і проводили екстракцію при 60–70 °С з перемішуванням протягом години для вилучення вільного вапна. Далі гарячий розчин фільтрували для відокремлення нерозчинного залишку та отриманий фільтрат титрували розчином НСІ до знебарвлення індикатора.

Еквіваленти кислоти, що відповідають вільній вапні, обчислювали за витратою НСІ на титрування екстракту.

$$E_B = N_{\text{НСІ}} \cdot V_{\text{НСІ,в}} \quad (10)$$

Де:

E_B – еквіваленти кислоти, що відповідають СаО та Са(ОН)₂, екв

$N_{\text{НСІ}}$ – нормальність розчину НСІ, екв/дм³

$V_{\text{НСІ,в}}$ – об'єм НСІ, витрачений на титрування екстракту, дм³

Навіску зразка зважували та переносили в колбу. Додавали відомий об'єм НСІ з надлишком відносно очікуваної кількості лужних компонентів, витримували до завершення реакції, після чого розчин нагрівали до припинення інтенсивного виділення газу та видалення розчиненого СО₂. Дегазацію нагріванням виконували до зворотного титрування, щоб вугільна кислота не збільшувала витрату NaOH. Після охолодження розчин титрували NaOH до кінцевої точки індикатора та визначали кількість кислоти, що залишилась у розчині.

Еквіваленти кислоти, що відповідають загальному кислотопоглинанню зразка, обчислювали за різницею між внесеними еквівалентами НСІ та еквівалентами NaOH, витраченими на зворотне титрування.

$$E_3 = N_{\text{НСІ}} \cdot V_{\text{НСІ,д}} - N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH,back}}$$

Де:

E_3 – еквіваленти кислоти, поглинуті зразком сумарно, екв

$N_{\text{НСІ}}$ – нормальність розчину НСІ, екв/дм³

$V_{\text{НСІ,д}}$ – об'єм НСІ, внесений до навіски, дм³

N_{NaOH} – нормальність розчину NaOH, екв/л

$V_{\text{NaOH,зв}}$ – об'єм NaOH, витрачений на зворотне титрування, дм^3

Еквіваленти, що відповідають саме карбонату кальцію, визначали як різницю між загальним кислотопоглинанням та кислотопоглинанням вільної вапна.

Кількість CaCO_3 обчислювали з урахуванням того, що 1 моль CaCO_3 відповідає 2 екв кислоти.

$$n_{\text{CaCO}_3} = \frac{E_k}{2} \quad (11)$$

Де:

n_{CaCO_3} – кількість речовини CaCO_3 , моль

E_k – еквіваленти кислоти, що відповідають CaCO_3 , екв

Масу CaCO_3 у навісці визначали за молярною масою.

$$m_{\text{CaCO}_3} = n_{\text{CaCO}_3} \cdot M_{\text{CaCO}_3} \quad (12)$$

Де:

m_{CaCO_3} – маса CaCO_3 у навісці, г

n_{CaCO_3} – кількість речовини CaCO_3 , моль

M_{CaCO_3} – молярна маса CaCO_3 , г/моль

Кількість CaO, що перейшла у CaCO_3 , визначали зі стехіометрії карбонатизації 1 до 1 за молями.

2.6 Статистична обробка експериментальних даних

Статистичну обробку застосовували для всіх серій вимірювань, які мали повтори. Мета обробки полягала в тому, щоб подати центральну тенденцію показника, оцінити розкид результатів та забезпечити коректне порівняння між композиціями та режимами одержання. Для кожної серії первинні значення фіксували разом з ідентифікатором зразка, датою вимірювання та умовами

випробування. Далі виконували розрахунок середнього значення, стандартного відхилення, довірчих інтервалів і критеріїв для порівняння серій.

Середнє значення

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (13)$$

Де:

\bar{x} – середнє значення показника серії

x_i – i -те значення показника серії

n – кількість повторів у серії

Стандартне відхилення для вибірки

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (14)$$

Де

S – стандартне відхилення для вибірки

\bar{x} – середнє значення серії

x_i – i -те значення показника серії

n – кількість повторів у серії

Це визначення відповідає вибірковій оцінці дисперсії з дільником $n - 1$, яка є стандартною в статистичній практиці. Результати подавали у форматі $\bar{x} \pm s$ із зазначенням кількості повторів n .

Виявлення та вилучення викидів виконували за правилом трьох сигм. Значення x_i вважали викидом, якщо воно виходило за межі

$$\bar{x} - 3s \leq x_i \leq \bar{x} + 3s$$

Правило трьох сигм застосовують як практичний критерій для виявлення аномальних значень за припущенням близької до нормальної форми розподілу похибок. Після вилучення викидів виконували перерахунок \bar{x} та s для скоригованої вибірки.

Стандартна похибка середнього

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (15)$$

Де

$s_{\bar{x}}$ – стандартна похибка середнього

s – стандартне відхилення для вибірки

n - кількість повторів у серії

Довірчий інтервал для середнього за t розподілом Стюдента, рівень довіри 0,95:

$$\bar{x} \pm t_{0.975, \nu} \cdot s_{\bar{x}}$$

Де

\bar{x} – середнє значення

$t_{0.975, \nu}$ – квантиль t розподілу для двобічного інтервалу 0,95

ν – число ступенів свободи, $\nu = n - 1$

$s_{\bar{x}}$ – стандартна похибка середнього

Використання t розподілу є стандартним підходом для оцінювання довірчих інтервалів середнього за невеликих вибірок, коли дисперсія невідома.

Порівняння двох серій виконували t критерієм Стюдента для незалежних вибірок

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad (16)$$

Де

\bar{x}_1 – середнє значення першої серії

\bar{x}_2 – середнє значення другої серії

s_1 – стандартне відхилення першої серії

s_2 – стандартне відхилення другої серії

n_1 – кількість повторів першої серії

n_2 – кількість повторів другої серії

Критичні значення визначали для двобічної перевірки з рівнем довіри 0,95.

Для кінетичних даних сорбції обробку виконували окремо для кожного моменту часу t . Для кожного t обчислювали $\bar{S}(t)$ та $s_S(t)$ за наведеними вище формулами, після чого будували залежність $\bar{S}(t)$ у часі. Для порівняння двох композицій у конкретний момент часу застосовували t критерій до вибірок $S(t)$ для цього моменту часу.

Висновки до розділу 2

У розділі 2 описано вихідні матеріали та методики, які забезпечують відтворене одержання поліолефінових осушувальних композитів і коректне порівняння серій. Сировинну базу сформовано з поліолефінових матриць для екструзії та лиття під тиском, з полімерного модифікатора і технологічної воскової добавки. Мінеральну частину поділено на функціональний осушувальний компонент на основі оксиду кальцію Caloxol PG та інертний наповнювач на основі карбонату кальцію Omyacarb 1T-КА. Такий підхід дозволяє відокремити ефект наявності мінеральної фази від ефекту реактивної осушувальної дії.

Показано логіку вибору полімерних матриць із різною структурою та технологічною поведінкою. Для компаундування й формування застосовано mLLDPE INEOS ELTEX PF1320AZ, HDPE RIGIDEX HD5231EA та LDPE INEOS 24W930. Як полімерний модифікатор використано Vistamaxx 6502. Як реологічну добавку застосовано віск UWAX для стабілізації компаундування та підвищення технологічності наповнених систем. Усі ці матеріали обрано так, щоб мати керовану базову матрицю і мінімізувати вплив сторонніх добавок на інтерпретацію впливу мінеральних компонентів.

Описано маршрут одержання композитів і зразків. Підготовку сировини виконували з контролем температури 23 °C та відносної вологості 30 % із вимірюванням Fluke 971. Компоненти дозували й змішували як премікс та подавали на лабораторний двошнековий екструдер одразу після змішування. Лінія компаундування включала дегазацію, фільтрацію розплаву, охолодження стренги, витягування, грануляцію, просіювання та накопичення гранули. Дослідні зразки

формували литтям під тиском на лабораторній поршневій машині. Геометрію зразка задавали формою. Гранулу перед литтям підсушували в сушильній шафі Labexpert 3015 за 60 °C протягом 12 год.

Наведено комплекс методів оцінювання властивостей. Показник текучості розплаву визначали за ISO 1133 на приладі ПРТ-АМ. Щільність визначали за ISO 1183-1, метод А, із застосуванням дистильованої води та ваг Radwag AS 220.R2 з дискретністю 0,0001 г, окремо для гранули та для частинки відлитого зразка. Міцність і видовження при розриві визначали за ISO 527-2:2012 на машині Р-50 2167 із екстензометром за швидкості 50 мм/хв, за 23 °C та 30 %.

Окремо сформовано методики оцінювання осушувальної здатності та масообміну. Сорбційні експерименти проводили в ексикаторі за 23 °C з гравіметричним контролем маси на вагах Radwag AS 220.R2 один раз на добу протягом 90 діб, із мінімізацією часу контакту з атмосферним повітрям під час зважування. Паропроникність визначали як WVTR за ISO 2528 чашковим методом з водою, за герметизації зразка кільцем з EPDM, з робочою площею 28,26 см² і добовими інтервалами зважування. Порівняльну оцінку виконували відносно еталонного осушувача силікагелю за відносної вологості 100 % із контролем стабілізації за гігрометром.

Таким чином, опрацьована сукупність вихідних поліолефінових матриць, функціонального осушувального компонента на основі оксиду кальцію та інертного мінерального наповнювача, разом із методиками підготовки преміксу, компаундування на лабораторному двошнековому екструдері та формування зразків литтям під тиском, забезпечує відтворюване одержання композитів і коректність подальших порівнянь. Застосований комплекс методів визначення показника текучості розплаву, щільності, міцності та видовження при розриві, а також гравіметричних методик оцінювання поглинальної здатності, паропроникності та порівняння з еталонним осушувачем формує методичну основу для аналізу впливу складу та технологічних параметрів на функціональні властивості матеріалу. Це створює надійне підґрунтя для досліджень у наступних розділах і закладає передумови досягнення мети роботи.

РОЗДІЛ 3 КІНЕТИКА ПОГЛИНАННЯ ВОЛОГИ ОКСИДОМ КАЛЬЦІЮ ТА ПОЛІМЕРНИМИ КОМПОЗИТАМИ НА ЙОГО ОСНОВІ

Поглинальні композити на основі поліолефінів із реактивним осушувачем мають практичну цінність тоді, коли вони забезпечують керований вологісний режим у замкненому об'ємі без зміни конструкції пакування та без введення окремих сипких сорбентів. Для таких систем критичною є не лише наявність здатності зв'язувати воду, а й те, як швидко ця здатність реалізується у реальних умовах зберігання. Саме тому необхідно експериментально встановити, чи зберігає кальцій оксид ефективність після введення в полімерну матрицю, і які чинники визначають швидкість та межу поглинання води у композиті.

Важливість цього аналізу зумовлена тим, що полімерна матриця одночасно виконує функції носія та бар'єра. Вона формує геометрію виробу, визначає контакт з вологою та впливає на доступ водяної пари до частинок активного компонента. У результаті одна й та сама масова частка осушувача може давати різні сорбційні криві залежно від матриці, рецептурних добавок і форм фактора. Без прямого порівняння таких впливів неможливо обґрунтовано перейти від лабораторної демонстрації ефекту до конструктивних рішень для виробу, який має бути стабільним у переробці та прогнозованим у роботі.

3.1 Встановлення поглинальних властивостей оксиду кальцію у вигляді порошку

Порошок оксиду кальцію розглядають як вихідну форму активного осушувача, для якої очікується найменший опір перенесенню водяної пари до поверхні частинок. Тому його сорбційна крива є еталонною лінією для подальшого аналізу композитів. Вона потрібна, щоб відокремити власну здатність оксиду кальцію до зв'язування води від обмежень, які з'являються після введення в полімерну матрицю.

Фіксація базової сорбційної поведінки порошку дає можливість коректно інтерпретувати зміни кінетики у композитах як результат зниження доступності

активної фази та зміни умов контакту з вологою. Саме порівняння композитів з порошком за однакових умов експозиції дозволяє кількісно оцінити, яку частку потенціалу активного компонента вдається реалізувати в полімерному матеріалі та які рецептурні рішення є доцільними для подальшого відбору складів.

Базові випробування виконано для двох осушувачів у вигляді порошків, оксиду кальцію Caloxol PG та силікагелю КСМГ, за трьох рівнів відносної вологості: 30%, 50% і 100% упродовж 90 діб (Табл. 3.1). Середні початкові маси зразків становили 2.7027 г, 2.6946 г і 2.4210 г для Caloxol PG та 2.4385 г, 2.3281 г і 2.0457 г для силікагелю. Дані зміни маси подані у відсотках від початкової маси, тому показник безпосередньо відповідає нормованому приросту маси сорбенту у часі та дозволяє коректно порівнювати різні навіски між собою.

Таблиця 3.1 – Умови дослідів кінетики сорбції оксиду кальцію та силікагелю за різної відносної вологості

Зразок	1	2	3	4	5	6
Композиція						
Caloxol PG, %	100	100	100	-	-	-
Силікагель КСМГ	-	-	-	100	100	100
Фізико-механічні властивості						
Щільність, кг/дм ³	3.3	3.3	3.3	2.1	2.1	2.1
Умови						
Відносна вологість, %	30	50	100	30	50	100
Середовище	ДВ*	ДВ*	ДВ*	ДВ*	ДВ*	ДВ*
Маса зразка, г	2.7027	2.6946	2.4210	2.4385	2.3281	2.0457

ДВ – дистильована вода

На початковій стадії експозиції силікагель працює як швидкодіючий осушувач. Уже на 1 добу відносний приріст маси становить 26.95% за 30% відносної вологості, 30.95% за 50% відносної вологості та 34.15% за 100% відносної вологості (Рис. 3.1). Далі криві силікагелю дуже швидко виходять на майже стабільний рівень. Приблизно до 7–10 доби значення наближаються до 43–46% і надалі змінюються лише незначно. На графіку це проявляється як різкий підйом у перші дні з переходом до плато вже на ранніх термінах, причому різниця між 30%, 50% і 100% відносної вологості для силікагелю є відносно малою. Така

форма кривих означає, що в умовах експерименту силікагель формує основну частину масонакопичення на короткому горизонті часу, а подальша експозиція лише слабо змінює досягнутий рівень.

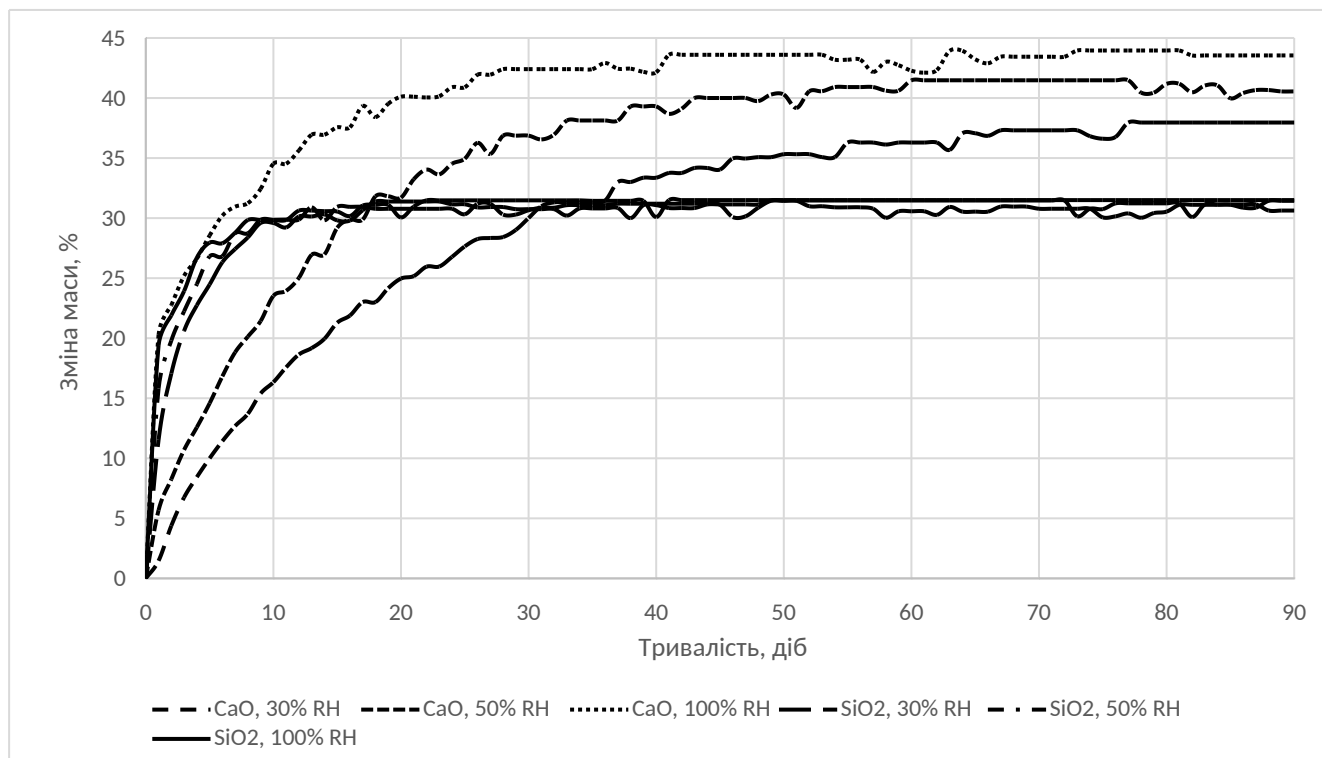


Рисунок 3.1 – Кінетика сорбції комерційного силікагелю та оксиду кальцію за різної відносної вологості

Для оксиду кальцію початкова ділянка кривих є принципово іншою і значно сильніше залежить від відносної вологості. На 1 добу відносний приріст маси становить 1.48% за 30% відносної вологості та 5.94% за 50% відносної вологості, тобто старт за нижчих вологостей є повільним. За 100% відносної вологості початковий приріст суттєво більший і становить 20.23% уже на 1 добу. На Рис. 3.1 це видно як розходження трьох кривих оксиду кальцію в перші дні, коли підвищення відносної вологості призводить до суттєвого прискорення набору маси. Таким чином, на відміну від силікагелю, для оксиду кальцію рівень відносної вологості визначає не лише кінцеві значення, а й форму стартової кінетики.

На середніх термінах експозиції різниця між матеріалами проявляється ще чіткіше. Для силікагелю вже після перших 10–15 діб характерним є режим

утримання близького до сталого рівня. Це видно і з чисел, і з графіка, де криві силікагелю практично горизонтальні на довгій ділянці часу. Наприклад, за 30% відносної вологості приріст маси становить 45.16% на 14 добу та 46.78% на 20 добу, а далі утримується поблизу 45–47% до завершення експозиції. За 50% відносної вологості силікагель виходить на 46.80% уже на 14–20 добу та зберігає значення близько 46–47%. За 100% відносної вологості силікагель досягає 46.43% вже на 14–15 добу і надалі також утримується біля цього рівня з невеликими коливаннями. Отже, для силікагелю в умовах експерименту час досягнення плато є малим порівняно з тривалістю 90 діб, а подальший приріст після виходу на плато є мінімальним.

Для оксиду кальцію середня і довга ділянки кривих мають інший вигляд. Навіть після перших двох тижнів значення продовжують зростати, причому темп і досягнутий рівень залежать від відносної вологості. За 30% відносної вологості приріст маси становить 19.84% на 14 добу, 29.28% на 30 добу та 37.60% на 90 добу. За 50% відносної вологості приріст маси становить 27.81% на 14 добу, 36.60% на 30 добу та 41.04% на 90 добу. За 100% відносної вологості оксид кальцію виходить на високі значення раніше і досягає 36.70% на 14 добу, 40.85% на 30 добу та 44.01% на 90 добу. На Рис. 3.1 це проявляється як відсутність раннього плато для оксиду кальцію, натомість крива зберігає позитивний нахил на значній частині проміжку 0–90 діб. Така форма кінетики важлива для подальших порівнянь, оскільки показує, що для оксиду кальцію оцінка лише короткого інтервалу може не відображати потенціал довготривалого масонакопичення.

Для кількісного зіставлення характерного часу досягнення близького до кінцевого рівня використано критерій 90% від значення на 90 добу. Для оксиду кальцію цей рівень досягається приблизно на 44 добу за 30% відносної вологості, на 33 добу за 50% відносної вологості та на 22 добу за 100% відносної вологості. Для силікагелю 90% від кінцевих значень досягається значно раніше, протягом перших кількох діб, приблизно на 6 добу за 30% відносної вологості, на 7 добу за 50% відносної вологості та на 5 добу за 100% відносної вологості. На рівні графіка це відповідає різкому ранньому виходу кривих силікагелю на плато і суттєво

повільнішому наближенню кривих оксиду кальцію до кінцевих значень, особливо за 30% та 50% відносної вологості.

На горизонті 90 діб силікагель має вищий або близький відносний приріст маси порівняно з оксидом кальцію за всіх трьох вологостей. За 30% відносної вологості кінцеві значення становлять 46.57% для силікагелю та 37.60% для оксиду кальцію, за 50% відносної вологості 47.16% та 41.04%, за 100% відносної вологості 46.21% та 44.01%. Водночас різниця між матеріалами істотно зменшується зі зростанням відносної вологості, що добре видно на Рис. 3.1 як зближення верхніх кривих у зоні високої вологості. Сукупно ці результати задають базове порівняння двох підходів до осушення: силікагель забезпечує швидкий вихід на майже сталий рівень на коротких термінах, тоді як оксид кальцію демонструє повільнішу кінетику за нижчих вологостей, але зберігає здатність до тривалого зростання і за 100% відносної вологості наближається до рівня силікагелю. Ці закономірності використовуються як відправна точка для інтерпретації того, як змінюються швидкість і досягнута сорбційна ємність після введення осушувача у полімерну матрицю.

Під час аналізу кінетичних даних було помічено, що фактичний приріст маси оксиду кальцію перевищує 32%, тобто перевищує стехіометричну межу, яка відповідає повному переходу CaO у Ca(OH)_2 . Цю межу задає реакція гідратації CaO . За молярних мас 56.077 г/моль для CaO , 18.0153 г/моль для H_2O та 74.093 г/моль для Ca(OH)_2 максимальний масовий приріст при повній гідратації становить 0.321 або 32.1%.

Перевищення цієї стехіометричної межі можна пов'язати з додатковими внесками, які не є хімічним зв'язуванням води в межах реакції гідратації. По перше, вода може утримуватися фізично у вигляді адсорбційних шарів на поверхні частинок і у міжчастинковому просторі, зокрема через капілярну конденсацію в контактах між частинками за підвищеної вологості. По друге, під час операцій зважування можливе часткове поглинання двоокису вуглецю з повітря з подальшим перебігом реакції карбонізації, за якої Ca(OH)_2 взаємодіє з CO_2 з утворенням CaCO_3 і H_2O .

З огляду на потенційний внесок карбонізації до сумарної зміни маси, додатково було проведено серію випробувань із використанням карбонізованої води як джерела пари замість дистильованої води. Такий підхід дозволяє цілеспрямовано підвищити парціальний тиск CO₂ у системі та перевірити, наскільки присутність CO₂ може впливати на перебіг процесів, що супроводжують гідратацію та утримання вологи порошком.

У таблиці умов досліду карбонізованою водою в таблиці позначення KB означає карбонізовану воду, яка використана як джерело пари в ексикаторі (Табл. 3.2). Порівняння з дистильованою водою виконано за тих самих рівнів відносної вологості 30%, 50% і 100% та за тієї самої тривалості 90 діб, тому відмінності в кінетичних кривих можна інтерпретувати як наслідок зміни складу парогазового середовища.

Таблиця 3.2 – Умови досліду кінетики сорбції оксиду кальцію та силікагелю за різної відносної вологості при збільшеному парціальному тиску вуглекислого газу

Зразок	7	8	9	10	11	12
Композиція						
Caloxol PG, %	100	100	100	-	-	-
Силікагель КСМГ	-	-	-	100	100	100
Фізико-механічні властивості						
Щільність, кг/дм ³	3.3	3.3	3.3	2.1	2.1	2.1
Вологопоглинання						
Відносна вологість, %	30	50	100	30	50	100
Середовище	KB	KB	KB	KB	KB	KB
Маса зразка, г	2.3715	2.6271	2.8161	2.6325	2.8188	2.8215

На Рис. 3.2 видно, що для оксиду кальцію перехід від дистильованої води до карбонізованої води змінює не лише кінцевий рівень, а й сам тип кінетики на довгих термінах. У базовій серії з дистильованою водою відносний приріст маси на 90 добу становив 37.60% за 30% відносної вологості, 41.04% за 50% відносної вологості та 44.01% за 100% відносної вологості. У серії з карбонізованою водою кінцеві значення істотно зростають до 60.98% за 30% відносної вологості, 70.04%

за 50% відносної вологості та 72.36% за 100% відносної вологості. На графіку це проявляється як поява вираженої довгої ділянки зростання, яка триває десятки діб і не переходить у раннє плато, характерне для випадку з дистильованою водою.

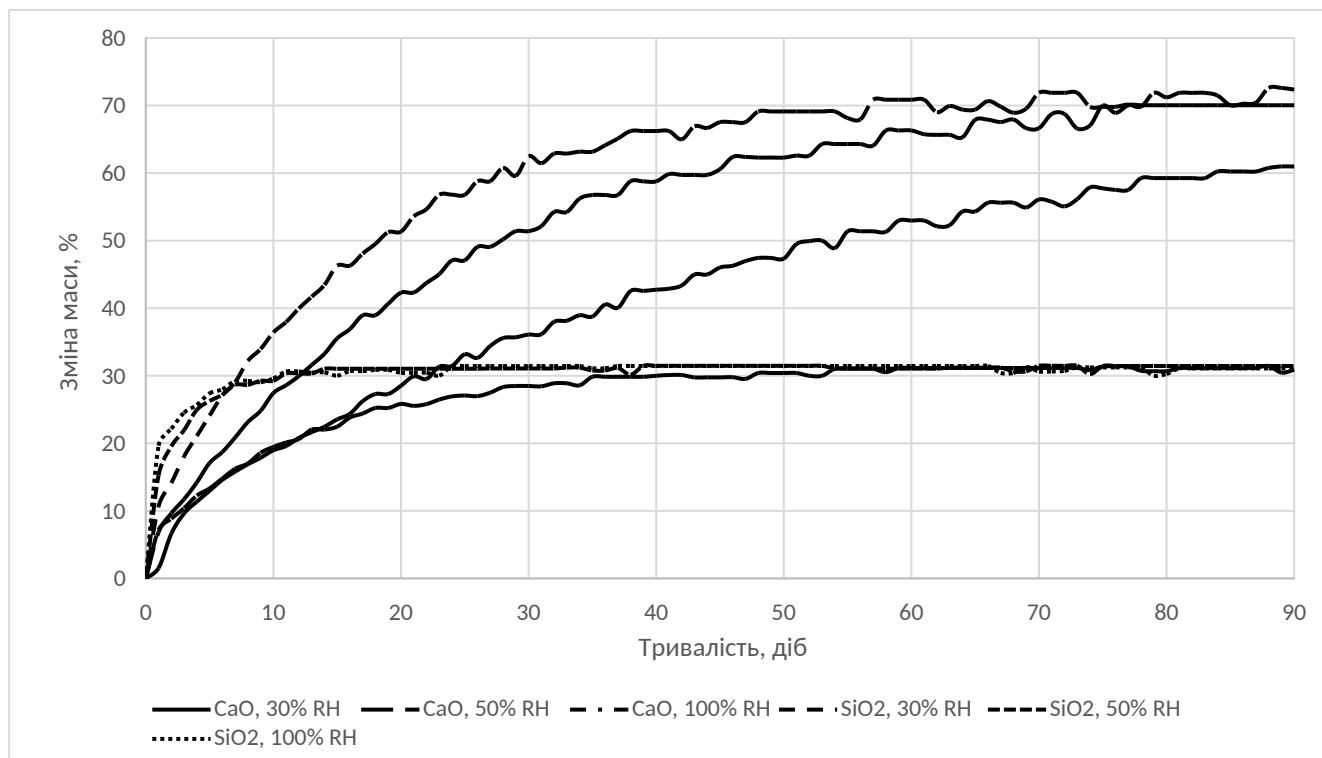


Рисунок 3.2 – Кінетика сорбції комерційного силікагелю та оксиду кальцію за різної відносної вологості та при збільшеному парціальному тиску вуглекислого газу

Важливо, що різниця між серіями не виглядає як просте прискорення на старті. На початкових термінах оксид кальцію в обох серіях швидко набирає перші десятки відсотків за високої відносної вологості, тоді як за 30% відносної вологості старт є більш повільним. Водночас уже на середніх термінах криві для карбонізованої води систематично відходять угору і зберігають позитивний нахил значно довше. Найнаочніше це видно за 50% і 100% відносної вологості: замість наближення до рівня близько 40–45% через 2–4 тижні, як у серії з дистильованою водою, приріст маси продовжує зростати до рівнів близько 70% і вище на 90 добу. Така форма кривих означає, що в системі з'являється додатковий внесок у масонакопичення саме на середніх і довгих термінах, а не лише в перші дні експозиції.

Ключовий маркер цього ефекту видно через порівняння з хімічним максимумом, який задає повна гідратація оксиду кальцію до гідроксиду кальцію. Реакція гідратації описується рівнянням $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$. Для переходу 1 моль CaO у 1 моль $\text{Ca}(\text{OH})_2$ приріст маси визначається різницею молярних мас, віднесеною до молярної маси CaO . За молярних мас CaO 56.077 г/моль і $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 74.093 г/моль, відносний приріст маси при повній гідратації дорівнює $18.016 \div 56.077 = 0.321$, тобто 32.1%. На Рис. 3.2 оксид кальцію перевищує цей рівень не епізодично, а формує траєкторії, які стабільно ведуть до 60–72% на 90 добу, особливо за 50% і 100% відносної вологості. Це означає, що, крім зв'язування води у складі гідроксиду, у системі присутній додатковий механізм, який збільшує масу твердої фази.

Найімовірніший кандидат для такого додаткового масонакопичення у вологому середовищі з CO_2 це карбонізація гідроксиду кальцію з утворенням карбонату кальцію. У моделі карбонізації волога відіграє роль середовища, у якому CO_2 переходить у розчинену форму і реагує на межі твердої фази. Типове рівняння карбонізації гідроксиду кальцію у присутності CO_2 подають як $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Для перевірки фізичної досяжності рівнів 60–72% зручно зіставити їх із верхньою межею для повного переходу CaO у CaCO_3 через включення CO_2 у тверду фазу. Для реакції $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ відносний приріст маси за повного перетворення становить $100.0869 - 56.077 = 44.0099$ г на 56.077 г CaO , тобто $44.0099 \div 56.077 = 0.785$, або 78.5%.

Щоб підтвердити карбонатизацію оксиду кальцію було проведено двостадійне кислотно-основне титрування за методикою підрозділу 2.6. За результатами титрування, за маси зразка 2,0675 г за 100% відносної вологості після виходу на плато приросту маси, в кінцевому продукті було виявлено 0.03560 моль карбонату кальцію, тобто 3,69 г CaCO_3 . Тобто, ступінь карбонатизації оксиду кальцію склала 96,5%. Отримані значення приросту маси 60.98–72.36% також залишаються нижчими за 78.5%, що узгоджується з неповним перебігом карбонізації за 90 діб, а також з тим, що реальний процес може включати сумарно

гідратацію, подальшу карбонізацію продуктів гідратації та фізичне утримання вологи у міжчастинковому просторі порошку.

Для силікагелю зміна джерела пари з дистильованої води на карбонізовану воду не викликає аналогічної перебудови кінетики. На Рис. 3.2 усі три криві силікагелю швидко виходять на близький рівень і далі залишаються майже горизонтальними до кінця експозиції, а вплив відносної вологості на криву є слабким. У масштабі графіка силікагель формує плато на рівні близько 30–31% вже на ранніх термінах і не демонструє довготривалого підйому, співставного з тим, що спостерігається для оксиду кальцію за карбонізованої води. Це узгоджується з тим, що для силікагелю домінувальним лишається фізичний механізм сорбції води з досягненням рівноважного стану, тоді як наявність CO_2 у джерелі пари не створює нового каналу масонакопичення, порівнянного за ефектом із карбонізацією кальцієвмісної фази.

У підсумку, порівняння серій із дистильованою водою та карбонізованою водою показує принципову відмінність у поведінці двох осушувачів на довгих термінах. Для силікагелю форма кривої зберігає тип швидкого виходу на плато і слабкої залежності від умов джерела пари. Для оксиду кальцію карбонізована вода призводить до суттєвого зростання кінцевого відносного приросту маси і до появи вираженої довгої ділянки зростання, яка домінує після перших тижнів експозиції. З практичної точки зору це означає, що під час інтерпретації сорбційної здатності систем на основі оксиду кальцію необхідно враховувати можливий внесок карбонізації в умовах доступності CO_2 , оскільки саме цей внесок здатний визначати масонакопичення на середніх і довгих термінах.

3.2 Дослідження сорбційної здатності полімерних композитів на основі поліетиленів різного типу

Введення активного поглинального компонента у полімерну матрицю неминує змінює доступність сорбенту для водяної пари, тому потрібна

експериментальна оцінка того, яка частка потенціалу осушувача реалізується у композиті та з якою швидкістю це відбувається.

У цьому підрозділі основну увагу зосереджено на тому, як склад композиту та параметри його формування впливають на кінетику і досягнуту сорбційну ємність у межах заданого часу. Саме ці показники визначають придатність матеріалу до практичного використання, оскільки для пакування важливі не лише максимальні значення, а й здатність швидко знизити вологісне навантаження на виріб у критичний період зберігання.

3.2.1 Одержання поглинальних композитів

Одержання поглинальних композитів є ключовим етапом, оскільки саме на стадії компаундування формується реальна доступність осушувача для водяної пари та закладається відтворюваність подальших сорбційних випробувань. Для систем із оксидом кальцію це має додаткове значення, тому що активний компонент є реакційноздатним до вологи й двоокису вуглецю, а отже будь які відхилення у підготовці, дозуванні та змішуванні можуть змінювати початковий стан порошку ще до експозиції. Тому компаундування розглядається не як суто технологічна операція, а як спосіб керовано інтегрувати осушувач у поліолефінову матрицю зі збереженням його функціональності. [138]

Компаундування дозволяє одержати матеріал із заданим вмістом осушувача та стабільною геометрією гранули, що необхідно для подальшого порівняння кінетичних кривих між композиціями. При цьому важливо забезпечити рівномірний розподіл частинок у матриці та мінімізувати утворення агломератів, які можуть знижувати ефективну площу контакту з парою і спотворювати результати.

Для першої дослідної серії було зроблено зразки поглинальних композитів на основі поліетиленів високої щільності, низької щільності та лінійного поліетилену низької щільності. Для кожної матриці готували композицію з однаковим вмістом оксиду кальцію 30% та полімерної фази 70%. Такий підхід

дозволяє далі порівнювати сорбційну поведінку композитів у прив'язці саме до типу матриці, не змішуючи цей вплив із зміною концентрації осушувача.

Під час компаундування режим підбирали так, щоб забезпечити стабільний тепловий стан потоку, керований тиск на фільтрі розплаву та відтворювану продуктивність. Температурні уставки по зонах формували поступовий розігрів на початку екструдера, вихід на робочий рівень у середній частині та м'яке зниження перед головою екструдера. Для композиції на основі LDPE температурний профіль був найнижчим у серії, із виходом на температуру розплаву 171 °С та температурою голови 166 °С. Для композиції на основі LLDPE температури дещо збільшені, а температура розплаву становила 192 °С при температурі голови 193 °С. Для композиції на основі HDPE застосовано найвищі уставки, а температура розплаву досягала 207 °С при температурі голови 204 °С (Табл. 3.3). Таким чином, при переході від LDPE до HDPE процес вели за вищих температур по всій довжині циліндра, що забезпечувало стабільність потоку розплаву й змішування для більш жорсткої матриці при високому вмісті дисперсного компонента. [139]

Таблиця 3.3 – Умови компаундування оксиду кальцію з різними типами поліетилену

Зразок	LD1	LLD1	HD1
Композиція			
LLDPE, %	-	70	-
HDPE, %	-	-	70
LDPE, %	70	-	-
Caloxol PG, %	30	30	30
Компаундування			
Частота обертання шнеку, об/хв	2.4	2.2	2.2
Температура зони 1, °С	166	177	193
Температура зони 2, °С	168	180	195
Температура зони 3, °С	170	185	200
Температура зони 4, °С	171	188	204
Температура зони 5, °С	173	195	210
Температура зони 6, °С	175	200	216
Температура зони 7, °С	177	204	216
Температура зони 8, °С	177	204	216
Температура зони 9, °С	177	204	216
Температура зони 10, °С	177	204	216

Температура зони 11, °C	175	200	215
Температура зони 12, °C	170	196	212
Температура голови, °C	166	193	204
Температура розплаву, °C	171	192	207
Швидкість тягнучого пристрою, м/с	0.71	0.68	0.66
Тиск на фільтрі розплаву, бар	21	18	24
Продуктивність, кг/год	12.3	11.8	11.4
Діаметр гранули, мм	2	2.1	2
ПТР гранули, г/10 хв	19.2	4.1	10.8

Кінематичні параметри узгоджували з обраними тепловими режимами. Частота обертання шнеку для LDPE композиції становила 2.4 об/хв, тоді як для LLDPE та HDPE композицій 2.2 об/хв. Швидкість тягнучого пристрою зменшувалась у ряду LDPE, LLDPE, HDPE та становила 0.71 м/с, 0.68 м/с і 0.66 м/с відповідно. Продуктивність змінювалась закономірно: 12.3 кг/год для LDPE композиції, 11.8 кг/год для LLDPE композиції та 11.4 кг/год для HDPE композиції. У межах експерименту це означає, що для HDPE, попри вищі температури, швидкість тягнучого пристрою були дещо зменшені, що обумовлено потребою стабілізувати формування потоку екструдату та тиск на фільтрі розплаву при високому вмісті оксиду кальцію.

Показовим індикатором якості компаундування є тиск на фільтрі розплаву. Для LLDPE композиції він найнижчий і становив 18 бар, для LDPE композиції 21 бар, для HDPE композиції найвищий і становив 24 бар. Комбінація найвищого тиску на фільтрі з найнижчою продуктивністю для HDPE композиції вказує, що саме ця матриця формувала найбільший опір потоку розплаву в зоні фільтрації за сталої масової частки оксиду кальцію та заданих температур. Для LLDPE композиції, навпаки, спостерігався мінімальний тиск на фільтрі при проміжній продуктивності, що є технологічно зручним режимом із погляду стабільності процесу.

Отриману гранулу уніфікували за розміром, щоб зменшити вплив геометрії на подальші сорбційні вимірювання. Діаметр гранули становив 2.0 мм для LDPE композиції, 2.1 мм для LLDPE композиції та 2.0 мм для HDPE композиції. За близьких діаметрів зручно зіставляти сорбційні криві, оскільки відмінності в площі зовнішньої поверхні та в характерному розмірі частинки

гранули є мінімальними, а головним чинником залишається склад і структура композиту.

Окремо оцінювали показник текучості розплаву гранули як кінцевий індикатор перероблюваності вже сформованого композита. Для гранули LDPE композиції ПТР становив 19 г/10 хв, для гранули LLDPE композиції 4 г/10 хв, для гранули HDPE композиції 10 г/10 хв. Щоб показати масштаб зміни, ці значення зіставлено з ПТР вихідних полімерів, наведеними в технічній документації. Порівняння показує, що після компаундування ПТР зменшився для всіх трьох систем. Для LDPE композиції зниження становить від 55 до 19 г/10 хв, тобто приблизно у 2.9 раза. Для LLDPE композиції зниження становить від 20 до 4 г/10 хв, тобто у 5 разів. Для HDPE зниження становить від 31 до 10 г/10 хв, тобто приблизно у 3.1 раза. У межах постановки експерименту це означає, що гранула композита має істотно іншу текучість розплаву, ніж вихідна матриця, і ця відмінність є матрицезалежною навіть за однакового вмісту оксиду кальцію 30%.

Сукупно режими компаундування та отримані характеристики гранули задають стартові умови для наступних сорбційних дослідів композитів. Для кожної матриці забезпечено керований температурний профіль, стабільну температуру розплаву, контрольований тиск на фільтрі та близьку геометрію гранули, а відмінність у ПТР після компаундування зафіксована як технологічно значущий результат, який потрібно враховувати під час подальшого аналізу.

3.2.2 Дослідження властивостей поглинальних полімерних композитів

У подальшому дослідженні оцінювались властивості поглинальних полімерних композитів на основі поліетиленів з масовою часткою оксиду кальцію 30%. Для того, щоб одночасно відтворити реальну технологічну переробку та отримати зразки придатної геометрії для випробувань, спочатку готували гранулу компаунду, а далі з гранули відливали стандартні лопатки для механічних випробувань. Паралельно з цим з гранули формували плівки, які використовували для визначення паропроникності. Поглинальну здатність оцінювали за відносним

приростом маси під час витримування при 100% відносної вологості з джерелом пари у вигляді дистильованої води, як це передбачено методикою розділу 2.

Після введення 30% осушувального компонента та одержання виробів показник текучості розплаву лопаток становив 4.6 г/10 хв для композиту на основі LLDPE, 11.4 г/10 хв для композиту на основі HDPE та 19.8 г/10 хв для композиту на основі LDPE. Таке зниження ПТР можна пояснити тим, що введення значної частки дисперсної фази підвищує в'язкість системи і зменшує показник текучості розплаву, а різниця між матрицями зберігає очікуваний порядок, де композит на LLDPE має найнижчий показник текучості розплаву серед трьох (Табл. 3.4).

Окремо потрібно зазначити аспект повторної переробка. За умов компаундування та подальшого лиття під тиском полімер проходить додаткові термомеханічні навантаження. Деяке зростання показника текучості розплаву виробів порівняно з гранулою спостерігалось вже не через рецептуру, а через часткову деградацію макроланцюгів під час повторного нагріву і зусилля зсуву. [140]

Таблиця 3.4 – Властивості композитних поглинальних матеріалів на основі поліетиленів різного типу

Зразок	LL1	HD1	LD1
Композиція			
LLDPE, %	70		
HDPE, %		70	
LDPE, %			70
Caloxol PG, %	30	30	30
Фізико-механічні властивості			
ПТР, г/10 хв	4.6	11.4	19.8
Видовження при розриві, %	318	227	154
Міцність при розриві, МПа	34.5	39.67	17.25
Ударна в'язкість, кДж/м ²	44.87	11.44	16.21
Щільність, кг/дм ³	1.63	1.66	1.64
Паропроникність, г/м ² /год	0.80	0.26	0.71
Вологопоглинання			
Відносна вологість, %	100	100	100
Середовище	ДВ	ДВ	ДВ
Збільшення об'єму, %	9.87	9.64	9.72

Фізико механічні властивості композитів суттєво залежать від типу поліетиленової матриці, навіть за однакової масової частки осушувального компонента 30%. За даними випробувань, композит на основі LLDPE має найбільше видовження при розриві 318% і високу ударну в'язкість 44.87 кДж/м², що вказує на збереження відносно високої деформаційної здатності та енергоємності руйнування у присутності наповнювача. Композит на основі HDPE демонструє найвищу міцність при розриві 39.67 МПа, але при цьому має нижчу ударну в'язкість 11.44 кДж/м² і нижче видовження 227%, що узгоджується з більш жорстким характером матриці. Композит на основі LDPE має найнижчу міцність при розриві 17.25 МПа і найнижче видовження 154% серед трьох, при цьому ударна в'язкість 16.21 кДж/м² є вищою, ніж у композиту на HDPE, але істотно нижчою, ніж у композиту на LLDPE. В цілому, всі фізико-механічні властивості композитів узгоджуються з властивостями самих полімерів і демонструють близьке зниження видовження при розриві і ударної в'язкості. [141]

Усі три композити мають близькі значення щільності, в межах 1.63–1.66 кг/дм³, що узгоджується з введенням значної частки неорганічної фази. Таке збільшення щільності є технологічно важливим, оскільки воно впливає на масу виробу та на оцінювання поглинання у перерахунку на одиницю маси зразка.

Паропроникність визначали за методикою ISO 2528 у модифікації, описаній у підрозділі 2.4.3, де швидкість проходження водяної пари оцінювали за зміною маси води в герметичній ємності, яка перекривалась плівкою з відомою площею, при температурі 23 °С. Ключовою особливістю саме поглинальних плівок є те, що водяна пара, яка надходить до матеріалу, може не лише проходити крізь плівку як транспортний потік, а й додатково зв'язуватись у товщі плівки завдяки хімічній взаємодії осушувального компонента з вологою. Саме тому у таких композитах виміряна інтенсивність втрати маси води в ємності може зростати, оскільки волога додатково вилучається з газової фази у тверду фазу плівки.

Експериментально для плівок з 30% осушувального компонента отримано такі значення паропроникності: 0.80 г/м²/год для композиту на LLDPE, 0.26 г/м²/год для композиту на HDPE та 0.71 г/м²/год для композиту на LDPE. Для

порівняння, паропроникність чистих полімерів становила 0.77 г/м²/год для LLDPE, 0.24 г/м²/год для HDPE та 0.69 г/м²/год для LDPE. Різницю зручно показати як відносне зростання. Для LLDPE це близько 3.9% зростання, для LDPE близько 2.9% зростання, а для HDPE близько 8.3% зростання. Таким чином, для всіх трьох матриць спостерігається зростання вимірної паропроникності після введення осушувального компонента, а найбільший відносний ефект проявився для системи на основі. Інтерпретаційно це узгоджується з методикою вимірювання, де показник формується з масової втрати води в ємності, а не з прямого вимірювання лише дифузійного потоку, і тому включає внесок зв'язування вологи у плівці.

Кінетика поглинання вологи усіх композитів має спільну форму для трьох матриць. На перших добах приріст маси є відносно повільним і поступово зростає, без різкого стартового стрибка, який характерний для силікагелю (Рис. 3.3). Далі спостерігається перехід у квазілінійний режим зростання на проміжку приблизно до другого місяця. Після цього криві виходять на плато та коливаються в межах вузького інтервалу. На 90 добу відносний приріст маси становить 11.32% для композиту на основі LLDPE, 11.33% для композиту на LDPE та 11.10% для композиту на HDPE.

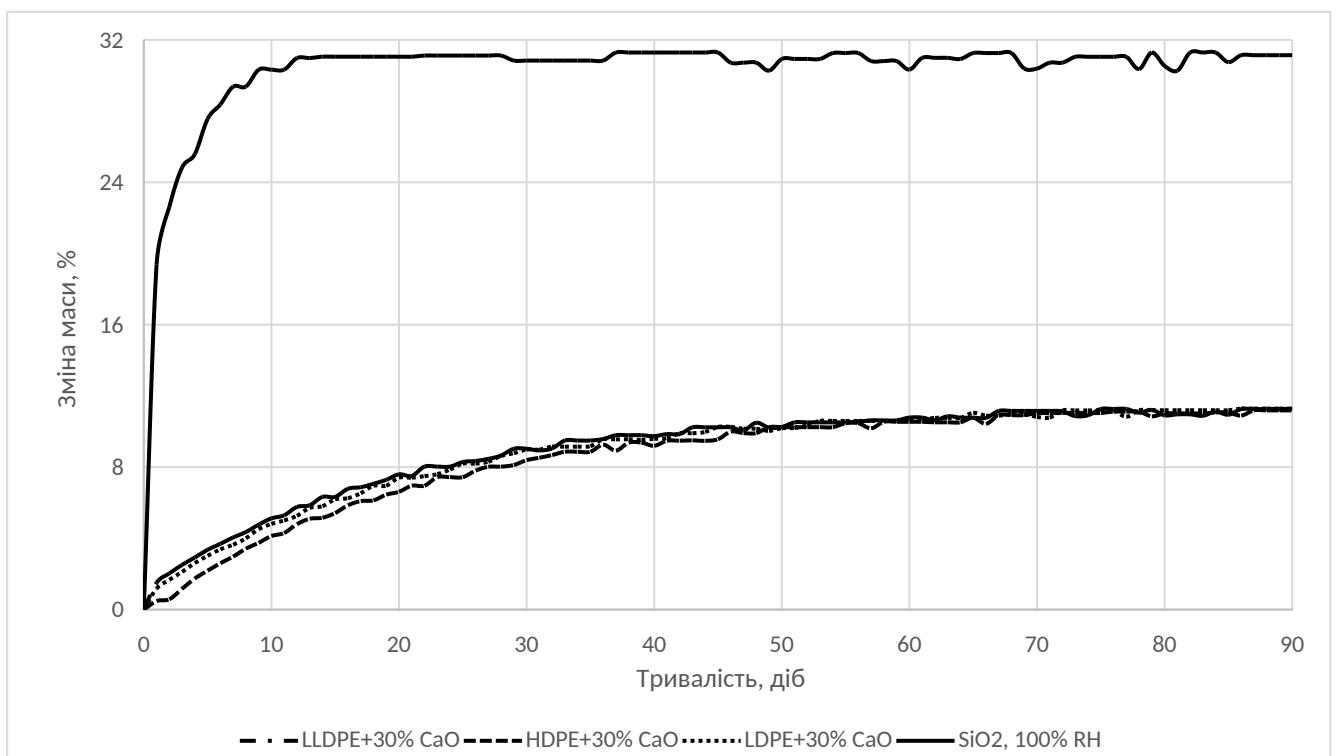


Рисунок 3.3 – Кінетика сорбції комерційного силікагелю та полімерних композитів на основі оксиду кальцію

Важливо, що відмінності між матрицями за кінцевим рівнем невеликі, а форма кривих дуже близька. Це означає, що у режимі 100% відносної вологості саме наявність осушувальної фази в кількості 30% задає загальний рівень масонакопичення, тоді як тип поліетилену сильніше проявляється у механічних характеристиках, а не у кінцевій поглинальній ємності. Одночасно з приростом маси фіксувалось збільшення об'єму лопаток на рівні близько 9.6–9.9%, що узгоджується з поступовим накопиченням продуктів реакції осушувального компонента з водяною паром та з набуханням структури композиту в процесі сорбції. Механізм зв'язування води оксидом кальцію через утворення гідроксиду кальцію є визначальним для пояснення того, чому композит продовжує набирати масу, навіть коли дифузійний потік через полімерну матрицю стає повільним.

Порівняння з еталонним силікагелем на графіку показує дві принципові відмінності. Перша відмінність полягає у стартовій кінетиці. Силікагель набирає масу дуже швидко на перших днях та виходить на плато вже на ранній стадії. Композити, навпаки, набирають масу повільніше і виходять на значно нижчий рівень плато. Друга відмінність полягає у досягнутій ємності. Для силікагелю на графіку плато знаходиться близько 31%, тоді як для композитів плато знаходиться близько 11%. Це співвідношення є очікуваним, оскільки у композиті осушувальна фаза становить лише частину об'єму і додатково екранується полімерною матрицею, а для силікагелю вся маса зразка є активною сорбційною фазою.

У сукупності результати цього підрозділу показують, що перехід від гранули композиту до лопаток дозволив оцінити реальну поведінку матеріалу після технологічної переробка у два етапи. По фізико-механічним властивостям найбільш збалансованим за деформаційною здатністю та ударною в'язкістю виявився композит на основі LLDPE, тоді як композит на HDPE забезпечив максимальну міцність, але з нижчою ударною в'язкістю. За вологопоглинанням у режимі 100% відносної вологості всі три композити демонструють близький

кінцевий рівень зростання маси, а їх кінетика істотно повільніша і менш ємнісна, ніж у еталонного силікагелю. Методика паропроникності додатково підкреслює, що у присутності оксиду кальцію вимірний масоперенос води через плівку зростає, оскільки частина водяної пари вилучається з газової фази шляхом хімічного зв'язування у товщі плівки.

3.3 Дослідження впливу вмісту оксиду кальцію на властивості полімерних композиційних матеріалів

На основі результатів досліджень попереднього підрозділу можна стверджувати що вміст оксиду кальцію у складі полімерного композиту на рівні 30% є недостатнім для досягнення ємності вологопоглинання комерційних поглиначів вологи. У зв'язку з цим було прийнято рішення про збільшення вмісту поглинального компонента у складі полімерного композиту.

Умови отримання таких композиційних матеріалів наведено у Табл. 3.5. В якості полімерної матриці було обрано лінійний поліетилен низької щільності як такий, що володіє достатньо високою паропроникністю та збалансованими фізико-механічними властивостями.

Таблиця 3.5 – Властивості композитних поглинальних матеріалів на основі поліетиленів різного типу

Зразок	LLD1	LLD2	LLD3	LLD4	LLD5	LLD6
Композиція						
LLDPE, %	70	60	50	40	30	20
Caloxol PG, %	30	40	50	60	70	80
Компаундування						
Частота обертання шнеку, об/хв	2.2	2.4	2.4	2.2	2	1.7
Температура зони 1, °C	177	177	175	175	166	166
Температура зони 2, °C	180	180	176	176	167	167
Температура зони 3, °C	185	185	181	181	175	175
Температура зони 4, °C	188	188	183	183	180	180
Температура зони 5, °C	195	195	192	192	185	185
Температура зони 6, °C	200	200	195	195	190	190
Температура зони 7, °C	204	204	200	200	195	195
Температура зони 8, °C	204	204	200	200	195	195
Температура зони 9, °C	204	204	200	200	197	197
Температура зони 10, °C	204	204	200	200	197	197

Температура зони 11, °С	200	200	195	195	193	193
Температура зони 12, °С	196	196	193	193	192	192
Температура голови, °С	193	193	192	192	192	192
Температура розплаву, °С	192	191	193	193	191	192
Швидкість тягучого пристрою, м/с	0.68	0.71	0.71	0.65	0.59	0.50
Тиск на фільтрі розплаву, бар	18	20	23	28	33	40
Продуктивність, кг/год	11.8	14.09	15.90	16.22	16.25	15.09
Діаметр гранули, мм	2.1	2	2	2	2	2
ПТР гранули, г/10 хв	4.1	4.0	3.8	3.6	3.2	2.7

У цій серії експериментів виконано компаундування поглинальних композицій на основі LLDPE з поетапним підвищенням частки оксиду кальцію від 30% до 80%. Зразки LLD1–LLD6 сформовано за принципом послідовної заміни полімерної матриці мінеральною фазою.

Під час добору режимів ключовою практичною обставиною виявився саморозігрів системи при високому наповненні оксидом кальцію. Через інтенсивні зсувні деформації у високонаповненому потоці і додаткове тертя абразивної мінеральної фази фактична теплопродукція зростала, тому задані температури зон доводилось знижувати зі збільшенням частки оксиду кальцію. Це чітко видно по профілю нагріву: для композицій із 30–40% оксиду кальцію (LLD1–LLD2) верхні зони працювали на рівні 204 °С, тоді як для композицій із 70–80% оксиду кальцію (LLD5–LLD6) відповідні зони знижено до 195–197 °С, а початкові зони до 166–167 °С. При цьому температура розплаву зберігалась у вузькому інтервалі 191–193 °С, тобто тепловий режим підбирали так, щоб компенсувати саморозігрів і утримати стабільний потік розплаву на виході з голови.

Зі зростанням вмісту оксиду кальцію зростало навантаження на привід і опір потоку. Це відобразилось у зміні частоти обертання шнека: для середнього вмісту оксиду кальцію вона становила 2.4 об/хв, але при переході до високих наповнень оберти доводилось поступово знижувати до 1.7 об/хв. Для композицій з 70% і 80% оксиду кальцію компаундування вже було ускладненим саме через зростання навантаження на двигун, тому зменшення обертів використовували як необхідний інструмент стабілізації процесу, щоб уникати аварійних режимів і забезпечити безперервність компаундування. Паралельно з цим закономірно зростав тиск на фільтрі розплаву від 18 бар у LLD1 до 40 бар у LLD6, що відображає

зростання гідродинамічного опору при зменшенні частки полімерної фази і збільшенні частки твердих частинок. [142, 143]

Зміна швидкості тягнучого пристрою також узгоджується з утрудненням потоку розплаву. За нижчих рівнів наповнення швидкість становила 0.71 м/с, тоді як при 60% оксиду кальцію вона зменшена до 0.65 м/с, а при 70–80% до 0.59–0.50 м/с. Це був вимушений технологічний компроміс: зі зростанням тиску та ризику нестабільної грануляції витяг довелось знижувати, щоб стабілізувати формування гранули і зменшити кількість дефектів та обривів. Діаметр гранули в серії загалом утримувався на рівні 2.0 мм.

Продуктивність у серії зростала від 11.8 кг/год до 15.09 кг/год. Така залежність пояснюється тим, що збільшення масової частки мінеральної фази збільшує загальну щільність композиту, однак при граничних наповненнях 80% керованість процесу погіршується і продуктивність обмежується вже не подачею, а навантаженням на привід, ростом тиску на фільтрі і необхідністю знижувати оберти та швидкість витяжки. [144]

Реологічний стан гранули, оцінений за показником текучості розплаву, монотонно знижується від 4.1 г/10 хв до 2.7 г/10 хв. Це відображає систематичне зростання в'язкості високонаповненого потоку розплаву при збільшенні частки твердих частинок і зменшенні частки полімерної матриці. Для цієї серії важливо, що зниження показника текучості розплаву відбувається одночасно з ростом тиску на фільтрі, тобто обидві ознаки узгоджено вказують на підвищення опору потоку і загальне ускладнення компаундування.

Окремим технологічним ускладненням саме для композицій із 70–80% оксиду кальцію було те, що під час компаундування інколи спостерігалось виділення оксиду кальцію із зон дегазації екструдера. Така поведінка ускладнює підтримання чистоти робочої зони і стабільності подачі, а також кінцева гранула є пильною, тобто має підвищену кількість дрібнодисперсної фракції на поверхні. У контексті подальших випробувань це є не лише технологічною незручністю, а й важливим спостереженням щодо меж наповнення, за яких процес ще залишається керованим без суттєвих побічних ефектів у грануляції та пилінні.

На основі отриманих композитів було проведено дослідження кінетики поглинання води тими матеріалами (Рис. 3.4). На відміну від порошку, тут доступ водяної пари до оксиду кальцію визначається не лише властивостями самого сорбенту, а й тим, як він ізольований та розподілений у полімері, а також тим, як швидко водяна пара проходить через полімерний об'єм до частинок. Саме тому на графіку очікувано домінують дві ознаки. Перша ознака це суттєве уповільнення стартової кінетики для композитів відносно чистого порошку та, особливо, силікагелю. Друга ознака це виражена залежність як швидкості, так і досягнутого рівня відносного приросту маси від вмісту оксиду кальцію.

Крива силікагелю за 100% відносної вологості демонструє швидке масонакопичення на ранньому етапі та ранній вихід на плато. Така форма кривої є типовою для пористих адсорбентів, де основний внесок пов'язаний з фізичною адсорбцією водяної пари на розвиненій внутрішній поверхні та встановленням рівноваги за заданої вологості. У межах цього експерименту силікагель фактично задає верхню межу швидкості сорбції на старті, з якою далі порівнювали полімерні композити.

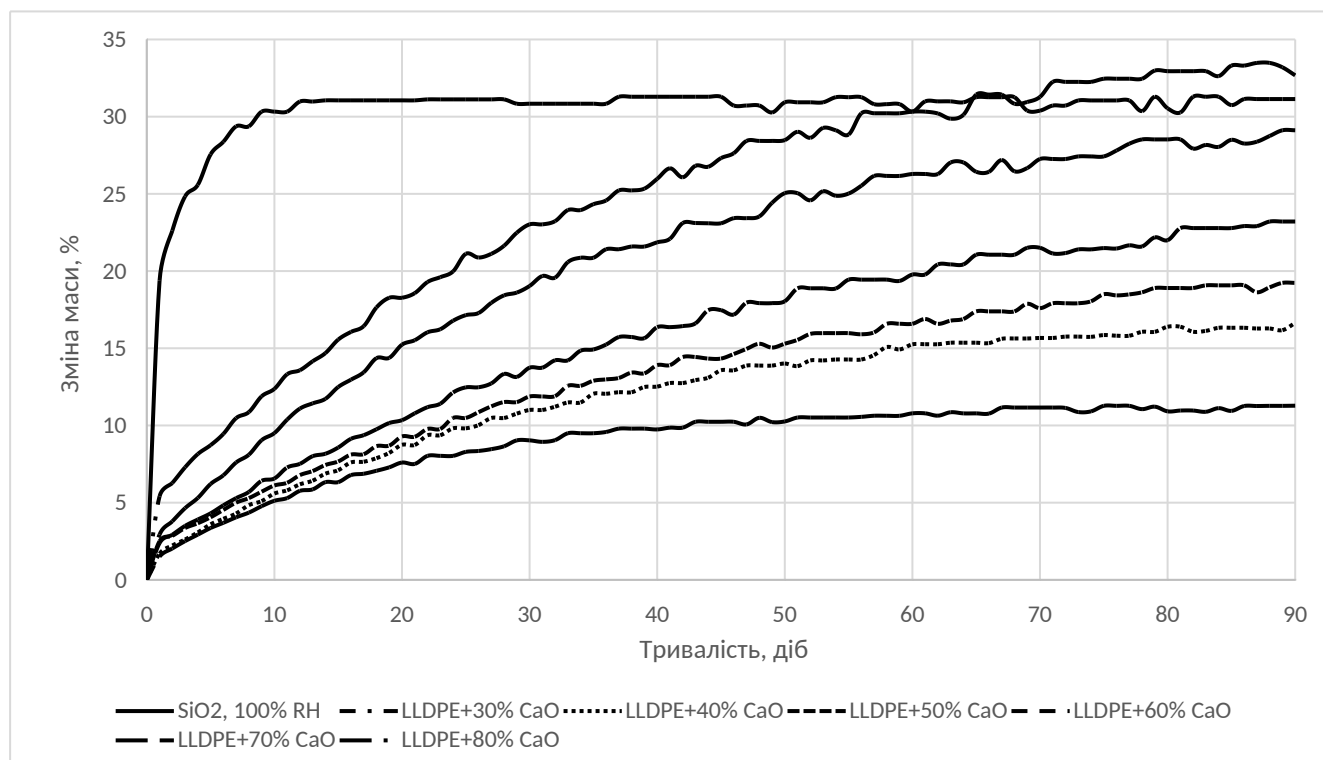


Рисунок 3.4 – Кінетика сорбції комерційного силікагелю та полімерних композитів на основі оксиду кальцію

Для гранул LLDPE з оксидом кальцію стартова ділянка є значно пологішою, і чітко видно градацію за вмістом активної фази. За 30% оксиду кальцію відносний приріст маси зростає повільно та виходить на найнижчий кінцевий рівень. Підвищення вмісту оксиду кальцію до 40% і 50% супроводжується підняттям усієї кривої вгору, але форма кривої зберігається. Найінтенсивніший приріст у довготривалій частині спостерігається для 60%, 70% і 80%, причому для цих складів характерне продовження зростання майже на всьому горизонті 90 діб.

Важливим є те, що різниця між складами наростає з часом. На перших добах криві розташовані відносно близько одна до одної, тоді як після кількох тижнів з'являється стабільне розшарування за вмістом оксиду кальцію. Це означає, що визначальним стає не миттєва сорбційна здатність активної фази як такої, а сумарний масоперенос водяної пари до частинок у полімерному середовищі та поступове залучення все більшої частки сорбенту в роботу. У літературі для поліолефінових десикантних плівок і композитів підкреслюється, що водопоглинання та ефективна проникність залежать від дисперсності та доступності частинок сорбенту в полімерній матриці, а кінетика часто визначається дифузійними обмеженнями в полімері та шляхами переносу в структурі композиту.

Порівняння з силікагелем показує принципову відмінність: силікагель швидко досягає квазістаціонарного стану, тоді як композити з оксидом кальцію мають розтягнуту кінетику і виходять на умовне плато значно пізніше або взагалі не демонструють чіткого плато в межах 90 діб. Це узгоджується з тим, що для оксиду кальцію масонакопичення може включати хімічне зв'язування води через гідратацію, тоді як для силікагелю домінує фізична адсорбція. У випадку композитів додатковим фактором виступає те, що реакційно здатна фаза не контактує з парою безпосередньо як порошок, а отримує воду через полімерне середовище.

Залежність кінцевого рівня від вмісту оксиду кальцію має очікуваний характер: що більше активної фази закладено в одиницю маси гранули, то вищим стає відносний приріст маси за однакових умов вологості. Це видно по тому, як крива 80% оксиду кальцію формує найбільший приріст, а 70% і 60% займають проміжні положення. Водночас важливо, що зростання вмісту оксиду кальцію не призводить до пропорційного прискорення старту вологопоглинання, і різниця проявляється переважно в довготривалій частині. У контексті технології це означає, що підвищення частки сорбенту дає вигреш у досягнутій ємності, але не гарантує аналогічного вигрешу у швидкості вологопоглинання на коротких термінах. Практично це може бути корисно у застосуваннях, де пріоритетом є не швидке поглинання вологи, а довгострокове її поглинання із більшою ємністю. Першими на думку з таких застосувань спадають морські перевезення.

Окремо слід підкреслити, що для високонаповнених систем 70% і 80% характерна найбільша тривалість зростання та найбільша чутливість до часу експозиції. Це важливо для подальшого переходу від гранули до форм виробів, де геометрія та шлях дифузії пари через полімер можуть додатково змінювати співвідношення між швидкістю та досягнутою ємністю.

Узагальнюючи, введення оксиду кальцію в LLDPE формує керовану шкалу вологопоглинання: збільшення вмісту сорбенту підвищує відносний приріст маси та подовжує активну частину кінетики, але водночас полімерна матриця зберігає роль бар'єра, через що композит поступається силікагелю за швидкістю на ранніх термінах. Така поведінка відповідає загальним уявленням про десикантні поліолефінові матеріали, де водопоглинання поєднується з переносом через полімер і доступністю диспергованого сорбенту.

Після завершення сорбційних випробувань на гранулі для серії LLD1–LLD6 було виготовлено два типи виробів для подальших вимірювань. Лопатки використовували для оцінювання показника текучості розплаву та фізико механічних характеристик. Плівки використовували для визначення паропроникності за методикою Розділу 2, тобто за зменшенням маси води в герметичній ємності. Додатково для кожної композиції визначали збільшення

об'єму після виходу зразків на плато вологопоглинання за 100% відносної вологості у середовищі дистильованої води.

Для композитів із підвищенням вмісту оксиду кальцію від 30 до 80% показник текучості розплаву лопаток зменшувався від 4.6 до 3.1 г/10 хв (Табл. 3.6). Це узгоджується з очікуваним впливом високонаповнених систем, де зростання частки твердих частинок підвищує ефективну в'язкість розплаву та знижує інтенсивність потоку розплаву за стандартного навантаження під час випробування.

Порівняння з показником текучості розплаву гранули для тих самих композицій показує, що після лиття під тиском він стає дещо вищим. Для гранули цей показник лежить у діапазоні 4.1–2.7 г/10 хв, тоді як для лопаток 4.6–3.1 г/10 хв. Така різниця відповідає практиці багаторазової переробки поліолефінів, коли додаткове термомеханічне навантаження під час компаундування та подальшого формування виробів може супроводжуватися зміною молекулярно масових характеристик і, як наслідок, зростанням показника текучості розплаву.

Таблиця 3.6 – властивості поглинальних композитів із різним вмістом оксиду кальцію

Зразок	LLD1	LLD2	LLD3	LLD4	LLD5	LLD6
Композиція						
LLDPE, %	70	60	50	40	30	20
Caloxol PG, %	30	40	50	60	70	80
Силікагель КСМГ						
Фізико-механічні властивості						
ПТР, г/10 хв	4.6	4.3	4.4	4.1	3.8	3.1
Видовження при розриві, %	318	264	221	157	106	58
Міцність при розриві, МПа	34.5	34.3	33.7	32.2	30.9	29.2
Ударна в'язкість, кДж/м ²	44.87	35.86	26.47	19.84	13.58	9.61
Щільність, кг/дм ³	1.63	1.87	2.11	2.35	2.58	2.82
Паропроникність, г/м ² /год	0.80	0.82	0.83	0.87	0.89	0.92
Вологопоглинання						
Відносна вологість, %	100	100	100	100	100	100
Середовище	ДВ	ДВ	ДВ	ДВ	ДВ	ДВ
Збільшення об'єму, %	9.87	26.11	33.12	39.61	46.82	52.34

Зі збільшенням вмісту оксиду кальцію спостерігається системне зниження видовження при розриві від 318% для LLD1 до 58% для LLD6. Паралельно ударна в'язкість зменшується від 44.87 до 9.61 кДж/м². Такий профіль властивостей типовий для полімерних композитів із жорсткою дисперсною фазою, коли зростає ймовірність локальної концентрації напружень на межі поділу фаз і знижується здатність матеріалу до пластичної деформації.

На цьому тлі міцність при розриві зростає від 34.5 до 44.8 МПа. У межах цієї серії це означає, що внесок мінеральної фази в опір руйнуванню за розтягу переважає втрату пластичності, принаймні до 80% наповнювача. Для наповнених поліолефінів підвищення міцності можливе за рахунок зростання жорсткості та зміни характеру деформації матриці в присутності частинок, хоча величина ефекту істотно залежить від дисперсності та міжфазної взаємодії.

Щільність композитів монотонно зростає від 1.63 до 2.82 кг/дм³ при переході від 30 до 80% оксиду кальцію. Така зміна є прямим наслідком заміщення частини полімерної матриці мінеральною фазою з вищою густиною.

Паропроникність плівок для композитів з оксидом кальцію перебуває у межах 0.80–0.92 г/м²/год та зростає зі збільшенням вмісту наповнювача. Для порівняння, паропроникність чистих полімерів становить 0.77 г/м²/год для LLDPE, 0.69 г/м²/год для LDPE і 0.24 г/м²/год для HDPE. Таким чином, для систем на основі LLDPE введення оксиду кальцію приводить до підвищення вимірної паропроникності відносно чистої матриці.

Ключовою умовою інтерпретації тут є те, що випробування виконувалося гравіметричним методом за принципом зменшення маси води в герметичній ємності. За наявності реакційноздатної поглинальної фази водяна пара, що пройшла через плівку, додатково зв'язується композитом. У такій постановці зменшення маси води в ємності відображає не лише транспорт через плівку, а й споживання вологи композитом, тому зростання розрахованої паропроникності є очікуваним для плівок із хемосорбційною дією.

Збільшення об'єму композитів після виходу на плато за 100% відносної вологості зростає разом із часткою оксиду кальцію (Рис. 3.5), і цей тренд доцільно

пояснювати через фазові перетворення мінеральної складової та пов'язані з ними зміни густини і молярного об'єму. Оксид кальцію є щільною фазою з густиною близько 3.30 кг/дм^3 . Для кальцій гідроксиду густина нижча, близько 2.24 кг/дм^3 , а для кальцій карбонату, близько 2.71 кг/дм^3 . Таке співвідношення означає, що під час перетворення оксиду кальцію у кальцій гідроксид тверда фаза стає менш щільною, а отже за тієї самої кількості кальцію займає більший об'єм, ніж вихідний оксид.



Рисунок 3.5 – фото дослідного зразка LLD6 до та після повного вологопоглинання

Ключовим є не лише зменшення густини продуктів реакції, а й те, що під час взаємодії оксиду кальцію з водяною парою у тверду фазу входить вода у хімічно зв'язаному стані. Це збільшує масу і одночасно змінює кристалічну будову, що відображається у зростанні молярного об'єму твердої фази. Для системи оксид кальцію – кальцій гідроксид у літературі наводять молярні об'єми $16.9 \text{ см}^3/\text{моль}$ для оксиду кальцію та $33.1 \text{ см}^3/\text{моль}$ для кальцій гідроксиду, тобто перехід до гідроксиду дає майже двократне збільшення об'єму твердої фази, якщо порівнювати еквівалентну кількість кальцію.

У полімерному композиті ці мінеральні перетворення проявляються як макроскопічне збільшення об'єму через два взаємопов'язані механізми. Перший механізм — власне збільшення об'єму твердої мінеральної фази внаслідок переходу оксиду кальцію у кальцій гідроксид і частково у кальцій карбонат. Другий механізм — структурна перебудова композиту під дією локальних напружень: зростання об'єму частинок і продуктів реакції в поровому просторі та на межі

поділу фаз спричинювало утворення мікротріщин, розкриття міжфазних зазорів і формування додаткової відкритої пористості. У такій структурі частина вологи додатково утримується фізично, а сумарний геометричний об'єм зразка зростає сильніше, ніж це впливало б лише з ідеалізованої зміни молярного об'єму твердої фази.

Саме тому при збільшенні вмісту оксиду кальцію від 30% до 80% зростає не лише сорбційний потенціал, а й масштаб об'ємних змін після виходу на плато. За невеликої частки мінеральної фази полімерна матриця ще здатна частково компенсувати локальне розширення, і збільшення об'єму залишається відносно помірним. За високих вмістів оксиду кальцію формується більш зв'язана мінеральна складова, матриця втрачає здатність ефективно релаксувати напруження, а об'ємне розширення продуктів гідратації і карбонізації починає визначати поведінку зразка. Це узгоджується з тим, як у серії LLD1–LLD6 збільшення об'єму на плато за 100% відносної вологості зростає від 9.87% до 52.34% разом із підвищенням частки оксиду кальцію.

Як практичний наслідок, різниця густин оксиду кальцію, кальцій гідроксиду та кальцій карбонату вказує, що мінеральна фаза в композиті під час сорбції вологи є не інертним наповнювачем, а реакційно активним компонентом, здатним створювати суттєвий об'ємний ефект. Це пояснює, чому для композитів з високим вмістом оксиду кальцію потрібна окрема увага до форм-фактора, геометрії та умов застосування, де зростання об'єму може впливати на стабільність виробу і на відтворюваність сорбційної кінетики.

3.4 Дослідження впливу гранулометрії полімерних композитів на кінетику поглинання вологи

Після серії дослідів із композитами на основі LLDPE з високим вмістом оксиду кальцію нами було висунуто припущення, що практична ефективність такого осушувача визначається не лише складом, а і його гранулометриєю. Для гранульованих осушувачів, які застосовують у пакуванні у вигляді насипної

гранули в перфорованому пакету, геометрія гранули задає площу контакту з водяною парою та характер масоперенесення всередині частинки. У цьому підрозділі перевірялась робоча гіпотеза, що за незмінного складу композиту збільшення діаметра гранули має сповільнювати кінетику поглинання вологи, тоді як досягнута ємність поглинання змінюватиметься значно слабше.

За базу було взято композит LLD6 з 20% LLDPE та 80% оксиду кальцію, одержаний за тією ж технологією та з тими ж режимами компаундування, що використовувались у попередньому підрозділі. Щоб ізолювати саме геометричний чинник, склад композиту, частота обертання шнеку та температурний профіль екструдера під час компаундування не змінювались. Варіювали лише частоту обертання тягнучого пристрою, що дозволило отримати п'ять фракцій гранули з різним середнім діаметром без зміни рецептури та без додаткових стадій обробки. У результаті було сформовано ряд зразків зі середнім діаметром гранули 2.0 мм, 2.5 мм, 3.2 мм, 4.1 мм та 5.5 мм (Табл. 3.7). Інші властивості для цих зразків окремо не вимірювались, оскільки матеріал залишався ідентичним за складом до LLD6, а метою було оцінити саме вплив гранулометрії на кінетику.

Кінетику поглинання вологи досліджували за 100% відносної вологості, за тією ж постановкою досліду та тим самим способом контролю умов, що застосовувались у попередніх підрозділах. На Рис. 3.6 наведено криві зміни маси для композиту з різним діаметром гранули, а також криву для силікагелю як еталонного сорбенту. Загальна форма кривих для композиту з оксидом кальцію зберігається для всіх фракцій: спостерігається початковий період швидшого приросту маси, після чого зростання продовжується на довгому інтервалі часу з поступовим виходом до квазірівноважного рівня наприкінці експерименту. Водночас зі збільшенням діаметра гранули крива стає помітно більш пологою на всій протяжності досліду. Це означає, що за однакових умов композит із крупнішою гранулою набирає масу повільніше і довше виходить на рівень, близький до кінцевого.

Таблиця 3.7 – параметри компаундування композитів із різним середнім діаметром гранули

Зразок	LLD6	LLD61	LLD62	LLD63	LLD64
Композиція					
LLDPE, %	20	20	20	20	20
Caloxol PG, %	80	80	80	80	80
Компаундування					
Частота обертання шнеку, об/хв	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
Температура зони 1, °C	166	166	166	166	166
Температура зони 2, °C	167	167	167	167	167
Температура зони 3, °C	175	175	175	175	175
Температура зони 4, °C	180	180	180	180	180
Температура зони 5, °C	185	185	185	185	185
Температура зони 6, °C	190	190	190	190	190
Температура зони 7, °C	195	195	195	195	195
Температура зони 8, °C	195	195	195	195	195
Температура зони 9, °C	197	197	197	197	197
Температура зони 10, °C	197	197	197	197	197
Температура зони 11, °C	193	193	193	193	193
Температура зони 12, °C	192	192	192	192	192
Температура голови, °C	192	192	192	192	192
Температура розплаву, °C	192	192	192	192	192
Швидкість тягучого пристрою, м/с	0.50	0.45	0.40	0.35	0.30
Тиск на фільтрі розплаву, бар	40	40	40	40	40
Продуктивність, кг/год	15.09	15.09	15.09	15.09	15.09
Діаметр гранули, мм	2	2.5	3.2	4.1	5.5
ПТР гранули, г/10 хв	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7

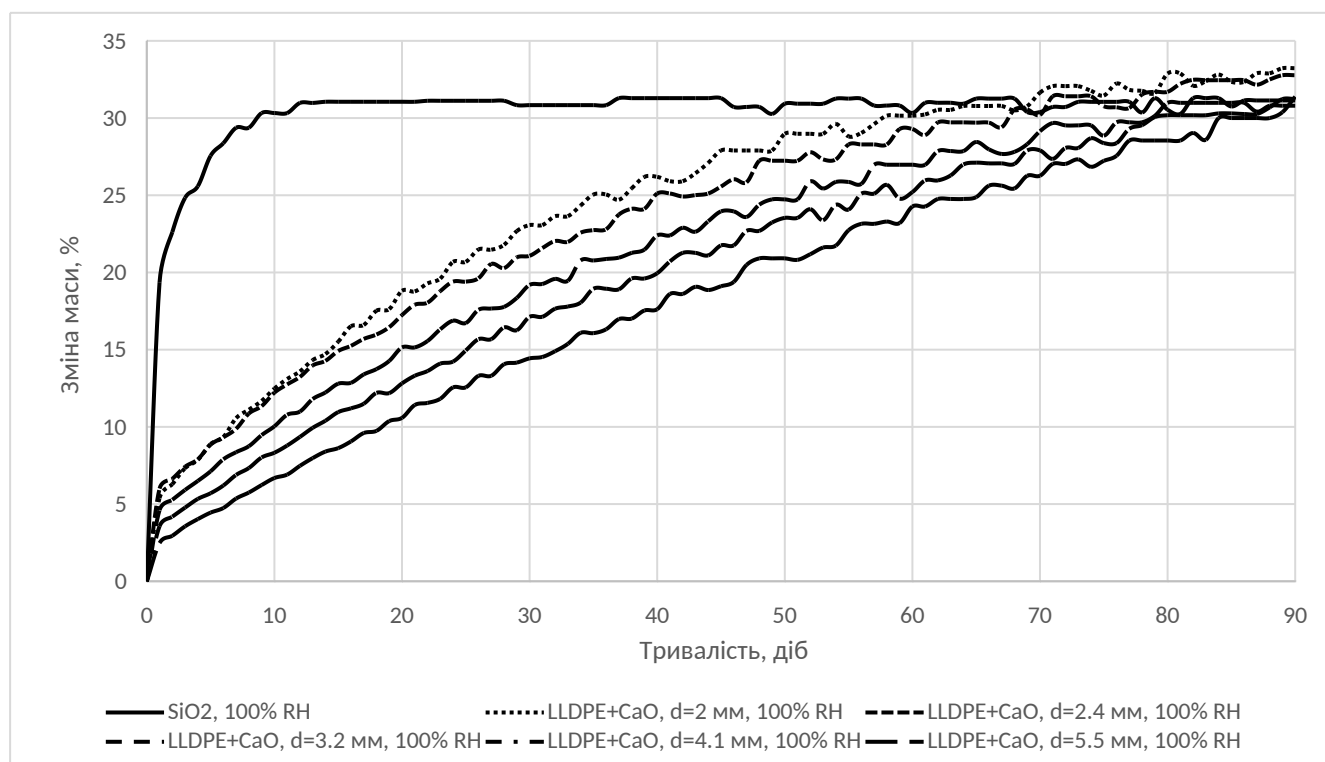


Рисунок 3.6 – Кінетика сорбції комерційного силікагелю та полімерних композитів на основі оксиду кальцію з різним середнім діаметром гранули

Найбільше ефект впливу гранулометрії помітно в середньо- та довготривалій частині кінетики. Для дрібнішої гранули приріст маси на заданий момент часу є вищим, а для найбільш крупної гранули відставання зберігається практично до завершення 90-добового інтервалу. При цьому кінцева ємність поглинання змінюється несуттєво: наприкінці експерименту всі криві зближуються в області близько 30–33% зміни маси. Отже, збільшення діаметра гранули зменшує швидкість реалізації поглинальної здатності значно сильніше, ніж саму досягнуту ємність.

Таку поведінку можна пояснити сукупністю геометричних та масопереносних факторів, які є типовими для гетерогенних процесів у твердих частинках. Для частинок близької форми зовнішня питома площа поверхні на одиницю маси зменшується зі зростанням характерного розміру частинки, а отже зменшується і площа контакту газової фази з матеріалом на одиницю маси композиту. Для систем, де швидкість процесу визначається підводом реагенту до поверхні та транспортом усередині твердої фази, збільшення розміру частинки закономірно підсилює зовнішні та внутрішні дифузійні обмеження, що проявляється як уповільнення кінетичних кривих.

У випадку композитів з оксидом кальцію додатково важливим є те, що поглинання вологи супроводжується хімічними перетвореннями активної фази, а продукти реакцій формуються в твердому стані. Для CaO відомо, що кінетика гідратації залежить від розміру частинок і від розвитку мікроструктури продукту, причому зі збільшенням характерного розміру частинки зростає роль масоперенесення через шар продукту та всередині пористої структури. Аналогічна логіка характерна і для карбонізації кальцієвмісних матеріалів: для крупніших частинок швидкість реакції частіше обмежується дифузією газу крізь шар продуктів та внутрішнім транспортом, що змінює кінетику процесу. У межах цього експерименту це узгоджується з тим, що зі збільшенням діаметра гранули при незмінному складі композиту дифузійний шлях для водяної пари та для продуктів

реакції стає довшим, а ефективна площа контакту активної фази з газовим середовищем на одиницю маси композиту зменшується. Як наслідок, швидкість приросту маси знижується, а крива поглинання стає більш пологою. [145, 146]

Порівняння з еталонним сорбентом додатково підкреслює відмінність форм-фактора композиту від пористого фізичного адсорбенту. Силікагель швидко виходить на плато вже на ранніх термінах, що відповідає швидкому встановленню рівноваги адсорбції водяної пари в пористій структурі. Для композиту з оксидом кальцію приріст маси триває значно довше, і для нього розмір гранули стає суттєвим регулятором швидкості, оскільки визначає площу газотвердого контакту та масштаби дифузійних обмежень у частинці.

Таким чином, зміна середнього діаметра гранули композиту LLD6 у діапазоні 2.0–5.5 мм призводить до помітного сповільнення кінетики поглинання вологи, тоді як кінцева ємність змінюється несуттєво та залишається близькою для всіх фракцій. Це означає, що для практичного застосування у вигляді гранули доцільно контролювати гранулометрію як параметр, що прямо впливає на швидкість осушення на заданому часовому горизонті, навіть якщо рецептура композиту залишається сталою.

3.5 Дослідження впливу гранулометрії оксиду кальцію на кінетику поглинання вологи полімерними композитами

Після встановлення впливу розміру гранули полімерного композиту на поглинання вологи, наступним кроком стало дослідження впливу гранулометрії самого оксиду кальцію на кінетику поглинання вологи. Для цього було підготовлено серію композитів з однаковою часткою полімерної матриці та однаковим вмістом оксиду кальцію 80%, але з різними розмірами фракції оксиду кальцію. Як матрицю в усіх зразках застосовували LLDPE у кількості 20%. Базовими орієнтирами слугували раніше відпрацьовані зразки LLD6 та LLD64 на оксиді кальцію Caloxol PG, а для оцінки впливу гранулометрії оксиду кальцію додатково було виготовлено чотири композити з оксидом кальцію від

постачальників «Хімсейл» (0,2 мм) та «Чарівна грядка» (18 мм). Для кожного з двох нових постачальників формували по дві фракції гранули композиту з діаметром 2 мм та 5.5 мм.

Копанудування виконували з незмінним температурним профілем екструдера, який уже забезпечував стабільний потік розплаву для високо наповнених систем з 80% оксиду кальцію (Табл. 3.8). Температури зон 1–12 підтримували в діапазоні 166–197 °С з виходом на температуру розплаву 192 °С і температурою голови 192 °С для всіх шести зразків. Режим обертання шнеку підбирали з урахуванням навантаження на привід і стабільності потоку розплаву через фільтрувальний вузол. Для Caloxol PG використовували частоту обертання 1.7 об/хв як для гранули 2 мм, так і для 5.5 мм. Для композитів з оксидом кальцію Хімсейл частоту обертання знизили до 1.5 об/хв. Для композитів з оксидом кальцію Чарівна грядка частоту обертання довелося знизити ще суттєвіше, до 0.9 об/хв, оскільки опір потоку розплаву зростає швидше і запас по навантаженню двигуна зменшувався. Це прямо відобразилося на продуктивності. Для Caloxol PG вона становила 15.09 кг/год, для Хімсейл 13.31 кг/год, а для Чарівна грядка 5.52 кг/год.

Ключовою особливістю компаундування композитів з оксидом кальцію від постачальників Хімсейл та Чарівна грядка стала робота фільтрувальної сітки П-48, яка очищує потік розплаву перед формуванням гранули. Під час проходження розплаву через фільтрувальний вузол сітка П-48 швидко забивалася, тому контроль тиску став визначальним для стабільної роботи. У цих серіях тиск на фільтрі не піднімали вище 48 бар. За досягнення цього рівня одразу переходили до заміни сітки, оскільки при 50 бар двигун переходить у захист і екструдер автоматично вимикається. Така тактика дозволяла уникати аварійної зупинки та зберігати відтворюваність режиму для порівняння кінетики сорбції. Для Caloxol PG робочий тиск утримувався на рівні 40 бар, тоді як для Хімсейл і Чарівна грядка фіксували рівень 48 бар як верхню межу, після якої виконували заміну сітки.

Таблиця 3.8 – параметри компаундування композитів із різним діаметром оксиду кальцію

Зразок	LLD6	LLD64	LLD71	LLD72	LLD81	LLD82
Композиція						
LLDPE, %	20	20	20	20	20	20
Caloxol PG, %	80	80	-	-	-	-
CaO "Хімсейл"	-	-	80	80	-	-
CaO "Чарівна грядка"	-	-	-	-	80	80
d98 CaO, мкм	15	15	200	200	320	302
Компаундування						
Частота обертання шнеку, об/хв	1.7	1.7	1.5	1.5	0.9	0.9
Температура зони 1, °C	166	166	166	166	166	166
Температура зони 2, °C	167	167	167	167	167	167
Температура зони 3, °C	175	175	175	175	175	175
Температура зони 4, °C	180	180	180	180	180	180
Температура зони 5, °C	185	185	185	185	185	185
Температура зони 6, °C	190	190	190	190	190	190
Температура зони 7, °C	195	195	195	195	195	195
Температура зони 8, °C	195	195	195	195	195	195
Температура зони 9, °C	197	197	197	197	197	197
Температура зони 10, °C	197	197	197	197	197	197
Температура зони 11, °C	193	193	193	193	193	193
Температура зони 12, °C	192	192	192	192	192	192
Температура голови, °C	192	192	192	192	192	192
Температура розплаву, °C	192	192	192	192	192	192
Швидкість тягнучого пристрою, м/с	0.50	0.30	0.4	0.22	0.07	0.04
Тиск на фільтрі розплаву, бар	40	40	48	48	48	48
Продуктивність, кг/год	15.09	15.09	13.31	13.31	5.52	5.52
Діаметр гранули, мм	2	5.5	2	5.5	2	5.5
ПТР гранули, г/10 хв	2.7	2.7	2.5	2.5	2.5	2.5

Гранулювання проводили без зміни складу та без зміни температурного режиму, а керували лише швидкістю тягнучого пристрою, щоб одержати дві фракції гранули композиту. За показником текучості розплаву гранули композиту на основі «Чарівна грядка» та Хімсейл мали однакове значення 2.5 г/10 хв, тоді як композити на основі оксиду кальцію Caloxol PG мали вище значення – 2.7 г/10 хв. У межах цього підрозділу це важливо зафіксувати як фактичну різницю у реологічній поведінці гранули при однаковому вмісті оксиду кальцію, оскільки вона може впливати на формування структури композиту та на доступність активної фази в умовах сорбції.

Окремо було зафіксовано обмеження, пов'язане з фільтрувальною сіткою П-48, для подальшого опису гранулометрії оксиду кальцію. Оскільки сітка П-48 механічно обмежує проходження крупних частинок у потоці розплаву, під час

аналізу кінетики сорбції для оксиду кальцію Чарівна грядка параметр d_{98} приймався як 320 мкм, тобто як найбільший можливий діаметр отвору фільтрувальної сітки П-48. Це забезпечує узгодженість постановки задачі: реальний розмір найбільших частинок оксиду кальцію, що могли потрапити в готову гранулу композиту, не міг перевищувати цей рівень через обов'язкове проходження через фільтр.

Після одержання серії композитів з однаковим вмістом оксиду кальцію 80% та однаковою матрицею LLDPE 20% було виконано випробування кінетики поглинання води за 100% відносної вологості. Умовно виділяли три рівні крупності активної фази, які надалі використовували для інтерпретації кривих: дрібнодисперсний оксид кальцію з характерним рівнем 15 мкм, середній рівень 200 мкм та грубодисперсний рівень 320 мкм. Для кожної комбінації розміру гранули композиту та гранулометрії оксиду кальцію будували криву відносної зміни маси у часі.

На еталоні силікагелю спостерігався типовий для фізичної сорбції профіль: різкий приріст маси в перші дні та швидкий вихід на плато поблизу 31% уже на ранніх термінах. На цьому тлі композити з оксидом кальцію демонстрували принципово іншу кінетику. По-перше, вони не виходили на раннє плато, а продовжували нарощувати масу протягом усього періоду експерименту. По-друге, форма кривих суттєво залежала від гранулометрії оксиду кальцію, навіть за однакового масового вмісту мінеральної фази та однакових режимів одержання гранули (Рис. 3.7). Це вказувало, що лімітуючими стають не стільки термодинамічна ємність активної фази, скільки доступність її поверхні для контакту з водяною парою всередині полімерної матриці.

Для композитів з дрібнодисперсним оксидом кальцію 15 мкм крива мала найбільш інтенсивну початкову ділянку. Уже в перші 10–20 діб приріст маси був відчутним, а далі спостерігалось плавне, майже монотонне наближення до рівня близького до 33% наприкінці експерименту, як це було показано в попередніх підрозділах.

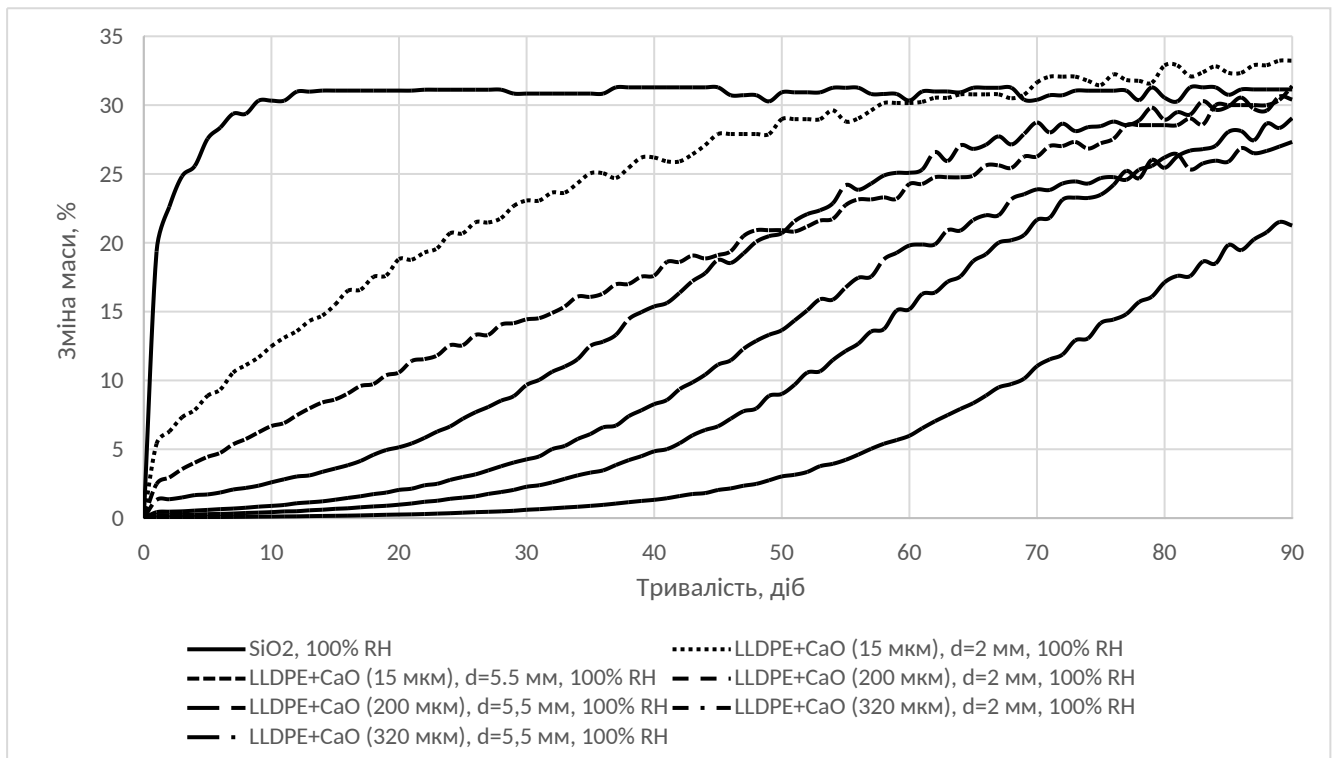


Рисунок 3.7 – Кінетика сорбції комерційного силікагелю та полімерних композитів з різним середнім діаметром оксиду кальцію

Для композитів із середнім та грубодисперсним оксидом кальцію 200 мкм і 320 мкм форма кривих змінилася. На ранніх термінах приріст маси був значно повільнішим, а крива тривалий час залишалася пологою. Далі, на середніх термінах, з'являлася ділянка прискорення, після якої крива знову переходила до більш плавного зростання. Ця зміна форми була відтворюваною ознакою саме для крупніших частинок оксиду кальцію, тобто для систем, де на старті доступна площа контакту активної фази з водяною парою є меншою. У підсумку для крупного оксиду кальцію кінцева ємність наближалася до рівня дрібнодисперсної серії, але реалізовувалася іншим шляхом, через відкладене прискорення. [147]

Паралельно із зважуваннями виконували візуальний контроль стану гранули. Було помічено, що більш стрімке зростання маси для композитів з крупним оксидом кальцію збігалось у часі з появою тріщин на поверхні гранули та локальним руйнуванням її цілісності. Після появи тріщин крива переходила у режим швидшого наростання маси. Таку кореляцію можна інтерпретувати як наслідок різкого збільшення площі контакту оксиду кальцію з водяною парою. До утворення тріщин контакт активної фази з парою обмежується зовнішньою

поверхнею гранули та тими каналами, які формуються в полімерній матриці під час компаундування. Після розтріскування відкриваються нові поверхні, зростає проникність для пари та збільшується кількість ділянок, де мінеральна фаза безпосередньо контактує з вологим середовищем. За таких умов швидкість масонакопичення закономірно зростає, що і відображено у вигляді прискореної ділянки кривої.

Вплив діаметра гранули композиту накладався на ефект гранулометрії оксиду кальцію. Для кожного рівня крупності активної фази гранула діаметром 2 мм демонструвала більш ранній та інтенсивний набір маси, ніж гранула діаметром 5.5 мм. Цей результат узгоджується з результатами попереднього підрозділу, де зі збільшенням діаметра гранули зменшується питома площа поверхні гранули на одиницю маси композиту та знижується швидкість підведення водяної пари до внутрішніх ділянок, де зосереджений оксид кальцію. Для крупного оксиду кальцію це поєднувалося з описаною вище затримкою стартової ділянки та з відкладеним прискоренням після розтріскування, тому відмінності між 2 мм та 5.5 мм проявлялися особливо помітно в середині експерименту.

Отримані криві показали, що гранулометрія оксиду кальцію змінює не лише швидкість, а й механізм реалізації сорбційної здатності у композиті на часовій ділянці десятків діб. Для дрібнодисперсної активної фази домінує більш рівномірне наростання маси, тоді як для крупної активної фази реалізація ємності частково відбувається після структурних змін гранули, які збільшують площу контакту з водяною парою. Цей висновок був важливим для подальшого планування серій, оскільки показав, що порівняння композитів за одним кінцевим значенням на 90 добу є недостатнім без аналізу форми кінетичної кривої та фіксації стану гранули під час витримування, тому дослід було продовжено до виходу кривих зростання маси на плато (Рис. 3.8).

Продовження витримування до виходу на плато показало, що для композитів із крупною фракцією оксиду кальцію характерна затримка активної ділянки сорбції, а отже відлік досягнення умовної рівноваги суттєво залежить від часу розвитку дефектів у гранулі. На графіку видно, що протягом перших 20–30

дiб усi чотири зразки iз 200 та 320 мкм демонструють повiльне зростання вiдносного приросту маси, пiсля чого для частини зразкiв починається рiзке прискорення. Ця змiна режиму вiдбувається не синхронно для всiх варiантiв i формує рiзну S подiбну форму кривих, яка контрастує з бiльш плавними залежностями, отриманими для тонкодисперсного оксиду кальцiю в попереднiх серiях.

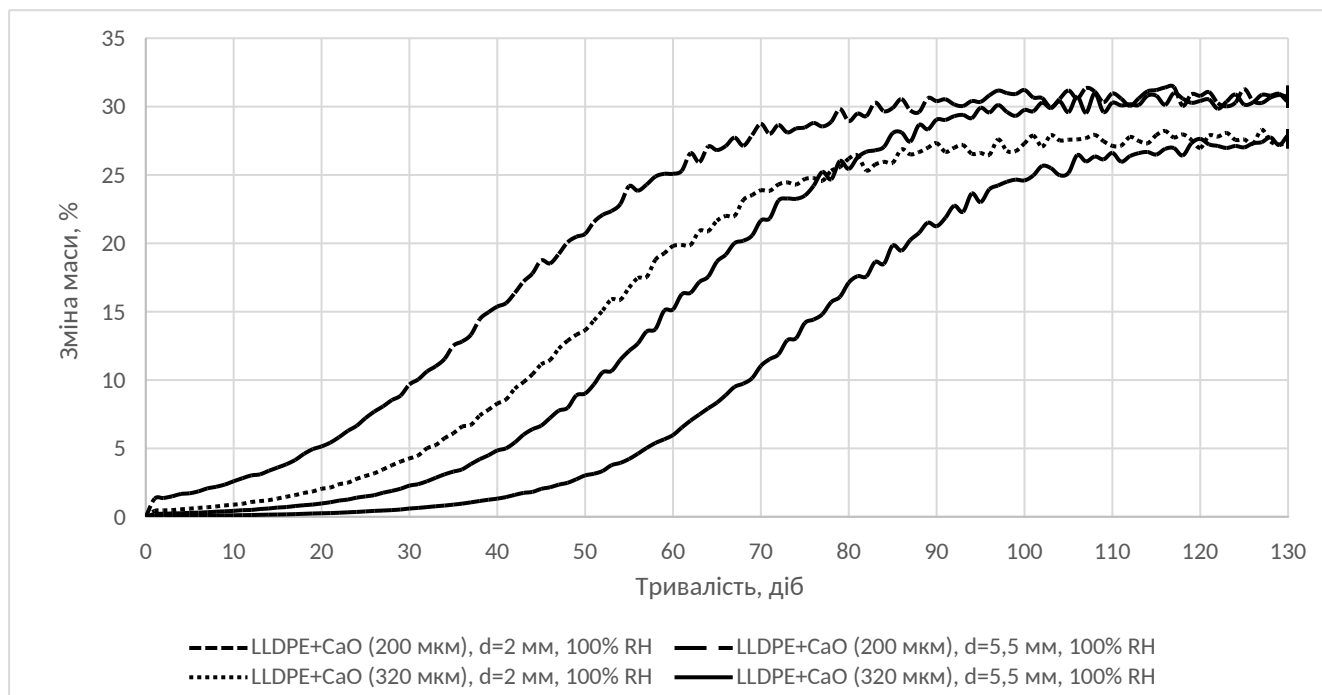


Рисунок 3.8 – Кінетика вологопоглинання полімерних композитів з різним середнім діаметром оксиду кальцію

Для фракції 200 мкм перехід до прискореного зростання проявляється раніше, ніж для 320 мкм. Зразок з діаметром гранули 2 мм виходить на інтенсивний набір маси приблизно після 30–40 дiб і далі швидко наближається до плато на рівні близько 31% у проміжку близько 90–110 дiб. Для гранули 5.5 мм при 200 мкм характерна подібна кінцева ємність, однак активна ділянка зміщується в пізніший час і розтягнута, а плато формується ближче до завершення спостережень. Така поведінка узгоджується з тим, що збільшення діаметра гранули ускладнює доступ водяної пари до мінеральної фази, і до моменту формування тріщин ефективна площа контакту залишається обмеженою.

Для фракції 320 мкм індукційний період є найдовшим. Зразок з діаметром гранули 2 мм демонструє помітне прискорення пізніше, ніж варіант 200 мкм, і виходить на нижче плато, близько 27–28%, лише після 100 діб. Найповільніше зростання відповідає комбінації 320 мкм і 5.5 мм, де активна ділянка кривої зміщена приблизно до 50–90 діб, а наближення до плато відбувається наприкінці експерименту. Це означає, що на часовому горизонті 90 діб такі зразки ще можуть перебувати в перехідному режимі, і порівняння за значенням на 90 добу буде некоректним як оцінка кінцевої ємності або як характеристика швидкості поглинання.

В ході подальших досліджень для кожного композиту виготовляли лопатки та плівки і визначали показник текучості розплаву, фізико-механічні властивості та паропроникність. Паралельно фіксували збільшення об'єму після виходу на плато поглинання вологи за 100% відносної вологості у середовищі дистильованої води. У таблиці 3.9 зразки згруповані парами з однаковим складом, але з різним діаметром гранули композиту: LLD6 і LLD64, LLD71 і LLD72, LLD81 і LLD82. У кожній парі значення властивостей повністю збігаються, тому що це один і той самий матеріал, а різниця між парою полягає лише у розмірі гранули.

Таблиця 3.9 – властивості полімерних композитів з різним діаметром мінерального наповнювача

Зразок	LLD6	LLD64	LLD71	LLD72	LLD81	LLD82
Композиція						
LLDPE, %	20	20	20	20	20	20
Caloxol PG, %	80	80	-	-	-	-
CaO "Хімсейл"	-	-	80	80	-	-
CaO "Чарівна грядка"	-	-	-	-	80	80
Фізико-механічні властивості						
ПТР, г/10 хв	3.1	3.1	2.9	2.9	2.8	2.8
Видовження при розриві, %	58	58	56	56	52	52
Міцність при розриві, МПа	44.8	44.8	42.1	42.1	39.2	39.2
Ударна в'язкість, кДж/м ²	9.61	9.61	9.24	9.24	8.85	8.85
Щільність, кг/дм ³	2.82	2.82	2.74	2.74	2.72	2.72
Паропроникність, г/м ² /год	0.92	0.92	0.91	0.91	0.89	0.89
Вологопоглинання						
Збільшення об'єму, %	52.34	52.34	51.06	51.06	49.61	49.61

Результати випробувань лопаток показують, що при збільшенні розміру часток оксиду кальцію від 15 мкм до 200–320 мкм базові реологічні та міцнісні характеристики змінюються помірно і односпрямовано. Показник текучості розплаву зменшується від 3.1 г/10 хв для системи з 15 мкм до 2.9 г/10 хв для 200 мкм і до 2.8 г/10 хв для 320 мкм. На цьому фоні видовження при розриві також зменшується з 58% до 56% і далі до 52%, а ударна в'язкість знижується з 9.61 до 9.24 і до 8.85 кДж/м². Міцність при розриві зменшується від 44.8 МПа до 42.1 МПа і до 39.2 МПа. Такі зсуви узгоджуються з тим, що укрупнення часток мінеральної фази за незмінної масової частки 80% підсилює роль локальних концентрацій напружень на межі полімер–наповнювач і знижує здатність композиту до пластичної деформації. Водночас важливо, що ці відмінності не є різкими і не змінюють принципово характер матеріалу: композити залишаються високонаповненими системами з низьким видовженням і помітним зниженням ударної в'язкості, а головна різниця між серіями проявляється саме у кінетиці поглинання вологи, а не у статичних механічних показниках.

Для плівок у цій серії паропроникність змінюється незначно і залишається близькою у всіх трьох варіантах: 0.92 г/м²/год для 15 мкм, 0.91 г/м²/год для 200 мкм і 0.89 г/м²/год для 320 мкм. Оскільки методика визначення паропроникності у Розділі 2 враховує не лише проходження водяної пари крізь плівку, а і її хімічне зв'язування оксидом кальцію в товщі композиту, близькі значення паропроникності означають, що для сформованої плівки домінує сам факт наявності великої частки активної фази, тоді як зміна розміру часток у межах 15–320 мкм впливає слабше, ніж на кінетику поглинання вологи гранулою. Щільність композитів очікувано залишається високою і зменшується від 2.82 кг/дм³ для системи з 15 мкм до 2.74–2.72 кг/дм³ для 200–320 мкм. На практиці такі відмінності доцільно трактувати як результат відмінностей у структурі ущільнення наповнювача в матриці та у частці міжчастинкових пор і мікропорожнин, що формуються під час переробки високонаповнених систем.

Збільшення об'єму після виходу на плато поглинання вологи для цієї серії становить 52.34% для 15 мкм, 51.06% для 200 мкм і 49.61% для 320 мкм. Зменшення цього показника при укрупненні часток узгоджується з тим, що дрібніший оксид кальцію має більшу питому поверхню і швидше залучається у гетерогенні перетворення з водяною парою. У високонаповненому композиті це означає більшу частку активної фази, яка реально вступає у реакцію і формує продукти з іншою густиною та іншим об'ємним ефектом, а також швидше руйнує локальні бар'єри в матриці, відкриваючи нові ділянки контакту. Для грубодисперсного оксиду кальцію частина зерен довше залишається екранованою полімером, а розвиток реакційної зони сильніше залежить від появи тріщин і дефектів, що вже відображається у кінетичних кривих.

Висновки до розділу 3

1. Досліджено еталонні осушувачі у вигляді порошків силікагелю КСМГ і оксиду кальцію за 30%, 50%, 100% відносної вологості. Показано, що на 1 добу силікагель КСМГ забезпечує відносний приріст маси 26.95% за 30% відносної вологості, 30.95% за 50% відносної вологості, 34.15% за 100% відносної вологості, тоді як оксид кальцію дає 1.48%, 5.94%, 20.23% відповідно.
2. Виявлено принципово інший режим масонакопичення оксиду кальцію за використання штучно карбонізованої води як джерела пари. На 90 добу відносний приріст маси зростає до 60.98% за 30% відносної вологості, 70.04% за 50% відносної вологості, 72.36% за 100% відносної вологості, тоді як за дистильованої води ці значення становили 37.60%, 41.04%, 44.01%.
3. Доведено можливість одержання поглинальних композитів на основі поліолефінів із 30% оксиду кальцію методом компаундування.
4. Показано зростання паропроникності плівок із 30% оксиду кальцію порівняно з чистими полімерами. Для LLDPE паропроникність зростає з

0.77 до 0.80 г/м²/год, для LDPE з 0.69 до 0.71 г/м²/год, для HDPE з 0.24 до 0.26 г/м²/год.

5. Досліджено вплив вмісту оксиду кальцію в композитах на основі LLDPE у діапазоні 30–80% на реологію, міцність, ударну в'язкість і паропроникність.
6. Показано зміну видовження при розриві та ударної в'язкості зі зростанням вмісту оксиду кальцію у композитах на основі LLDPE. Видовження при розриві зменшується з 318 до 58%, ударна в'язкість зменшується з 44.87 до 9.61 кДж/м² при переході від 30% до 80% оксиду кальцію.
7. Виявлено поступове зниження міцності при розриві зі зростанням вмісту оксиду кальцію у композитах на основі LLDPE. Міцність при розриві знижується з 34.5 до 29.2 МПа при збільшенні оксиду кальцію з 30% до 80%.
8. Показано зростання щільності та паропроникності плівок зі зростанням вмісту оксиду кальцію у композитах на основі LLDPE. Щільність зростає з 1.63 до 2.82 кг/дм³, паропроникність зростає з 0.80 до 0.92 г/м²/год при переході від 30% до 80% оксиду кальцію.
9. Доведено суттєве збільшення об'єму композитів після виходу на плато поглинання за 100% відносної вологості зі зростанням вмісту оксиду кальцію. Збільшення об'єму зростає з 9.87% для 30% вмісту оксиду кальцію до 52.34% для 80% вмісту оксиду кальцію.
10. Досліджено вплив діаметра гранули композиту на основі LLDPE з 80% оксиду кальцію на кінетику поглинання води. Показано, що зі збільшенням діаметра гранули від 2.0 до 5.5 мм крива вологопоглинання стає пологішою, а досягнення плато зміщується, при цьому кінцевий рівень зростання маси майже не змінюється.
11. Показано вплив гранулометрії оксиду кальцію на форму кінетичної кривої для композиту на основі LLDPE з 80% оксиду кальцію. Для дрібного оксиду кальцію з характерним розміром 15 мкм спостерігається більш рівномірне наростання маси, тоді як для 200 і 320 мкм з'являється

відкладене прискорення, яке збігається з появою тріщин на гранулі та зростанням площі контакту активної фази з водяною парою.

РОЗДІЛ 4 МОДИФІКАЦІЯ ПОЛІМЕРНИХ ПОГЛИНАЛЬНИХ КОМПОЗИТІВ

У попередньому розділі під час одержання та оцінювання полімерних поглинальних композитів було окреслено низку технологічних і експлуатаційних обмежень, які потребують цілеспрямованого вдосконалення. У цьому розділі розглядається підхід до модифікації складу композитів, який має одночасно підвищити відтворюваність формування матеріалу, забезпечити стабільніший розподіл поглинального компонента в об'ємі полімерної матриці та зберегти прийнятний рівень фізико механічних показників без ускладнення переробки.

Перший напрям модифікації пов'язаний із введенням карбонату кальцію як мінерального наповнювача. У полімерних композиціях CaCO_3 широко застосовують як низьковартісний наповнювач і гомогенізатор, що дозволяє знижувати матеріальну складову собівартості та формувати композиції з підвищеною часткою мінеральної фази. У межах цієї роботи введення CaCO_3 розглядається як технологічний інструмент, спрямований на гомогенізацію розподілення CaO в полімерній матриці.

Другий напрям модифікації передбачає введення пропіленового еластомеру як сумісного поліолефінового модифікатора, орієнтованого на збереження фізико-механічних властивостей композитів за наявності значної частки мінеральної фази. Практика модифікації поліолефінів еластомерними компонентами описується в літературі як підхід, що дозволяє керувати балансом жорсткості та ударної в'язкості і зменшувати крихкість матеріалу, хоча вплив на модуль пружності і міцність залежить від рецептури та морфології суміші. У цьому розділі еластомер вводиться саме як складова, що має компенсувати негативний внесок мінеральної фази у механічні характеристики.

Третій напрям модифікації пов'язаний із застосуванням поліетиленового воску як допоміжної добавки для покращення технологічності переробки. У джерелах, присвячених добавкам для полімерних компаундів, воски та інші мастильні і ковзні агенти розглядаються як типові засоби для поліпшення плинності, диспергування та зниження тертя під час переробки, зокрема в

екструзійних процесах. У цьому розділі поліетиленовий віск використовується як технологічний модифікатор, завданням якого є стабілізація переробки та спрощення отримання матеріалу потрібної форми.

4.1 Дослідження впливу карбонату кальцію на властивості полімерних поглинальних композитів

Після встановлення обмежень високонаповнених систем на основі CaO в попередньому розділі, наступним кроком стало введення інертного мінерального наповнювача на основі CaCO₃ для підвищення технологічної керованості компаундування та поліпшення відтворюваності отримання гранули. Під час одержання композитів із високою часткою твердих частинок зростає ефективна в'язкість розплаву, що ускладнює стабільний потік розплаву та формування матеріалу; ця тенденція була зафіксована раніше для систем із підвищенням вмісту CaO.

Для перевірки впливу CaCO₃ було відкомпаундовано серію композицій на основі LLDPE із постійним вмістом CaO на рівні 50% та змінною часткою CaCO₃ 0–30%. Частку полімерної матриці відповідно зменшували з 50% до 20%. Під час компаундування було відмічено, що наповнювач на основі карбонату кальцію є суттєво більш технологічним компонентом у переробці порівняно з оксидом кальцію, що проявлялося в більш керованому режимі екструзії за високої сумарної частки мінеральної фази. Як робоче пояснення цієї різниці можна допустити поєднання двох чинників, пов'язаних із маркою використаного наповнювача на основі карбонату кальцію: висока дисперсність і наявність поверхневої обробки. За типовими показниками дисперсності для Omyacarb 1T-KA виробник наводить медіанного діаметру на рівні 2.3 мкм, що менше за відповідний показник Caloxol PG.

Так, при зіставленні пар за однакової сумарної частки мінеральної фази 60–80%, то в усіх випадках система з введенням CaCO₃ за сталого вмісту CaO 50% характеризувалася нижчим тиском на фільтрі розплаву, можливістю підтримувати

вищі оберти шнека, вищою продуктивністю та вищим показником текучості розплаву гранули порівняно з системою, де та сама мінеральна частка сформована лише оксидом кальцію (Табл. 4.1). Це порівняння ґрунтується на безпосередньо вимірних технологічних параметрах процесу. Ці спостереження дозволяють надалі розглядати CaCO₃ як технологічний компонент для підвищення керованості компаундування високонаповнених композицій за збереження поглинального компонента CaO на фіксованому рівні. [148, 149]

Таблиця 4.1 – параметри компаундування композитів на основі оксиду та карбонату кальцію

Зразок	LLD3	LLD9	LLD91	LLD92	LLD93
Композиція					
LLDPE, %	50	45	40	30	20
Caloxol PG, %	50	50	50	50	50
Omucarb 1T-КА, %	-	5	10	20	30
Компаундування					
Частота обертання шнеку, об/хв	2.4	2.4	2.4	2.2	2
Температура зони 1, °С	175	175	175	166	166
Температура зони 2, °С	176	176	176	167	167
Температура зони 3, °С	181	181	181	175	175
Температура зони 4, °С	183	183	183	180	180
Температура зони 5, °С	192	192	192	185	185
Температура зони 6, °С	195	195	195	190	190
Температура зони 7, °С	200	200	200	195	195
Температура зони 8, °С	200	200	200	195	195
Температура зони 9, °С	200	200	200	197	197
Температура зони 10, °С	200	200	200	197	197
Температура зони 11, °С	195	195	195	193	193
Температура зони 12, °С	193	193	193	192	192
Температура голови, °С	192	192	192	192	192
Температура розплаву, °С	193	193	193	191	192
Швидкість тягнучого пристрою, м/с	0.71	0.71	0.65	0.59	0.50
Тиск на фільтрі розплаву, бар	23	25	26	29	34
Продуктивність, кг/год	15.90	16.69	17.51	17.56	17.33
Діаметр гранули, мм	2	2	2	2	2
ПТР гранули, г/10 хв	3.8	3.7	3.7	3.5	3.3

Керування режимом компаундування виконували шляхом підбору частоти обертання шнеку, температурного профілю та швидкості тягнучого пристрою. Для зразків з 50-60% мінерального наповнювача підтримували частоту

основного двигуна 2.4 об/хв і температурний профіль із температурами в зонах 1–12 на рівні 175-200 °С та температурою голови 192 °С, при цьому температура розплаву становила 193 °С. Із підвищенням частки CaCO_3 до 20-30% для зразків частоту обертання шнеку знижували до 2.2–2.0 об/хв, а температурний профіль зміщували до нижчих значень у початкових зонах, з типовими рівнями 166-197 °С для зон 1-10 та 192-193 °С для зон 11-12; температура голови залишалась 192 °С, а температура розплаву становила 191-192 °С. Зменшення швидкості тягнучого пристрою від 0.71 до 0.50 м/с використовували для стабілізації гранулювання за змінної реологічної поведінки високонаповнених композицій.

Гомогенність розплаву контролювали за тиском на фільтрі розплаву, який у серії зростав від 23 бар для композиції без CaCO_3 до 34 бар для композиції з 30% CaCO_3 . Це відображало зростання гідродинамічного опору на фільтрі розплаву за збільшення сумарної частки мінеральної фази, при збереженні робочої продуктивності в межах 15.90–17.56 кг/год і стабільного діаметра гранули 2 мм. Для гранули додатково визначали показник текучості розплаву, який у межах серії зменшувався від 3.8 до 3.3 г/10 хв із підвищенням вмісту CaCO_3 від 0% до 30%. Наведені параметри компаундування та показники гранули використовували як вихідні умови для подальшого порівняння властивостей композитів у межах підрозділу.

Після компаундування гранули серії LLDPE з постійним вмістом CaO 50% і змінною часткою наповнювача на основі карбонату кальцію 0–30% було оцінено кінетику поглинання вологи за умов 100% відносної вологості у середовищі пари з дистильованої води. За наведеним графіком усі композиції демонструють близькі значення кінцевої ємності наприкінці випробування, на рівні близько 19.0–19.5% приросту маси, тобто різниця між кривими на завершенні не перевищує 0.5% (Рис. 4.1). Водночас на початкових і середніх часових інтервалах введення наповнювача на основі карбонату кальцію супроводжується невеликим уповільненням поглинання. Найкраще це видно при порівнянні значень у фіксовані моменти часу. На 10 добу зразок без наповнювача на основі карбонату кальцію має 5,92% приросту маси, тоді як при 5% наповнювача значення становить 5.59%, при

10% - 5.26%, при 20% - 4.65%, при 30% - 4.39%. Отже, різниця відносно базового зразка на 10 добу складає 1.62%, що відповідає на 27% повільнішому набору маси на цій стадії. На 30 добу базовий зразок має приріст маси 11.61%, тоді як зразки з 5–30% наповнювача перебувають орієнтовно в діапазоні 10.57–11.56%, тобто відставання становить приблизно 0.1–1.0 %, що відповідає близько 4–11% відносної різниці на цьому етапі. На 60 добу різниця додатково зменшується: базовий зразок має близько 16.63%, а композиції з наповнювачем перебувають на рівні 15.72–16.57%, тобто відставання складає приблизно 0.1–0.9%, або близько 2–5% у відносному вираженні. Таким чином, введення наповнювача на основі карбонату кальцію не змінює суттєво кінцеву ємність, але зменшує швидкість поглинання на ранніх етапах, причому ефект стає менш вираженим із часом.

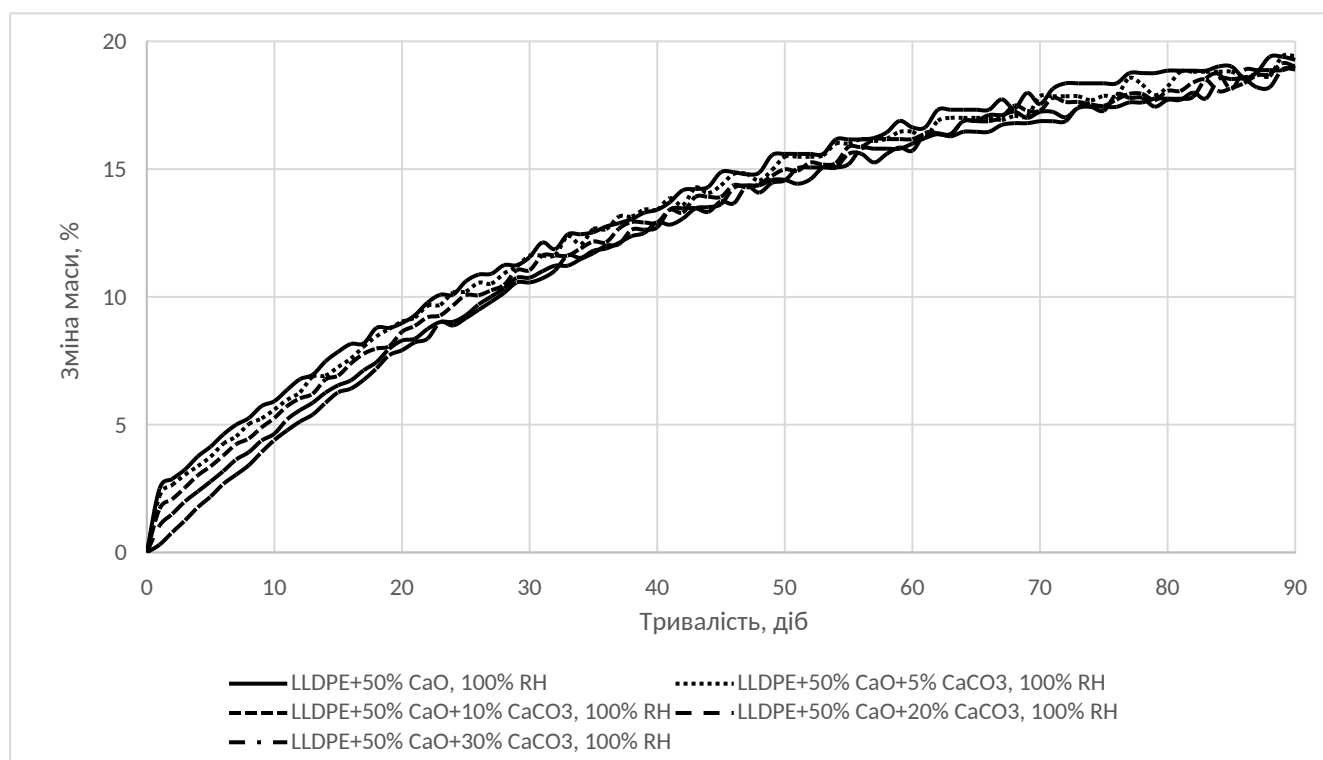


Рисунок 4.1 – кінетика поглинання води полімерними композитами на основі поєднання оксиду та карбонату кальцію.

Таку тенденцію можна пояснювати як переважно дифузійно керований процес, де визначальними є шляхи транспорту водяної пари крізь полімерну матрицю до частинок CaO. Імовірно, введення додаткової інертної мінеральної фази збільшує звивистість дифузійного шляху та ускладнює доступ води до

поверхні поглинального компонента, що проявляється як менший нахил кривої на початку випробування. Цей підхід узгоджується з концепцією перколяції, у межах якої непроникні або слабкопроникні наповнювачі змушують молекули дифундувати довшим маршрутом, зменшуючи ефективний коефіцієнт дифузії та проникність композиції. Огляд подібних моделей звивистості та витюки підходу описані в сучасному огляді з бар'єрних властивостей композитних плівок. Додатково можна припустити внесок поверхневого оброблення наповнювача на основі карбонату кальцію. Для таких наповнювачів у літературі описано, що гідрофобізація поверхні, наприклад оброблення стеариноювою кислотою, зменшує міжчасткову взаємодію, полегшує диспергування в гідрофобних матрицях і змінює характер взаємодії на межі поділу фаз. Якщо поверхня частинок стає більш гідрофобною, то це може зменшувати локальне зв'язування вологи на інтерфейсі та знижувати швидкість формування безперервних вологопровідних мікрошляхів до CaO, що теж узгоджується з невеликим уповільненням кінетики без зміни фінальної ємності, оскільки масова частка CaO у всіх порівнюваних композиціях є сталою.

Було виготовлено також лопатки та плівки з гранул композицій на основі LLDPE з постійним вмістом CaO 50% та введенням наповнювача на основі карбонату кальцію 0–30%. Для цих зразків визначено показник текучості розплаву, фізико механічні властивості, паропроникність, а також збільшення об'єму після повного вологопоглинання. За збільшення частки наповнювача на основі карбонату кальцію від 0% до 30% показник текучості розплаву зменшувався з 4.4 до 3.5 г/10 хв, що відповідає відносному зниженню приблизно на 20.5% за наведеними значеннями. Видовження при розриві зменшувалося з 221% до 122%, що відповідає зниженню приблизно на 44.8%, ударна в'язкість зменшувалася з 26.47 до 12.43 кДж/м², тобто приблизно на 53.0%, а міцність при розриві зростала з 37.7 до 45.6 МПа, тобто приблизно на 21.0% (Табл. 4.2). Паропроникність у цій серії практично не змінювалась і перебувала в межах 0.83–0.84 г/м²/год. Збільшення об'єму після повного вологопоглинання зростало з 31.32% до 39.08%, тобто приблизно на 24.8% у відносному вираженні. Таке зростання може

пояснюватись тим, що під час заміщення частини полімерної фази мінеральним наповнювачем зростає щільність композиції, а за сталого масового вмісту CaO 50% це може приводити до підвищення об'ємної концентрації CaO, тобто саме тієї фази, яка забезпечує об'ємний ефект під час повного вологопоглинання.

Таблиця 4.2 – властивості полімерних поглинальних композитів з інертним наповнювачем на основі карбонату кальцію

Зразок	LLD3	LLD9	LLD91	LLD92	LLD93
Композиція					
LLDPE, %	50	45	40	30	20
Caloxol PG, %	50	50	50	50	50
Омуасcarb 1Т-КА, %	-	5	10	20	30
Фізико-механічні властивості					
ПТР, г/10 хв	4.4	3.9	3.9	3.8	3.5
Видовження при розриві, %	221	216	196	164	122
Міцність при розриві, МПа	37.7	37.3	37.1	35.8	34.1
Ударна в'язкість, кДж/м ²	26.47	25.91	22.70	14.52	12.43
Щільність, кг/дм ³	2.11	2.20	2.29	2.47	2.65
Паропроникність, г/м ² /год	0.83	0.83	0.83	0.83	0.84
Вологопоглинання					
Відносна вологість, %	100	100	100	100	100
Середовище	ДВ	ДВ	ДВ	ДВ	ДВ
Збільшення об'єму, %	31.32	32.61	33.91	36.49	39.08

Було помічено також суттєві відмінності між властивостями композитів з наповнювачем на основі карбонату кальцію та без нього за однакового вмісту мінеральної фази. За 60% мінеральної фази видовження при розриві для системи з CaO 50% і наповнювачем на основі карбонату кальцію 10% було вищим на 24.8% порівняно з системою, де вся мінеральна фаза сформована CaO 60% (Рис. 4.2). Ударна в'язкість у цій парі була вищою на 14.4%, тоді як міцність при розриві відрізнялася незначно, на рівні близько 2.3%. За 70% мінеральної фази видовження при розриві було вищим на 54.7%, а ударна в'язкість на 6.9% для системи зі змішаною мінеральною фазою порівняно з CaO 70%, при цьому міцність при розриві знижувалась приблизно на 1.7%. За 80% мінеральної фази видовження при розриві було вищим на 110.3%, а ударна в'язкість на 29.3% для системи CaO 50% плюс наповнювач на основі карбонату кальцію 30% порівняно з CaO 80%, тоді як міцність при розриві відрізнялася приблизно на 1.8%.

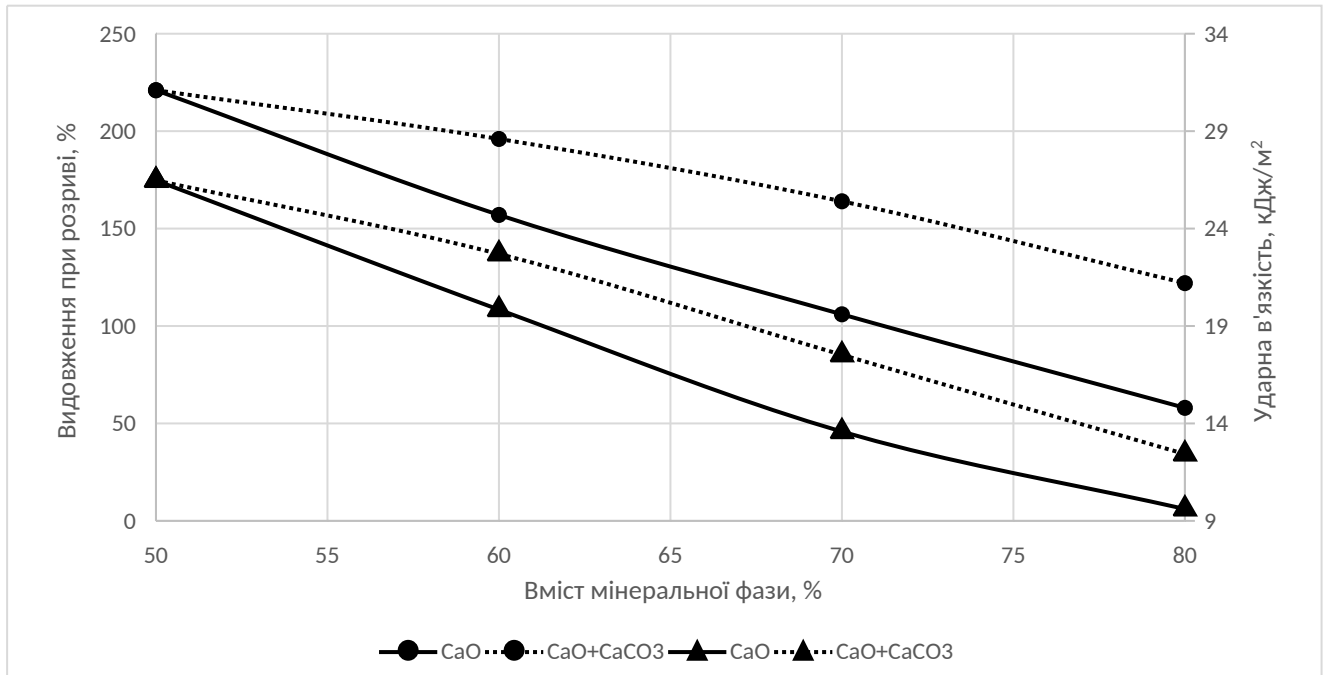


Рисунок 4.2 – Видовження при розриві та ударна в'язкість полімерів на основі оксиду кальцію та карбонату кальцію з оксидом кальцію за різного вмісту мінеральної фази.

Така різниця у втраті деформаційних та ударних характеристик може пояснюватись тим, що наявність наповнювача на основі карбонату кальцію, особливо за умови поверхневої обробки, може забезпечувати кращу дисперсію мінеральної фази в поліолефіновій матриці та зменшувати роль агломератів як концентраторів напружень. Подібний підхід до пояснення узгоджується з тим, що поверхнева модифікація частинок CaCO_3 покращує їх диспергування в полімерній матриці під час екструзійного змішування, так як покриття стеариновою кислотою застосовують саме для зниження поверхневої енергії та поліпшення дисперсії у полімері. Також вкритий стеариновою кислотою CaCO_3 у системах на основі поліетилену може зменшувати кількість та розмір агломерацій наповнювача та демонструвати кращі механічні показники порівняно з необробленим наповнювачем, що узгоджується з отриманими результатами досліджень.

Для збільшення об'єму при однаковому вмісті мінеральної фази, навпаки, у всіх порівняних парах значення було нижчим у системах зі змішаною мінеральною фазою, що може пояснюватись прямим зменшенням масової частки

CaO при заміщенні її частини інертним наповнювачем на основі карбонату кальцію. За 60% мінеральної фази збільшення об'єму було меншим на 18.3%, за 70% меншим на 31.2%, за 80% меншим на 40.8%. Для паропроникності у цих парах спостерігалось зниження значень у системах зі змішаною мінеральною фазою на 4.6–8.7% відносно систем з чистим CaO. Це може узгоджуватись із концепцією зростання звивистості дифузійного шляху в присутності додаткової непроникної мінеральної фази.

Отже, введення наповнювача на основі карбонату кальцію до системи LLDPE з фіксованим вмістом CaO 50% забезпечило більш кероване компаундування високонаповнених композицій і дозволило отримувати гранулу зі стабільними технологічними параметрами у діапазоні сумарної мінеральної фази 50–80%. За результатами випробувань вологопоглинання було встановлено, що кінцева ємність практично не змінюється, тоді як швидкість поглинання на ранніх етапах дещо знижується. Імовірно, це може пояснюватись ускладненням доступу водяної пари до частинок CaO через зростання звивистості дифузійного шляху та впливом поверхневої обробки наповнювача на формування транспортних мікрошляхів для вологи у полімерній матриці.

Також для композицій з наповнювачем на основі карбонату кальцію зафіксовано закономірні зміни властивостей лопаток і плівок, зокрема зниження показника текучості розплаву та деформаційних і ударних характеристик при одночасному зростанні міцності й щільності, а також збільшення об'єму після повного вологопоглинання, що може бути пов'язане зі зростанням об'ємної концентрації CaO за підвищення щільності суміші. Було помічено, що за однакового вмісту мінеральної фази композиції з наповнювачем на основі карбонату кальцію характеризуються меншою втратою видовження при розриві та ударної в'язкості порівняно з композиціями без нього. Це може пояснюватись кращою дисперсією мінеральної фази та меншою роллю агломератів як концентраторів напружень.

4.2 Дослідження впливу поліетиленового воску на властивості полімерних поглинальних композитів

Для зменшення пиління гранули та підвищення керованості компаундування високонаповнених систем до складу композиту на основі LLDPE та CaO було введено поліетиленовий віск UWAX-L300P1.5 як технологічну добавку. Виробник цього воску прямо описує його дію під час компаундування як зниження в'язкості розплаву, роботу як змашувального та змочувального компонента, зменшення навантаження на привід, а також покращення дисперсії наповнювача і полегшення змішування композитного матеріалу під час переробки.

У літературі поліетиленові воски та їх похідні розглядають як добавки, що можуть змінювати реологічну поведінку полімерної матриці та впливати на процес формування матеріалу, зокрема через зниження в'язкості та поліпшення процесованості, що узгоджується з обраною логікою застосування воску на цьому етапі робіт.

Було відкомпаундовано серію зразків зі сталим вмістом CaO 80% та змінною часткою UWAX-L300P1.5 0–10%, де віск вводили шляхом заміщення частини полімерної матриці LLDPE з 20% до 10%. Для коректного зіставлення всі основні налаштування процесу підтримували сталими: частота обертання шнеку 1.7 об/хв, температурний профіль зон 1–12 на рівні 166–197 °C, температура голови 192 °C, швидкість тягнучого пристрою 0.50 м/с, продуктивність 15.09 кг/год і діаметр гранули 2 мм (Табл. 4.3). За цих умов було зафіксовано систематичне зниження тиску на фільтрі розплаву зі збільшенням частки воску: 40 бар для зразка без воску, 38 бар при 2%, 35 бар при 5%, 29 бар при 7% і 25 бар при 10%. Відносно базового рівня 40 бар це відповідає зниженню на 5.0%, 12.5%, 27.5% і 37.5% відповідно. Паралельно показник текучості розплаву гранули зростав з 2.7 до 3.5 г/10 хв, тобто приблизно на 29.6%, що узгоджується з імовірним зменшенням ефективної в'язкості розплаву та полегшенням течії в умовах фіксованого навантаження під час випробування.

Таблиця 4.3 – параметри компаундування полімерних поглинальних композитів з поліетиленовим воском

Зразок	LLD6	LLD10	LLD11	LLD12	LLD13	LLD14
Композиція						
LLDPE, %	20	19	18	15	13	10
Caloxol PG, %	80	80	80	80	80	80
UWAX-L300P1.5, %	-	1	2	5	7	10
Компаундування						
Частота обертання шнеку, об/хв	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
Температура зони 1, °С	166	166	166	166	166	166
Температура зони 2, °С	167	167	167	167	167	167
Температура зони 3, °С	175	175	175	175	175	175
Температура зони 4, °С	180	180	180	180	180	180
Температура зони 5, °С	185	185	185	185	185	185
Температура зони 6, °С	190	190	190	190	190	190
Температура зони 7, °С	195	195	195	195	195	195
Температура зони 8, °С	195	195	195	195	195	195
Температура зони 9, °С	197	197	197	197	197	197
Температура зони 10, °С	197	197	197	197	197	197
Температура зони 11, °С	193	193	193	193	193	193
Температура зони 12, °С	192	192	192	192	192	192
Температура голови, °С	192	192	192	192	192	192
Температура розплаву, °С	192	192	191	192	191	190
Швидкість тягучого пристрою, м/с	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
Тиск на фільтрі розплаву, бар	40	40	38	35	29	25
Продуктивність, кг/год	15.09	15.09	15.09	15.09	15.09	15.09
Діаметр гранули, мм	2	2	2	2	2	2
ПТР гранули, г/10 хв	2.7	2.7	2.8	3.0	3.2	3.5

Технологічні спостереження в ході дослідження також підтримують висновок про покращення перебігу процесу: пиління гранули зменшилося, а виділення порошку із зони дегазації зникло. Такі ефекти можна припустити як наслідок того, що віск може працювати одночасно як внутрішній мастильний компонент, що знижує міжланцюгове тертя в розплаві, і як змочувальна добавка, що може покращувати контактування полімерної фази з частинками СаО та зменшувати їх вторинне розпилення або винесення дрібної фракції в дегазаційній зоні.

Після одержання гранули було визначено комплекс властивостей зразків виготовлених на основі тих самих композицій. Зміни властивостей оцінювали відносно базового зразка LLD6 без воску. Показник текучості розплаву у цій серії, навпаки до механічних характеристик, зростав зі збільшенням частки воску (Табл.

4.4). Для 10% воску показник текучості розплаву збільшився з 3.1 г/10 хв до 4.1 г/10 хв, тобто на 32.3%, що узгоджується з очікуваним підвищенням текучості розплаву за рахунок введення низькомолекулярного компонента. Водночас деформаційні та ударні показники зменшувалися. Видовження при розриві знизилося з 58% до 46%, тобто на 20.7%. Ударна в'язкість знизилась з 9.61 кДж/м² до 9.02 кДж/м², тобто на 6.1%. Міцність при розриві залишалась близькою до базової до 5% воску, однак при 7–10% знизилась з 44.8 МПа до 38.9 МПа, тобто на 13.2%. За сталого вмісту мінеральної фази 80% таке погіршення механічних властивостей може пояснюватись тим, що воскова фаза має нижчу молекулярну масу та не формує такого рівня ланцюгових переплутувань, як основний поліетилен, тому зростає частка механічно слабшого зв'язувального середовища і погіршується ефективність перенесення напружень між частинками наповнювача та полімерною матрицею. Додатково можна припустити внесок структурних змін у поліетиленовій фазі, оскільки воски здатні впливати на кристалічність і формувати домени, які в механічному сенсі поведуться як дефекти або зони зі зниженою адгезією, що також асоціюють зі зниженням міцності та деформаційної здатності при зростанні вмісту воску.

Таблиця 4.4 – Властивості полімерних поглинальних композитів, що містять у складі поліетиленовий віск

Зразок	LLD6	LLD10	LLD11	LLD12	LLD13	LLD14
Композиція						
LLDPE, %	20	19	18	15	13	10
Caloxol PG, %	80	80	80	80	80	80
UWAX-L300P1.5, %	-	1	2	5	7	10
Фізико-механічні властивості						
ПТР, г/10 хв	3.1	2.9	3	3.3	3.7	4.1
Видовження при розриві, %	58	57	55	53	50	46
Міцність при розриві, МПа	44.8	44.7	44.3	44.0	39.5	38.9
Ударна в'язкість, кДж/м ²	9.61	9.52	9.41	9.30	9.17	9.02
Щільність, кг/дм ³	2.82	2.82	2.82	2.82	2.82	2.82
Паропроникність, г/м ² /год	0.92	0.92	0.92	0.91	0.89	0.87
Вологопоглинання						
Відносна вологість, %	100	100	100	100	100	100
Середовище	ДВ	ДВ	ДВ	ДВ	ДВ	ДВ
Збільшення об'єму, %	66.01	65.92	65.84	64.32	61.07	59.20

Паропроникність у серії також знижувалась: від 0.92 г/м²/год для LLD6 до 0.87 г/м²/год для LLD14, тобто на 5.4%. За відсутності зміни вмісту мінеральної фази таке зниження може пояснюватись тим, що воскова складова здатна змінювати морфологію полімерної фази та, імовірно, підвищувати частку більш щільно упакованих ділянок у зв'язувальній фазі або зменшувати частку ефективних шляхів переносу водяної пари в полімерному компоненті. Це можливо тому, що воски впливають на надмолекулярну організацію поліетиленів і, відповідно, на транспортні властивості.

З практичної точки зору отримано дві протилежно спрямовані групи ефектів. Позитивний технологічний ефект проявився у стабілізації компаундування, зниженні тиску на фільтрі розплаву до 37.5% і зростанні показника текучості розплаву гранули до 29.6%, а також у зменшенні пиління і зникненні виносу порошку з дегазації. Негативний ефект проявився у поступовому погіршенні комплексу експлуатаційних властивостей зі зростанням частки воску, з найбільш вираженим спадом видовження при розриві до 20.7% і міцності при розриві до 13.2% при 10% воску.

Після стабілізації компаундування за рахунок введення поліетиленового воску UWAX-L300P1.5 було оцінено його вплив на кінетику вологопоглинання композитів із фіксованим вмістом СаО 80% та змінним вмістом воску 0–10%. За кривими вологопоглинання простежується, що навіть невеликі добавки воску змінюють швидкість набору маси на початкових етапах, а при 10% воску змінюється і сама форма кінетичної кривої (Рис. 4.3). У зв'язку із цим термін експозиції було продовжено до 140 днів, адже на терміні 90 днів плато ще не було досягнуто для двох із дослідних зразків. Підвищити термін експозиції більше ніж 140 днів не було можливості через обмеження часу написання дисертаційної роботи.

Для композицій із 0–5% воску характерне швидке зростання приросту маси у перші 40–70 діб з подальшим виходом на плато на рівні близько 32–34% приросту маси до 80–100 доби. Для 7% воску крива розташована нижче і вихід на

плато відбувається повільніше, а граничний рівень за весь час випробування є меншим і становить орієнтовно 27–28% приросту маси. Найбільш виражена відмінність спостерігається для 10% воску: у перші 30–50 діб приріст маси є суттєво нижчим, ніж для інших композицій, після чого швидкість поглинання помітно зростає, і лише наприкінці випробування крива наближається до рівня близько 25–26% приросту маси. Такий вигляд залежності є близьким до S-подібної кінетики з уповільненим стартом і наступним прискоренням, що за якісною формою нагадує поведінку систем, де доступ вологи до активної поверхні поглинального компонента спочатку обмежений, а з часом ці обмеження послаблюються.

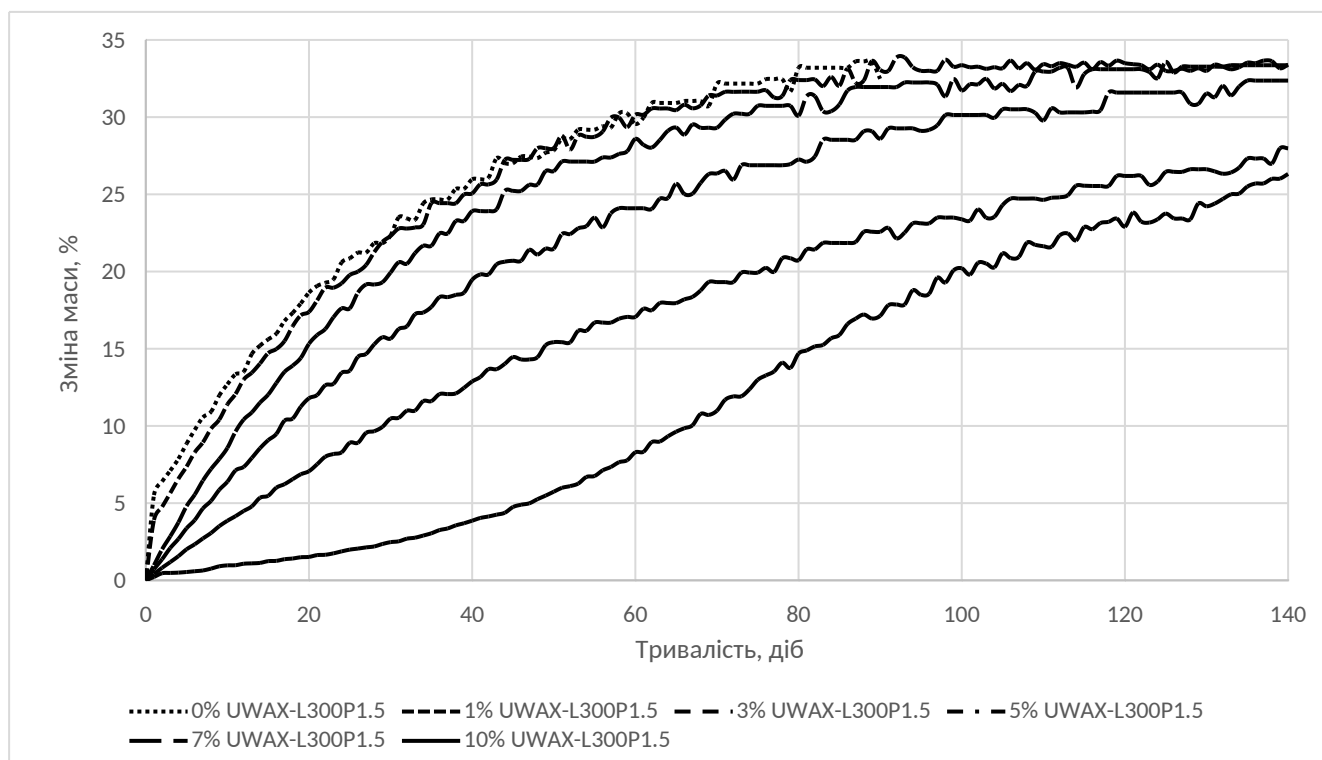


Рисунок 4.3 – кінетика поглинання води полімерними композитами на основі оксиду кальцію з поліетиленовим воском.

Як робоче пояснення можна припустити, що поліетиленовий віск у високонаповненій системі частково локалізується на межі поділу фаз і змочує поверхню частинок CaO, формуючи тонкий гідрофобний прошарок, який зменшує ефективну площу контакту CaO з водяною парою. У такій інтерпретації уповільнення на початку випробування може бути наслідком бар'єрного ефекту,

коли віск, як низькомолекулярна поліетиленова фаза з мастильними властивостями, зменшує взаємодію полімер–наповнювач і може підвищувати змочуваність поверхні частинок полімерною фазою. Цей вплив поліетиленових восків як мастильних і сумісних з поліолефінами добавок, що змінюють реологічну поведінку високонаповнених композитів через зниження міжкомпонентних взаємодій та покращення змочування наповнювача, описано в літературі. У цій логіці найбільш різка зміна форми кривої при 10% воску може пояснюватися тим, що частка воску вже достатня для формування більш безперервного воскового шару або воскових містків у полімерній фазі, які ефективніше екранують СаО на старті випробування, ніж при 1–7%.

Причину подальшого прискорення поглинання для 10% воску можна припустити пов'язаною з розвитком об'ємних змін у зоні частинок СаО в процесі гідратації. Якщо на початку тонка воскова плівка обмежує доступ вологи, то при накопиченні продуктів взаємодії та зростанні локальних напружень у композиті покривний шар може частково руйнуватись, тріскатися або відшаровуватись, відкриваючи нові ділянки активної поверхні для контакту з водяною парою. Узагальнено, сама ідея того, що гідрофобні покриття можуть істотно пригнічувати водонепроникнення і, відповідно, уповільнювати процеси, пов'язані з проникненням води до реакційно здатних або пористих фаз, підтверджується даними про інгібування водонепроникнення при формуванні гідрофобного шару.

Разом із тим, такий механізм саме для воску як покриття СаО в полімерному композиті не може бути підтверджений лише за кінетичними кривими. Для більш упевненого ствердження потрібні додаткові дослідження, які прямо показують локалізацію воску та стан поверхні частинок після компаундування і після експозиції у вологому середовищі, які неможливо провести на досупній в межах роботи лабораторній базі обладнання. На поточному етапі коректно фіксувати, що поліетиленовий віск є фактором, який найбільш помітно змінює кінетику вологопоглинання в цій серії, причому при 10% вмісту воску кінетика набуває уповільненого старту з подальшим прискоренням, що може

пояснюватися тимчасовим екрануванням активної поверхні СаО та поступовим зняттям цього обмеження в процесі вологопоглинання.

Таким чином, введення поліетиленового воску UWAX-L300P1.5 до високонаповнених композитів з СаО 80% забезпечило помітне поліпшення технологічної керованості компаундування за рахунок зниження тиску на фільтрі розплаву від 40 до 25 бар, тобто на 37.5%, та зростання показника текучості розплаву гранули від 2.7 до 3.5 г/10 хв, тобто на 29.6%, що супроводжувалося зменшенням пиління і зникненням виносу порошку із зони дегазації. Водночас у комплексі експлуатаційних властивостей переважали негативні зміни зі збільшенням частки воску, зокрема зниження видовження при розриві на 20.7%, міцності при розриві на 13.2%, ударної в'язкості на 6.1%, паропроникності на 5.4% та зменшення збільшення об'єму після повного вологопоглинання на 10.3%. Найсуттєвіший вплив воску проявився у зміні кінетики вологопоглинання, особливо при 10% воску, де крива набула уповільненого старту з подальшим прискоренням, що можна пояснити як наслідок тимчасового екранування активної поверхні СаО восковою фазою та поступового послаблення цього бар'єра в процесі вологопоглинання.

4.3 Дослідження впливу пропіленового еластомера на фізико-механічні властивості полімерних поглинальних композитів

З метою послаблення негативного впливу високого вмісту мінеральної фази на фізико механічні властивості високонаповнених композитів полімерну складову модифікували введенням Vistamaxx 6502, який у паспорті матеріалу описано як пропіленовий еластомер, переважно сформований ізотактичними пропіленовими ланками з випадковим розподілом етилену, причому виробник прямо зазначає можливість змішування з поліетилену та відмінну адгезію до традиційних і металоценових поліетиленів, що робить такий компонент потенційно придатним для впливу на міжфазну взаємодію у поліолефінових композиціях.

Серію композицій формували за сталого вмісту Caloxol PG 80% та змінної частки Vistamaxx 6502 у межах 0–20%, який вводили шляхом заміщення частини LLDPE, унаслідок чого частка LLDPE зменшувалась з 20% у базовій композиції LLD6 до 0%, при цьому режимні параметри компаундування підтримували сталими, щоб відокремити вплив саме модифікатора від впливу умов процесу. Під час компаундування відмічалася тенденція до зростання текучості розплаву зі збільшенням частки Vistamaxx 6502, що узгоджується з тим, що для Vistamaxx 6502 наведено високий ПТР 21 г/10 хв за 190 °С та навантаження 2.16 кг, тобто додавання такої полімерної складової може зменшувати ефективну в'язкість зв'язувальної фази у високонаповненій системі.

Кількісно це проявилось систематичним зростанням ПТР гранули від 2.7 г/10 хв до 4 г/10 хв для 20% Vistamaxx 6502, що відповідає приросту приблизно на 48.1% відносно базового рівня (Табл. 4.5).

Таблиця 4.5 – параметри компаундування полімерних поглинальних композитів з Vistamaxx 6502

Зразок	LLD6	LLD20	LLD21	LLD22	LLD23	LLD24
Композиція						
LLDPE, %	20	19	17	15	13	10
Vistamaxx 6502, %	0	3	5	10	15	20
Caloxol PG, %	80	80	80	80	80	80
Компаундування						
Частота обертання шнеку, об/хв	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
Температура зони 1, °С	166	166	166	166	166	166
Температура зони 2, °С	167	167	167	167	167	167
Температура зони 3, °С	175	175	175	175	175	175
Температура зони 4, °С	180	180	180	180	180	180
Температура зони 5, °С	185	185	185	185	185	185
Температура зони 6, °С	190	190	190	190	190	190
Температура зони 7, °С	195	195	195	195	195	195
Температура зони 8, °С	195	195	195	195	195	195
Температура зони 9, °С	197	197	197	197	197	197
Температура зони 10, °С	197	197	197	197	197	197
Температура зони 11, °С	193	193	193	193	193	193
Температура зони 12, °С	192	192	192	192	192	192
Температура голови, °С	192	192	192	192	192	192
Температура розплаву, °С	192	193	192	192	191	192
Швидкість тягнучого пристрою, м/с	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
Тиск на фільтрі розплаву, бар	40	40	39	37	36	35

Продуктивність, кг/год	15.09	15.09	15.09	15.09	15.09	15.09
Діаметр гранули, мм	2	2	2	2	2	2
ПТР гранули, г/10 хв	2.7	2.8	3.0	3.2	3.5	4.0

Паралельно тиск на фільтрі розплаву знижувався від 40 бар до 35 бар при 20% Vistamaxx 6502, тобто приблизно на 12.5% відносно 40 бар, тоді як за 3% модифікатора тиск залишався на рівні 40 бар. Таке поєднання змін може пояснюватися тим, що поява в композиції більш текучої полімерної складової зменшує опір потоку в зоні фільтрації і водночас може сприяти кращому змочуванню та більш рівномірному розподілу мінеральної фази у полімерному зв'язувальному середовищі, а заявлена виробником здатність Vistamaxx 6502 змішуватися з поліетиленом та проявляти високу адгезію до нього може додатково підтримувати припущення про потенційне покращення міжфазної взаємодії.

В подальшому дослідженні оцінювався вплив пропіленового еластомера Vistamaxx 6502 на комплекс властивостей високонаповнених композитів. За результатами випробувань спостерігалася узгоджена зміна деформаційних і ударних характеристик у бік покращення зі збільшенням частки еластомера. Видовження при розриві зростало з 58% для LLD6 до 75% для LLD24, що відповідає приросту на 29.3% відносно базового складу (Рис. 4.4). Ударна в'язкість також зростала з 9.61 кДж/м² до 11.61 кДж/м², тобто на 20.8%. Одночасно міцність при розриві змінювалась слабше і демонструвала лише помірне зниження з 44.8 МПа до 43.1 МПа, тобто на 3.8%. Показник текучості розплаву зростав з 3.1 г/10 хв до 4.4 г/10 хв, що відповідає збільшенню на 41.9%. Усі наведені тенденції зафіксовані в експериментальних даних цієї серії (Табл. 4.6).

Такі зміни можна пов'язати з тим, що Vistamaxx 6502 має виражені еластомерні ознаки, зокрема дуже високе відносне видовження при розриві понад 800% та низький модуль при згині близько 20 МПа, що відповідає м'якшій і більш деформівній полімерній фазі. Також Vistamaxx 6502 володіє високим показником текучості розплаву, що узгоджується з очікуваним підвищенням текучості полімерної складової при його введенні в матрицю.

На цьому тлі матриця на основі mLLDPE ELTEX PF1320AZ характеризується вищим модулем при розтягу та належить до m-LLDPE для компаундування, що в механічному сенсі може означати більш жорстку поведінку порівняно з еластомером.

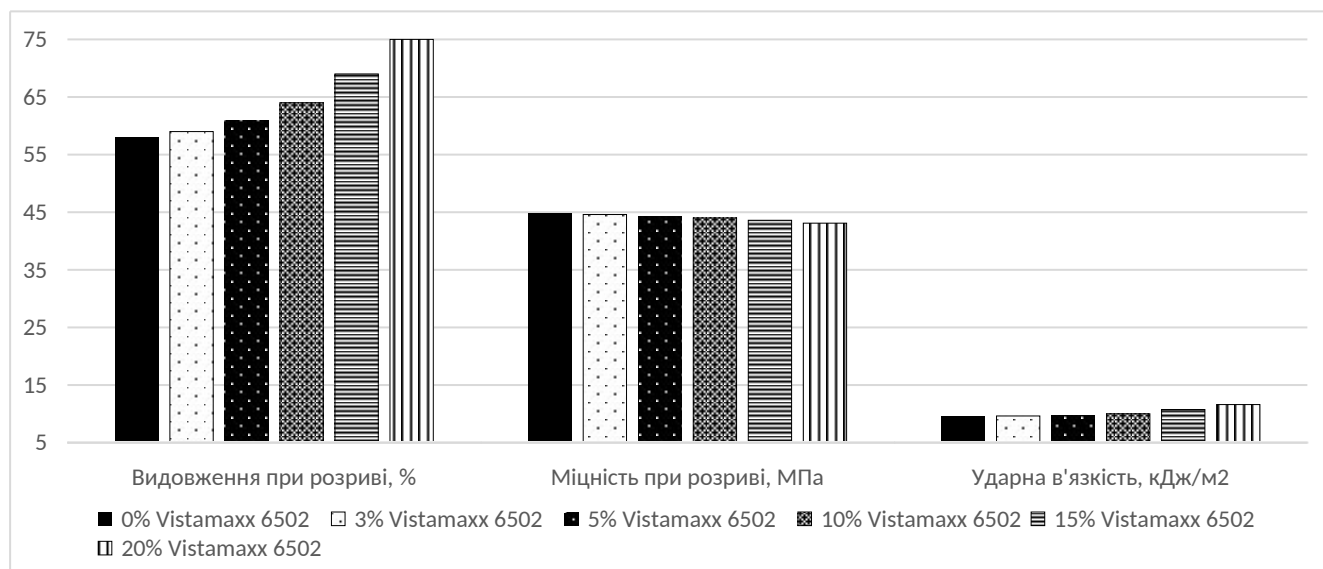


Рисунок 4.4 – Видовження при розриві, міцність при розриві та ударна в'язкість полімерів на основі оксиду кальцію

Таблиця 4.6 – Властивості полімерних поглинальних композитів, що містять у складі пропіленовий еластомер

Зразок	LLD6	LLD20	LLD21	LLD22	LLD23	LLD24
Композиція						
LLDPE, %	20	17	15	10	5	0
Vistamaxx 6502, %	0	3	5	10	15	20
Caloxol PG, %	80	80	80	80	80	80
Фізико-механічні властивості						
ПТР, г/10 хв	3.1	3.1	3.2	3.4	3.7	4.4
Видовження при розриві, %	58	59	61	64	69	75
Міцність при розриві, МПа	44.8	44.6	44.3	44.0	43.6	43.1
Ударна в'язкість, кДж/м2	9.61	9.63	9.68	10.01	10.75	11.61
Щільність, кг/дм3	2.82	2.82	2.82	2.82	2.82	2.82
Паропроникність, г/м2/год	0.92	0.87	0.84	0.77	0.69	0.61
Вологопоглинання						
Відносна вологість, %	100	100	100	100	100	100
Середовище	ДВ	ДВ	ДВ	ДВ	ДВ	ДВ
Збільшення об'єму, %	66.01	65.98	65.97	65.93	65.89	65.85

Відповідно, збільшення частки Vistamaxx у полімерній фазі може пояснювати зростання здатності композиту до локальної пластичної деформації та

дисипації енергії, що зазвичай проявляється в підвищенні видовження при розриві та ударної в'язкості у наповнених системах.

Паралельно зі зростанням еластичності у цій серії фіксувалося зниження паропроникності композитів із 0.92 г/м²/год до 0.61 г/м²/год, тобто на 33.7% відносно LLD6, при незмінній щільності композитів 2.82 кг/дм³ у всіх дослідних зразках. З огляду на сталість вмісту СаО 80% і відсутність змін щільності в межах методу, можна припустити, що зменшення паропроникності пов'язане не зі зміною частки мінерального компонента, а зі зміною структури полімерної частини, зокрема з імовірною перебудовою безперервності полімерної фази, характерну для більш високої кристалічності та, відповідно, нижчої паропроникності пропіленових полімерів порівняно з етиленовими. Показники вологопоглинання в частині об'ємних змін демонстрували мінімальні відмінності: збільшення об'єму зменшувалося з 66.01% до 65.85%, тобто лише на 0.24%. З урахуванням сталого вмісту СаО 80% така слабка чутливість може означати, що внесок Vistamaxx переважно модифікує механічну поведінку зв'язувальної фази та транспорт вологи через полімерну частину, тоді як інтегральний потенціал хімічної взаємодії з вологою і масштаб об'ємної відповіді системи в основному визначаються кількістю реакційно здатного мінерального компонента.

Після дослідження фізико-механічних властивостей було визначено кінетику поглинання вологи за 100% відносною вологості у середовищі пари з дистильованої води (Рис. 4.5). За результатами дослідження спостерігалось систематичне зміщення кінетичних кривих до нижчих значень зі зростанням частки Vistamaxx 6502, тобто темпи поглинання вологи зменшувалися. На початкових і середніх етапах різниця була помітнішою, ніж наприкінці випробування: орієнтовно на 30 добу крива для 0% Vistamaxx 6502 перебувала на рівні близько 22% зміни маси, тоді як для 20% Vistamaxx 6502 близько 13%, що відповідає відставанню приблизно на 9% у абсолютному вираженні і близько 41% у відносному вираженні. Наприкінці випробування на 90 добу різниця зберігалася, але була меншою: для 0% Vistamaxx 6502 зміна маси становила 33,40%, для 20% Vistamaxx 6502 орієнтовно 26,12%, тобто відставання складало близько 21%

відносно базового зразка. Таке узгоджене уповільнення кінетики відповідає попередньо зафіксованим змінам транспортних характеристик у цій серії, оскільки паропроникність зменшувалася від 0.92 г/м²/год для LLD6 до 0.61 г/м²/год для LLD24, тобто приблизно на 34%, при збільшенні частки Vistamaxx 6502 від 0% до 20%.

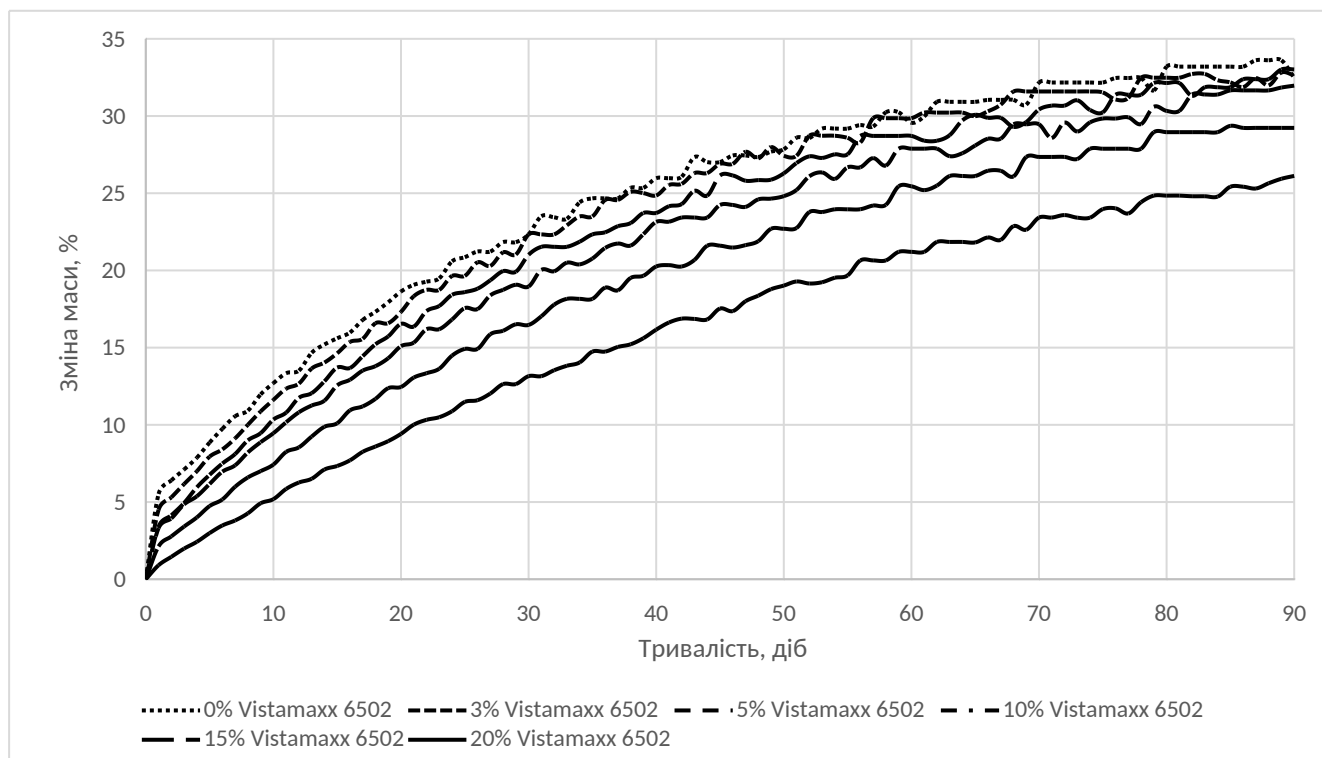


Рисунок 4.5 – кінетика поглинання води полімерними композитами на основі оксиду кальцію з пропіленовим еластомером.

Такий ефект може пояснюватися тим, що швидкість вологопоглинання в таких високонаповнених системах значною мірою визначається підведенням водяної пари крізь полімерну фазу до поверхні частинок CaO, а отже залежить від ефективної проникності матриці та її морфології. Можна припустити, що заміщення частини етиленової матриці на пропіленовий еластомер змінює надмолекулярну організацію полімерної фази, зокрема співвідношення кристалічної та аморфної складових і характер сегментальної рухливості, що здатне зменшувати дифузію та пермеацію водяної пари і, відповідно, уповільнювати підведення води до поглинального компонента. Загальна

закономірність про те, що підвищення кристалічності може супроводжуватися зменшенням дифузії та зниженням водопаропроникнення, наведена в експериментальних дослідженнях водяної пари для полімерних систем. Одночасно слід враховувати, що у композиції на кінетику можуть впливати не лише кристалічність, а й зміна звивистості шляхів переносу вологи в присутності дисперсної фази та перерозподіл локальних зон полімеру біля поверхні наповнювача.

Таким чином, введення Vistamaxx 6502 у полімерну складову високонаповнених композитів із 80% CaO можна розглядати як спосіб частково компенсувати крихкість і низьку деформаційну здатність системи за рахунок появи в зв'язувальній фазі еластомерного компонента. Зростання частки Vistamaxx 6502 супроводжується підвищенням текучості та полегшенням процесу компаундування, що проявляється зростанням ПТР гранули та одночасним зниженням тиску на фільтрі, а в комплексі властивостей виробів спостерігається узгоджене підвищення видовження при розриві та ударної в'язкості при лише помірному зниженні міцності. Одночасно спостерігається зменшення паропроникності та уповільнення кінетики вологопоглинання зі збільшенням частки Vistamaxx 6502, що може пояснюватися змінами морфології та транспортних характеристик полімерної фази і, відповідно, зниженням швидкості підведення водяної пари до поверхні частинок CaO, при цьому інтегральні об'ємні зміни залишаються майже незмінними, що узгоджується з домінуючою роллю сталої масової частки CaO 80% у формуванні об'ємної ємності композиту.

4.4. Техніко-економічна та функціональна ефективність застосування вторинного поліетилену в поглинальних композитах

У межах проведеного дослідження експериментально доведено високу ефективність залучення вторинного поліетилену (ПЕ) як полімерної матриці для формування композиційних матеріалів поглинального типу. Проведені розрахунки свідчать про суттєвий економічний ефект, оскільки собівартість розробленого

поглинального композиту на основі вторинної сировини виявилася вдвічі нижчою порівняно з аналогами, виготовленими з первинного поліетилену, оскільки рецептура даного композиту, відрізняється тільки введенням вторинного або первинного ПЕ. Таке значне зниження витрат виробництва досягається без втрати цільових характеристик кінцевого продукту, що є критично важливим для промислового впровадження. Аналіз поглинальної здатності модифікованого матеріалу стабільно зберігається на рівні 8,4 %. Цей показник повністю корелює з параметрами еталонних зразків, підтверджуючи стабільність структури отриманої системи. Таким чином, утилізація полімерних відходів у даному технологічному процесі забезпечує достатній рівень функціональних властивостей готового виробу. Отримані результати підтверджують доцільність заміни дефіцитних первинних полімерів на дешевші вторинні ресурси в інженерії поглинальних середовищ. Окрім економічних переваг, запропонований підхід дозволяє вирішити низку важливих екологічних завдань щодо зменшення техногенного навантаження на довкілля. Встановлені закономірності створюють наукове підґрунтя для оптимізації процесів рециклінгу термопластів у промисловості. Умови отримання композиційних матеріалів на основі первинного і вторинного ПЕ наведено у табл. 4.7.

Таблиця 4.7 – Властивості композитних поглинальних матеріалів на основі поліетиленів різного типу

Зразок	LLD1	LLD2
Композиція		
LLDPE, %	-	20
rLLDPE, %	20	-
Caloxol PG, %	80	80
Компаундування		
Частота обертання шнеку, об/хв	2.1	1.7
Температура зони 1, °C	160	166
Температура зони 2, °C	162	167
Температура зони 3, °C	170	175
Температура зони 4, °C	175	180
Температура зони 5, °C	175	185
Температура зони 6, °C	185	190
Температура зони 7, °C	185	195
Температура зони 8, °C	185	195
Температура зони 9, °C	188	197
Температура зони 10, °C	188	197

Температура зони 11, °С	184	193
Температура зони 12, °С	180	192
Температура голови, °С	185	192
Температура розплаву, °С	186	192
Швидкість тягнутого пристрою, м/с	0.53	0.50
Тиск на фільтрі розплаву, бар	38	40
Продуктивність, кг/год	15.35	15.09
Діаметр гранули, мм	2	2
ПТР гранули, г/10 хв	3.0	2.7

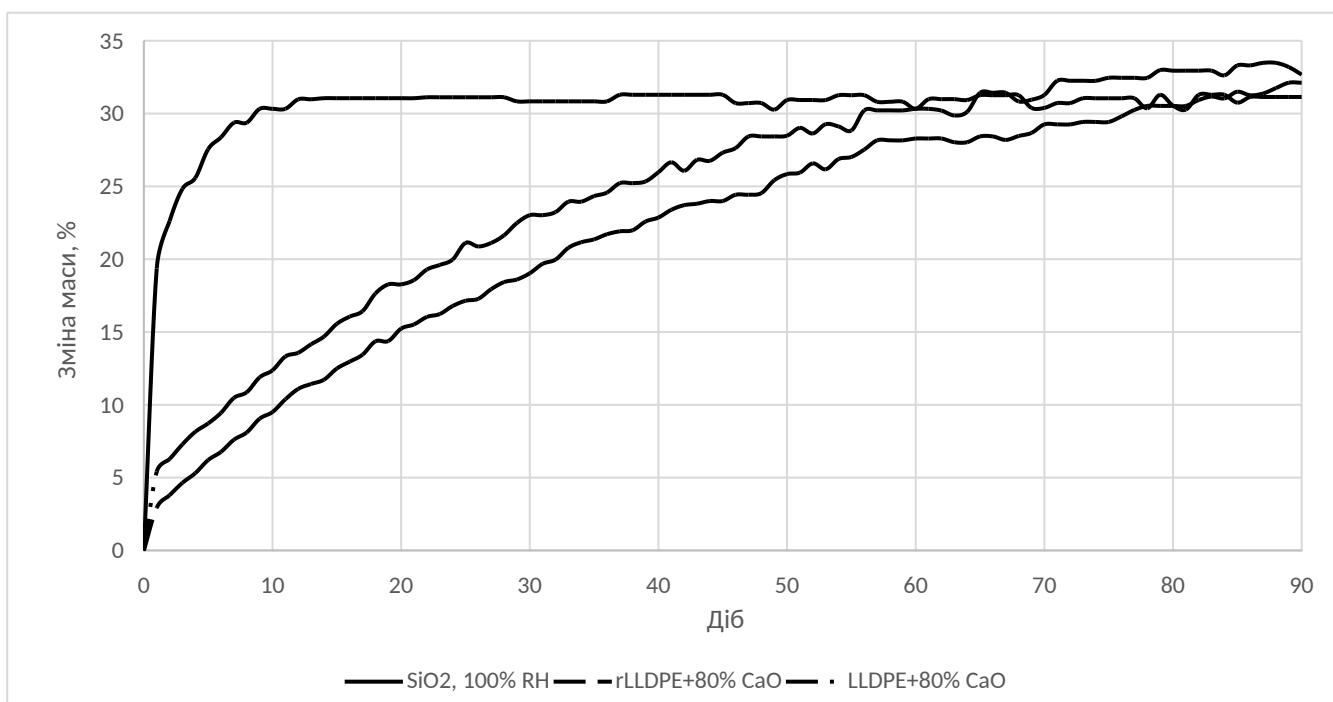


Рисунок 4.6 – Кінетика сорбції комерційного силікагелю та полімерних композитів на основі вторинного і первинного ПЕ

Висновки до розділу 4

1. Досліджено вплив введення поліетиленового воску UWAX-L300P1.5 у композиції з постійним вмістом CaO 80% на процес компаундування. Показано, що зі збільшенням вмісту поліетиленового від 0% до 10% тиск на фільтрі розплаву зменшується з 40 до 25 бар, тобто на 37.5%, а показник текучості розплаву гранули зростає з 2.7 до 3.5 г/10 хв (29.6%).
2. Показано вплив введення UWAX-L300P1.5 на паропроникність поглинальних полімерних композитів на основі оксиду кальцію. Показано, що паропроникність зменшується з 0.92 до 0.87 г/м²/год, тобто

на 5.4%, а збільшення об'єму зменшується з 66.01% до 59.20%, тобто на 10.3%, при збільшенні вмісту поліетиленового воску з 0% до 10%.

3. Виявлено вплив введення UWAX-L300P1.5 на кінетику поглинання вологи композитами на основі оксиду кальцію. Для композицій з 0–5% поліетиленового воску граничний рівень зміни маси становить 32–34% до 80–100 доби, для 7% воску – 27,64%, а для 10% воску орієнтовно 26,12%, при цьому для 10% вмісте поліетиленового воску зафіксовано зміну форми кривої вологопоглинання з уповільненим стартом і подальшим прискоренням.
4. Показано вплив введення пропіленового еластомеру Vistamaxx 6502 на фізико-механічні властивості високонаповнених поглинальних композитів з оксидом кальцію. Видовження при розриві зростає з 58% до 75%, тобто на 29.3%, ударна в'язкість зростає з 9.61 до 11.61 кДж/м² (20.8%), показник текучості розплаву зростає з 3.1 до 4.4 г/10 хв (41.9%), тоді як міцність при розриві зменшується з 44.8 до 43.1 МПа, тобто лише на 3.8%, при збільшенні вмісту Vistamaxx 6502 від 0% до 20%.
5. Виявлено вплив введення Vistamaxx 6502 на паропроникність і об'ємні зміни композитів на основі оксиду кальцію. Паропроникність зменшується з 0.92 до 0.61 г/м²/год, а збільшення об'єму зменшується з 66.01% до 65.85% при збільшенні вмісту Vistamaxx 6502 від 0% до 20%, що може пояснюватись збільшенням кристалічності полімерної матриці при переході від етиленового полімеру до пропіленового по мірі заміни частки LLDPE на Vistamaxx.
6. Показано вплив введення Vistamaxx 6502 на кінетику поглинання вологи поглинальними композитами за 100% відносної вологості. Орієнтовно на 30 добу зміна маси становить близько 22,06% для 0% Vistamaxx 6502 і 13,67% для 20% вмісте Vistamaxx 6502, що відповідає зниженню вологопоглинання приблизно на 9% у абсолютному вираженні та на 41% у відносному вираженні; орієнтовно на 90 добу зміна маси становить 33.40% для 0% Vistamaxx 6502 і 26.12% для 20% Vistamaxx 6502, що

відповідає сповільненню вологопоглинання на 21.8% у відносному вираженні.

7. Встановлено, що для високонаповнених композитів з CaO 80% модифікація полімерної складової технологічними і еластомерними добавками супроводжується систематичними змінами реологічних, механічних і бар'єрних властивостей, причому введення поліетиленового воску забезпечує зменшення тиску на фільтрі розплаву на 37.5% і зростання показника текучості розплаву гранули на 29.6% одночасно зі зменшенням паропроникності на 5.4%, тоді як введення Vistamaxx 6502 забезпечує зростання видовження при розриві на 29.3% і ударної в'язкості на 20.8% одночасно зі зменшенням паропроникності на 33.7% та уповільненням кінетики поглинання води на ранніх етапах вологопоглинання.

РОЗДІЛ 5 ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

У цьому розділі зосереджено увагу на практичному застосуванні результатів досліджень, отриманих під час розробки функціональних поглинальних композитів на основі поліолефінів із оксидом кальцію як основним поглинальним агентом. Далі розглянуто, як експериментальні підходи до добору складу та умов компаундування можуть бути перенесені у прикладні рішення, придатні для використання у реальних умовах зберігання та транспортування виробів. Окремо враховано вимоги до відтворюваності технологічних операцій і стабільності властивостей під час переробки.

Практичну реалізацію доцільно подати у вигляді двох виробів, які відповідають типовим сценаріям застосування осушувачів у пакуванні. Перший тип це гранула у перфорованому пакетику. Такий підхід дає змогу використовувати матеріал як окремий функціональний елемент, який легко дозувати за масою та розміщувати у замкненому об'ємі. Другий тип – це екструзійна стрічка, що може виконувати роль вбудованого осушувального компонента. Для неї важливими є геометрія, механічна цілісність та можливість формування стандартними засобами переробки поліолефінів.

У цьому розділі наведено принципи виготовлення кожного типу виробів, а також критерії вибору складу та технологічних режимів, які узгоджуються з результатами сорбційних вимірювань. Опис зосереджено на практичних обмеженнях і параметрах, які можна контролювати на виробництві, щоб забезпечити прогнозовану осушувальну дію в заданих умовах експлуатації.

5.1 Технологія одержання поглинальної композитної мікрогранули на основі поліолефінового компаунду з оксидом кальцію

Одним з практичних форм-факторів, який доцільно реалізувати на основі поліолефінового компаунду з оксидом кальцію, є мікрогранула. Такий формат

зручний для дозування за масою, стабільний під час транспортування та дозволяє вводити осушувальний елемент у замкнений об'єм без контакту компаунду з виробом. Водночас формат мікрогранули потребує високої однорідності розподілу наповнювача, сипучості та механічної цілісності, оскільки ці параметри визначають технологічність подальшого фасування і прогнозованість поглинальної дії.

Критеріями придатності мікрогранули є стабільність гранулометрії, однорідність наповнення оксидом кальцію, відсутність інтенсивного пиління, достатня механічна міцність гранули та відтворювана сорбційну здатність у часі, виражена як приріст маси на одиницю маси сорбенту. Ці критерії використано як основу для подальшого опису режимів одержання та оцінювання якості мікрогранули.

Розроблена в ході роботи технологічна схема реалізує безперервне одержання поглинальної композитної мікрогранули на основі LLDPE та оксиду кальцію шляхом компаундування у двошнековому екструдері з бічною подачею наповнювача, вакуумною дегазацією, фільтрацією розплаву та подальшим охолодженням і гранулюванням у лінії типу стренгогрануляції з класифікацією гранул за розміром. Опис нижче подано відповідно до позначень 1–14 (Рис. 5.1).

Бункер забезпечує стабільну подачу полімерної сировини у основну систему дозування. Для збереження сталості складу компаунду критичними є рівномірність подачі та відсутність зависання гранул у зоні розвантаження. Стабільна витрата полімеру потрібна, щоб підтримувати сталий масовий баланс із подачею оксиду кальцію через бічний вузол, і тим самим зменшувати коливання вмісту наповнювача у гранулі. [150]

Оксид кальцію є гігроскопічним і реагує з водою з утворенням гідроксиду кальцію з виділенням тепла, тому контакт із вологим повітрям та водою має бути мінімізований на всіх етапах підготовки та подачі. Сушильна установка виконує дві функції. Перша функція полягає у зниженні вмісту поверхневої вологи в оксиді кальцію перед дозуванням. Друга функція – це стабілізація сипучості та зменшення

ризиком злипання і грудкування під час транспортування до дозатора та бічного вузла подачі.

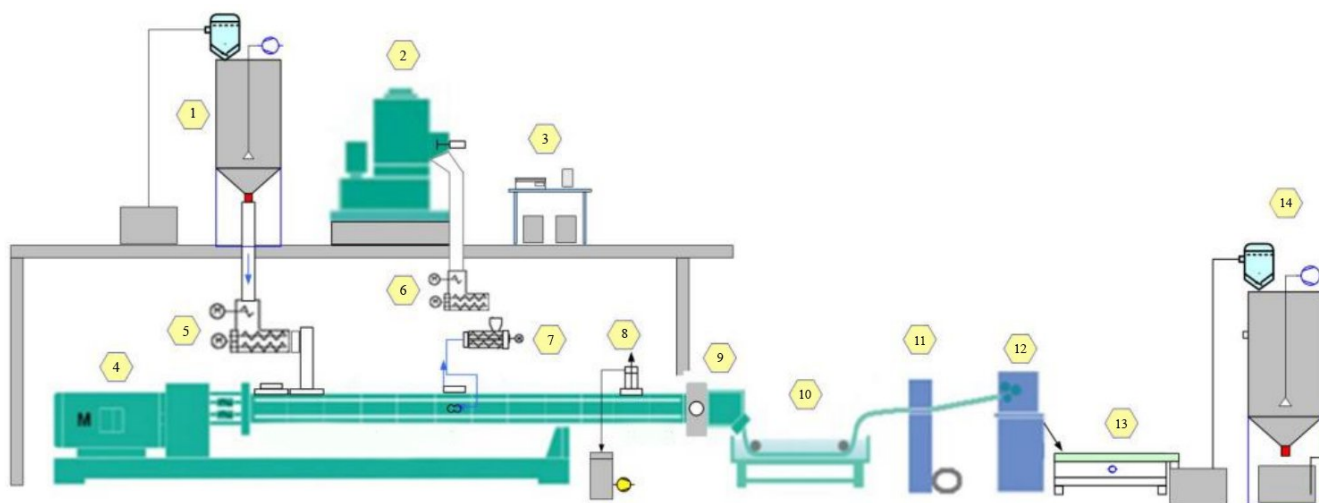


Рисунок 5.1 – Технологічна схема одержання поглинальної композитної мікрогранули на основі поліолефінового компаунду з оксидом кальцію, де: 1 – бункер завантаження полімерної суміші; 2 – сушильна установка для осушення оксиду кальцію; 3 – зона підготовки дозувальної рецептури; 4 – двошнековий екструдер; 5 – основна система дозування полімеру; 6 – бічний вузол подачі наповнювача; 7 – дозатор наповнювача; 8 – зона вакуумної дегазації; 9 – фільтр розплаву; 10 – ванна повітряного охолодження; 11 – тягнучі вальці; 12 – гранулятор; 13 – віброрито; 14 – фасувальна станція.

На стенді готують партію сировини за заданим співвідношенням LLDPE та оксиду кальцію, а також, за потреби, вводять технологічні добавки, якщо вони передбачені рецептурою. Основне завдання цієї зони – забезпечити відтворюваність масових часток компонентів і простежуваність виробничих партій. На цьому ж етапі виконується візуальний контроль стану оксиду кальцію після сушіння та перед подачею у дозатор, щоб виявляти ознаки агломерації.

Двошнековий екструдер – це базовий вузол безперервного змішування та компаундування. Такий тип обладнання широко застосовують для суміщення полімерів з наповнювачами й добавками та для процесів із дегазацією розплаву через вентиляційні або вакуумні зони.

Функціонально екструдер виконує послідовні стадії плавлення LLDPE, змочування і диспергування частинок оксиду кальцію в розплаві, формування однорідного розплаву, видалення летких компонентів у зонах дегазації, фільтрацію і формування екструдату для подальшого охолодження та грануляції.

Основна система дозування подає LLDPE у зону завантаження екструдера зі стабільною витратою. Її роль полягає у підтриманні сталої продуктивності та мінімізації пульсацій подачі, оскільки такі пульсації прямо відображаються на коливаннях співвідношення полімер наповнювач і на неоднорідності гранул.

Бічну подачу застосовують для введення порошкових або гранульованих наповнювачів у бічний живильник екструдера. Це дає змогу подавати наповнювач у вже сформований розплав або частково розплавлену масу й зменшувати пиління та втрати в зоні основного завантаження. Для оксиду кальцію бічний вузол також важливий через потребу скоротити час контакту порошку з відкритим повітрям та локалізувати зону подачі, що полегшує організацію аспірації та герметизації.

Дозатор забезпечує контрольовану подачу оксиду кальцію у бічний вузол. На практиці його налаштування є ключовим для відтворюваності рецептури, оскільки оксид кальцію як дрібнодисперсний матеріал може змінювати насипну густину та сипкість залежно від стану зволоження і ступеня агломерації. З огляду на реакційну здатність оксиду кальцію до вологи, вузол дозування має бути організований так, щоб зменшувати зволоження матеріалу під час зберігання і транспортування до точки введення.

Вакуумна дегазація застосовується для видалення з розплаву захопленого повітря, вологи та інших летких домішок. У двошнекових екструдерах дегазація реалізується через вентиляційні секції, де формується зона зниженого тиску, що підсилює видалення летких компонентів.

У контексті компаундів з оксидом кальцію зона дегазації додатково зменшує ризик дефектів гранули, пов'язаних із газоутворенням або пористістю, якщо у систему потрапила залишкова волога.

Фільтр розплаву встановлюється між екструдером і формувальною головкою для вилучення твердих домішок, агломератів, частково розплавлених включень та інших забруднень, що можуть погіршувати якість екструдату та стабільність гранулювання.

Для наповнених систем фільтрація також виконує функцію бар'єра від випадкових грудок наповнювача, які можуть спричиняти обриви стренги та нестабільну грануляцію.

Після виходу з формувальної головки екструдат надходить у вузол охолодження. У схемі використано повітряне охолодження, тобто затвердіння стренги відбувається без контакту з водою, що принципово важливо для компаундів з оксидом кальцію через небажаний контакт з водою. Повітряне охолодження забезпечує достатнє охолодження поверхні стренги до етапу протягування та грануляції, щоб мінімізувати деформації стренги та злипання гранули.

Тягнучі вальці стабілізують швидкість транспортування охолодженої стренги і формують сталу подачу у гранулятор. Їх налаштування визначає натяг, який впливає на геометричну сталість екструдату та на рівномірність довжини гранули після грануляції.

Гранулятор здійснює нарізання охолодженої стренги на гранули заданої довжини. Для стренгогрануляції технологія охоплює послідовність охолодження, грануляції і подальшої класифікації гранул як стандартних етапів гранулювання.

Вібросито виконує класифікацію гранул за розміром і відокремлює фракції, які не відповідають вимогам, зокрема пил і дрібну фракцію, а також перерозмірені або злиплі гранули. Класифікація гранул як окремий етап є обов'язковою при стренгогрануляції. Особливо з повітряним охолодженням. Відібрана кондиційна фракція спрямовується на фасування, а некондиційні фракції можуть бути повернуті у вторинну переробку у вузол подачі полімерної сировини.

Фасувальна станція забезпечує дозування готової мікрогранули у перфоровану поліетиленову плівку та її запаювання. Для компаундів з оксидом кальцію критичним є захист від вологи під час зберігання та транспортування, тому

фасування перфорованих пакетиків з поглиначем виконується у бар'єрну упаковку або герметичні контейнери.

Рекомендовані параметри обладнання для одержання поглинальної композитної мікрогранули на основі поліолефінового компаунду з СаО підбиралися так, щоб забезпечити безперервну роботу лінії за продуктивності 100 кг/год та реалізувати повний ланцюг операцій від стабільного дозування компонентів до отримання фракційно однорідної гранули з мінімальним контактом із вологою.

Базовим апаратним рішенням прийнято двошнековий співобертовий горизонтальний екструдер модульної конфігурації зі співвідношенням довжини до діаметра L до D 72, оскільки подовжена робоча частина дає змогу рознести по довжині стадії плавлення полімеру, введення СаО через бічний вузол, інтенсивного диспергування наповнювача, вакуумної дегазації та стабілізації потоку перед фільтрацією, що є типовою логікою для процесів компаундування і дегазації у двошнековій екструзії (Табл. 5.1).

Стабільність складу компаунду на практиці визначається точністю дозування, тому для подачі LLDPE та СаО доцільно застосовувати гравіметричні дозатори безперервної дії із замкненим контуром керування, оскільки для безперервних процесів екструзії і змішування гравіметричні системи забезпечують точність у діапазоні 0.25–1%. Для СаО додатково потрібна стабілізація сипучості у зоні розтарювання і дозування, тому розтарювальний модуль і бічний вузол подачі доцільно виконувати з вібраційними та антисводоутворювальними елементами і з максимально герметичним трактом подачі, оскільки СаО має зберігатися у сухих умовах і його необхідно захищати від контакту з водою, з якою він реагує з виділенням значної кількості тепла.

Таблиця 5.1 – Рекомендовані параметри обладнання для одержання поглинальних композитів на основі оксиду кальцію

№	Вузол або модуль	Рекомендовані параметри
1	Приймальний бункер	Герметичний бункер з відсічним клапаном; аспірація пилу; датчик мінімального рівня; антистатичне заземлення

2	Сушка для СаО	Сушіння і подальше зберігання у сухому середовищі; подача у систему в закритому контурі; контроль вологості повітря у бункері або у транспортній лінії
3	Зона підготовки дозувальної рецептури	Вагова підготовка партій; контроль маси з дискретністю не гірше 1 г для лабораторних партій або 10 г для партій понад 10 кг; кришки і контейнери з вологобар'єрним ущільненням
4	Основний дозатор полімеру	Ваговий дозатор безперервної дії; типова точність подачі 0,1–0,5 % за статистичним критерієм 2 sigma або близько $\pm 0,5$ % для loss in weight
5	Дозатор СаО	Ваговий дозатор для порошків; працездатний діапазон подачі 5–60 кг/год при сумарній продуктивності 100 кг/год; розтарювальний вузол з вібрацією і антисводоутворенням
6	Двошнековий екструдер	Тип: двошнековий, співобертовий, горизонтальний, модульний; L/D = 72; діаметр шнеків 50 мм для класу продуктивності 50–200 кг/год; швидкість до 500 об/хв; встановлена потужність порядку 65 кВт
7	Температурне керування циліндра та головки	Стабілізація температури розплаву в межах 180–230 °C для LLDPE; незалежне керування зонами; посилене охолодження в зоні подачі порошку
8	Вакуумна дегазація	Вакуум у дегазаційній зоні у діапазоні 1–200 мбар; для більшості процесів як помірний вакуум наводиться 130–60 мбар
9	Вузол вакуумної системи	Вентстек з оглядовим вікном; вакуумний перетворювач тиску; нокаут ємність; сухий фільтр як захист насоса; прокладання комунікацій з ухилом до нокаут ємності
10	Фільтрація розплаву	Брекерна плита і ситовий пакет; приклад послідовності сит 40–60–100–60–40 mesh; датчики тиску до і після фільтра
11	Охолодження екструдату перед грануляцією	Повітряна охолоджувальна ванна або повітряний конвеєр; уникати водяної ванни у цій технологічній схемі
12	Тягнучі вальці	Регульована швидкість для стабілізації натягу пасма; покриття валків з антиковзним ефектом; синхронізація з гранулятором
13	Гранулятор	Стренгова грануляція; типова довжина гранули 3 мм
14	Вібросито та фасування	Класифікація гранули за фракціями; герметичне фасування у вологобар'єрну тару; за потреби інертний газ або осушене повітря у фасувальній зоні

Для Caloxol PG виробник прямо вказує вимогу сухого зберігання та уникнення впливу води, а також фіксує гранулометричні характеристики, які є критичними для відтворюваного дозування. Для температурних обмежень процесу доцільно закладати контроль верхньої межі температури розплаву відповідно до даних виробника полімеру, оскільки для Eltex PF1320AZ наведено рекомендацію уникати екструзійних температур вище 280 °C, щоб не погіршувати експлуатаційні властивості матеріалу, і цю межу можна використовувати як технологічне обмеження при налаштуванні профілю зон і контролі перегріву в умовах наявності наповнювача.

Наявність вакуумної дегазації у схемі обґрунтована потребою зменшити вміст летких компонентів, вологи та газів у розплаві перед формуванням стренги,

після дегазації потрібна фільтрація розплаву, оскільки фільтраційний вузол у лінії компаундування виконує функцію відсікання домішок і агломератів, що підвищує стабільність формування стренги і зменшує ризик зупинок на грануляції.

Етап охолодження екструдату у цій технології доцільно реалізовувати без водяної ванни і використовувати повітряне охолодження або повітряний конвеєр, оскільки прямий контакт екструдату, що містить СаО, з водою є небажаним з огляду на реакційну здатність СаО та вимогу уникати його зволоження під час зберігання і поводження.

Технологічні параметри для одержання мікрогранули 1–1,5 мм доцільно задавати так, щоб керованим параметром геометрії залишалася швидкість витяжки після формування стренги, а тепловий режим екструдера був стабільним і відтворюваним (Табл. 5.2).

У попередніх розділах роботи показано, що за сталої температури зон і сталої температури розплаву зміна швидкості тягнучого пристрою дозволяє системно змінювати діаметр гранули в межах 2–5,5 мм, тому перехід до 1–1,5 мм логічно починати зі збільшення швидкості витяжки відносно режиму 2 мм і далі підлаштовувати її за фактичним виміром діаметра.

Сушіння СаО у цій схемі є не допоміжною, а визначальною операцією, оскільки саме волога, що надходить із наповнювачем, безпосередньо впливає на втрати поглинальної ємності ще до введення мікрогранули у пакування, а також провокує нестабільність подачі порошку через злежування. Як технологічний репер для вибору температури сушіння доцільно використовувати стандартизований інтервал 105–110 °С, який застосовується для висушування матеріалів на основі СаО до сталої маси у методиках контролю.

Таблиця 5.2 – Рекомендовані параметри одержання полімерних поглинальних композитів

Компонент схеми	Рекомендовані параметри
-----------------	-------------------------

Сушильна установка для CaO	Температура сушіння 105–110 °С; критерій завершення сушіння — стала маса контрольної проби або стабільні показники вологи на виході; мінімізація контакту з CO ₂ під час охолодження і транспортування в дозатор
Бункер завантаження LLDPE і основне дозування полімеру	Продуктивність лінії 100 кг/год; для рецептури 20% LLDPE і 80% CaO масова витрата LLDPE 20 кг/год; допустиме відхилення масової витрати не гірше ±1%
Бічний вузол подачі наповнювача і дозатор CaO	Для рецептури 20% LLDPE і 80% CaO масова витрата CaO 80 кг/год; стабільне шнекове дозування з антизлежувальними рішеннями; герметизація тракту подачі від вологого повітря
Двошнековий співобертовий екструдер L до D 72, модульна конфігурація	Температурний профіль 12 зон для рецептури 20% LLDPE і 80% CaO як стартовий: зона 1 — 166 °С; зона 2 — 167 °С; зона 3 — 175 °С; зона 4 — 180 °С; зона 5 — 185 °С; зона 6 — 190 °С; зона 7 — 195 °С; зона 8 — 195 °С; зона 9 — 197 °С; зона 10 — 197 °С; зона 11 — 193 °С; зона 12 — 192 °С; температура голови 192 °С; температура розплаву 192 °С
Двошнековий співобертовий екструдер L до D 72, модульна конфігурація	Температурний профіль 12 зон для рецептури 20% rLLDPE і 80% CaO як стартовий: зона 1 — 160 °С; зона 2 — 162 °С; зона 3 — 168 °С; зона 4 — 175 °С; зона 5 — 180 °С; зона 6 — 183 °С; зона 7 — 188 °С; зона 8 — 190 °С; зона 9 — 192 °С; зона 10 — 191 °С; зона 11 — 188 °С; зона 12 — 186 °С; температура голови 185 °С; температура розплаву 188 °С
Зона вакуумної дегазації	Абсолютний тиск у дегазаційній зоні до 50 мбар за умови стабільного ущільнення і відсутності підсосу повітря; контроль конденсату і відведення парів
Фільтр розплаву	Робочий тиск на фільтрі для базового режиму 40 бар; граничне значення перед ризиком аварійної зупинки 50 бар; рекомендований технологічний поріг заміни фільтрувального елемента 45–48 бар
Ванна повітряного охолодження	Температура повітря — —; критерій налаштування — відсутність злипання пасма до тягнучих вальців і стабільна геометрія перед різанням
Тягнучі вальці	Швидкість витяжки для цільового діаметра 1–1,5 мм: 0,51–0,54 м/с як стартове налаштування з подальшою корекцією за фактичним діаметром
Гранулятор	Довжина різу 1–2 мм; температура різального вузла — —; охолодження різального вузла — —
Вібросито	Рекомендована схема фракціонування: верхнє сито з номінальним розміром отворів 1,6 мм; нижнє сито з номінальним розміром отворів 1,0 мм; цільова фракція 1,0–1,6 мм; надрешітний продукт понад 1,6 мм на дорізання або відбракування; підрешітний продукт менше 1,0 мм у відхід або на переробку
Фасувальна станція	Герметична тара з бар ером до вологи; за потреби вторинна упаковка з вологопоглиначем; контроль маси нетто і маркування партії

Масові витрати дозування для досягнення продуктивності на рівні 100 кг/год слід задавати безпосередньо з рецептури, оскільки саме відхилення співвідношення LLDPE і CaO впливає на показник текучості розплаву і, як наслідок, на стабільність формування стренги і тиск на фільтрі. Для варіанта 20% LLDPE і 80% CaO це означає 20 кг/год полімеру і 80 кг/год наповнювача, після чого

корекцію варто робити уже не зміною температурного профілю, а балансуванням дозування і витяжки під контрольовані значення тиску на фільтрі та діаметра гранули.

Параметри дегазації і фільтрації доцільно розглядати як інструменти стабілізації процесу: дегазація з глибоким вакуумом зменшує газонасичення і коливання тиску в голівці, а контроль тиску на фільтрі визначає момент заміни фільтрувального елемента до переходу в аварійний режим. Для вакуумної ділянки як практичний орієнтир можна використовувати рівень абсолютного тиску до 100 бар, який декларується для дегазаційних рішень у двошнековій екструзії, а для фільтрації — встановити поріг заміни 95–98 бар при відомому аварійному вимкненні на 120 бар і базовому робочому тиску 80 бар у режимі 20% LLDPE і 80% CaO.

Фракціонування на віброситі доцільно формалізувати через стандартний ряд розмірів отворів, щоб цільова фракція була визначена не умовно, а через номінальні значення і допустимі відхилення. Для діаметра 1–1,5 мм практичною є схема з верхнім ситом 1,6 мм і нижнім ситом 1,0 мм, яка відсікає як укрупнені гранули, так і дрібняк, залишаючи робочий інтервал 1,0–1,6 мм. Таке рішення прив'язує контроль якості до стандарту на випробувальні сита з визначеним рядом номінальних отворів.

Розроблену технологічну схему безперервного одержання поглинальної композитної мікрогранули було впроваджено на виробничих потужностях ТОВ НВП «БРОК СЕРВІС ЦЕНТР» у вигляді компаундувальної лінії на базі двошнекового співобертового екструдера з подальшим формуванням стренги, повітряним охолодженням, гранулюванням, фракціонуванням і фасуванням. Впровадження виконували для високонаповненої рецептури, у якій полімерна матриця забезпечує формування та механічну цілісність гранули, а активною поглинальною фазою виступає оксид кальцію. Склад композиції, реалізований у виробничих умовах, включав LLDPE Eltex PF1320AZ (17%), PE wax UWAX-L300P1.5 (3%), наповнювач на основі карбонату кальцію Omyacarb 1T-KA (5%) та оксид кальцію Caloxol PG (75%). Така композиція була підібрана як компроміс між

необхідністю забезпечити максимально можливу частку активної фази та зберегти технологічність процесу компаундування і формування мікрогранули з прийнятною механічною цілісністю. Параметри виготовлення композитів наведено у таблиці 5.3.

Таблиця 5.3 – Режими одержання композиційного матеріалу з поглинальними властивостями на виробничих потужностях ТОВ НВП «БРОК СЕРВІС ЦЕНТР»

	LLDPE	rLLDPE
Зона 1, °C	166	160
Зона 2, °C	167	162
Зона 3, °C	175	168
Зона 4, °C	180	175
Зона 5, °C	185	180
Зона 6, °C	190	183
Зона 7, °C	195	188
Зона 8, °C	195	190
Зона 9, °C	197	192
Зона 10, °C	197	191
Зона 11, °C	193	188
Зона 12, °C	192	186
Зона 13, °C	195	186
Зона 14, °C	192	185
Розплав, °C	191	188
Частота тягнучого пристрою, Гц	18.0	18
Частота основного двигуна, Гц	50	50
Тиск розплаву, бар	121	119
Продуктивність, кг/год	72.4	71.6

Отриманий композитний матеріал володів наступними властивостями:

- Відносне видовження при розриві – 64,31%
- Міцність при розриві – 29,9 МПа
- Ударна в'язкість – 12,46 кДж/м²
- Щільність – 2,81 кг/дм³

Отриманий композитний матеріал на основі первинного LLDPE характеризувався поглинанням води на рівні 31,95%, а на основі rLLDPE – 31.5% після 90 діб вологопоглинання.

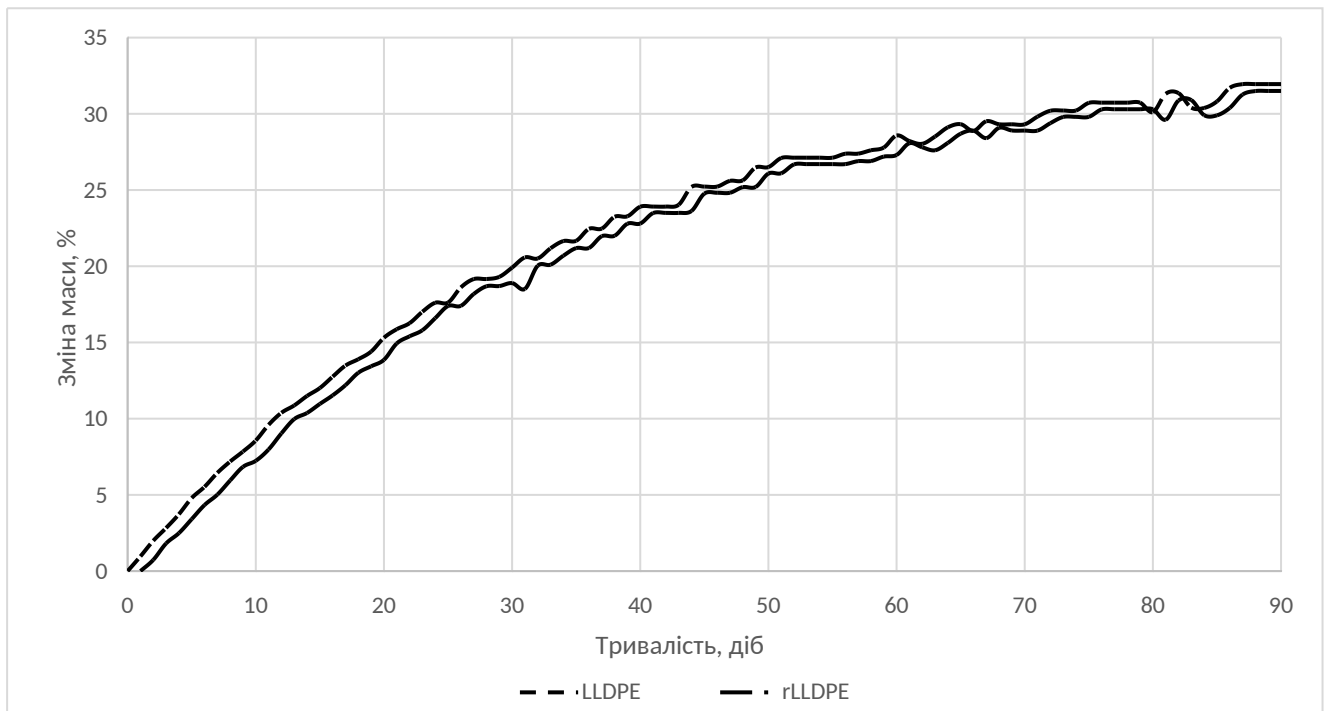


Рисунок 5.2 – Кінетика поглинання води поглинальним композитом, отриманим на виробничих потужностях ТОВ НВП «БРОК СЕРВІС ЦЕНТР»

5.2 Технологія одержання екструзійної стрічки осушувального призначення на основі поліолефінового компаунду з оксидом кальцію

У цьому підрозділі розглядається технологія одержання екструзійної стрічки осушувального призначення з поліолефінового компаунду, наповненого оксидом кальцію. Стрічка розглядається як форм фактор, який дає змогу розміщувати осушувальний матеріал у обмеженому об’ємі пакування та спрощує інтеграцію в пакувальні операції порівняно з насипними сорбентами. Принципова можливість реалізації осушувальних виробів у вигляді тонких полімерних носіїв підтверджується промисловими прикладами полімерних осушувальних листів і стрічок, що застосовуються для контролю вологості в замкненому об’ємі пакування.

Вибір CaO як активної фази визначає підвищені вимоги до організації сухого контуру на всіх етапах, починаючи з підготовки сировини і завершуючи фасуванням готового виробу. Для CaO у паспортних документах вказується необхідність мінімізувати контакт з повітрям і вологою, а також зазначається

екзотермічна взаємодія з водою з утворенням $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Це прямо впливає на підхід до одержання стрічки, оскільки технологія має забезпечити стабільну подачу наповнювача без злежування і зволоження, а також зберегти поглинальну здатність CaO до моменту застосування. При цьому доцільно враховувати практику пакування CaO у багат шарові вологозахисні оболонки на основі поліетилену, яка описана в технічній документації на CaO осушувальні вироби.

Технологічна логіка одержання стрічки базується на безперервному формуванні профілю з розплаву компаунду, який містить оксид кальцію як активну поглинальну фазу, з подальшим керованим охолодженням, калібруванням геометрії та намотуванням у рулон. У цій схемі ключовою умовою є мінімізація контакту мінеральної складової з вологою на всіх етапах, оскільки CaO реагує з водою з виділенням тепла та потребує сухих умов зберігання і поводження (Рис. 5.2).

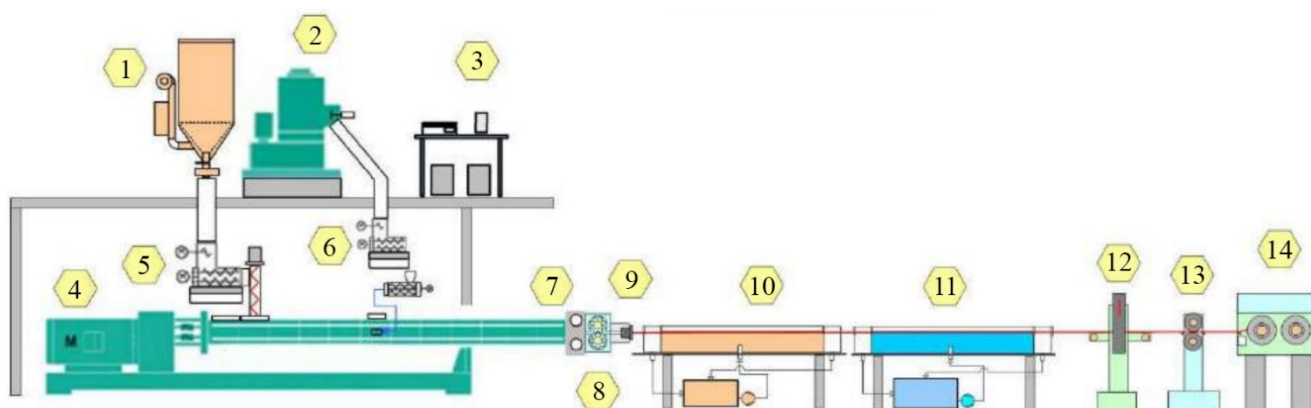


Рисунок 5.3 – Технологічна схема одержання екструзійної стрічки осушувального призначення на основі поліолефінового компаунду з оксидом кальцію

Після підготовок сумішей у зоні 3, полімерна складова надходить у бункер полімерної складової (1) і далі подається в основний дозатор полімерної складової (5), який стабілізує масову витрату для підтримання постійного співвідношення компонентів у часі. Мінеральна складова завантажується в сушильний бункер з мінеральною складовою (2), де забезпечується висушування і

ізоляція від вологого повітря. Необхідність такого підходу визначається чутливістю СаО до вологи та потребою зберегти його активність до моменту застосування готової стрічки.

Компаундування реалізується у двошнековому співобертовому екструдері (4), куди полімер подається через основний вузол подачі, а оксид кальцію вводиться дозатором мінеральної складової (6) у зону, де розплав уже сформований і може забезпечити змочування та диспергування частинок. Така організація введення зменшує ризик пиління та полегшує стабілізацію дозування порошку, а також дає змогу рознести по довжині екструдера стадії плавлення, змішування і стабілізації потоку під час формування стрічки.

Після змішування розплав компаунду проходить через фільтр розплаву (7), який призначений для затримання випадкових твердих включень і агломератів, щоб забезпечити стабільну роботу формувальної головки та зменшити дефекти поверхні стрічки. Для безперервних ліній фільтрація у вигляді ричажної заміни фільтру описується як спосіб вилучення домішок із розплаву без зупинки процесу при заміні фільтрувальних елементів, що підвищує стабільність роботи лінії.

Далі розплав надходить у насос розплаву (8), який виконує функцію дозувального і стабілізаційного вузла між екструдером і формувальною головкою (9). Використання насоса розплаву у екструзійних лініях описується як засіб зменшення пульсацій, стабілізації тиску на вході у головку та вирівнювання витрати розплаву, що є критичним для отримання стрічки сталої товщини і ширини. Формувальна головка задає геометрію профілю, після чого стрічка переходить у зони повітряного охолодження.

Охолодження організовано двоступенево: у зоні гарячого повітряного охолодження (10) формується первинна стабілізація поверхні та знижується температура без різких градієнтів, а у зоні холодного повітряного охолодження (11) забезпечується доведення до стану, придатного для калібрування і витяжки. Повітряне охолодження доцільне як керований спосіб відведення тепла для профільних виробів і може бути пріоритетним для виробів, де контакт із водою є

небажаним, що узгоджується з вимогою мінімізувати зволоження систем, які містять СаО.

Після охолодження стрічка проходить через калібратор (12), де фіксується товщина і ширина профілю та забезпечується геометрична відтворюваність по довжині. Тягнучий пристрій (13) формує сталу лінійну швидкість і натяг, узгоджений з продуктивністю екструдера і витратою розплаву, а рулонний намотчик (14) виконує укладання стрічки з контрольованим натягом для запобігання деформації і злипання рулону. У такій конфігурації стабільність якості стрічки визначається узгодженням масових витрат дозування, стабільністю тиску перед головкою, режимом повітряного охолодження та параметрами витяжки і намотування, а також дотриманням сухих умов поводження з мінеральною складовою.

Підготовка мінеральної складової зводиться до мінімізації контакту СаО з вологою на всіх етапах до введення у розплав. Орієнтир сушіння 105 ± 2 °С до сталої маси використовується як відтворювана база для налаштування сушильного бункера і контролю стану порошку перед дозуванням. Після сушіння СаО доцільно транспортувати і подавати у дозатор у герметичному контурі, щоб запобігати вторинному зволоженню, яке змінює сипкість, підвищує ризик склепіння та погіршує стабільність витрати (Табл. 5.4).

Таблиця 5.4 - Рекомендовані параметри обладнання для одержання екструзійної стрічки осушувального призначення на основі поліолефінового компаунду з оксидом кальцію

№	Компонент вузла	Рекомендовані параметри
1	Бункер полімерної складової	Герметичний бункер з осушеним повітрям або інертним газом;
2	Сушильний бункер з мінеральною складовою СаО	Сушіння СаО за температури 105 ± 2 °С до сталої маси;
3	Зона підготовки суміші	Закрита зона змішування сухих компонентів; мінімізація часу перебування СаО у відкритому стані; фільтрація пилу та локальна аспірація
4	Двошнековий екструдер	Тип: двошнековий, співобертовий, горизонтальний; $L/D = 72$; конфігурація модульна; продуктивність лінії 30 кг/год;
5	Дозатор полімерної	Масова витрата полімеру задається через масову частку СаО у

	складової	компаунді;
6	Дозатор мінеральної складової	Конструкція подачі з антисклепінням та стабілізацією витрати порошку
7	Фільтр розплаву	Фільтрація через пакет сит із градацією; типова схема пакета для підвищення чистоти розплаву: 72 меш;
8	Насос розплаву	Стабілізація витрати і тиску перед формувальною головкою; робочий тиск на виході насоса 150 бар
9	Формувальна головка	Температурні уставки підбираються в межах технологічного вікна поліолефінів; верхня межа температур розплаву не повинна перевищувати 260 °С
10	Зона гарячого повітряного охолодження	Кероване охолодження для зниження термічних напружень; уставки повітря обираються так, щоб уникати різкого перепаду температури і зменшувати внутрішні напруження у напівкристалічних полімерів; цільова температура стрічки перед холодною зоною задається нижче температури розм'якшення за Віка для використовуваного полімеру
11	Зона холодного повітряного охолодження	Доведення температури стрічки до рівня, придатного для калібрування та намотування без деформації; орієнтиром є температура стрічки помітно нижча за Віка та достатня для стабільної геометрії під тягою
12	Калібратор	Матеріал контактних поверхонь з низькою адгезією до поліолефінів
13	Тягнучий пристрій	Регульована швидкість витяжки з частотним керуванням; діапазон швидкості лінії задається за продуктивністю та поперечним перерізом стрічки;
14	Рулонний намотчик	Намотування з регульованим натягом і компенсацією діаметра рулону; синхронізація з тягнучим пристроєм через сервопривод

Температурні уставки екструдера та головки задаються у межах технологічного вікна поліолефінів з консервативним обмеженням верхньої межі температур розплаву на рівні 260 °С для екструзії плоских виробів, щоб знизити ризик термоокиснювальної деструкції. Для mLLDPE додатковим орієнтиром є рекомендація виробника уникати температур вище 280 °С, що задає верхню межу безпечного налаштування навіть у локальних зонах нагріву. У межах цього вікна робочий профіль уточнюється експериментально за температурою розплаву, стабільністю тиску і відсутністю дефектів стрічки.

Стабілізація потоку розплаву перед формувальною головкою є окремим завданням для компаундів з мінеральним наповнювачем, оскільки навіть малі пульсації тиску формують розкид товщини стрічки і коливання натягу під час намотування. У цій схемі фільтр розплаву та насос розплаву розглядаються як зв'язка: фільтрація задає чистоту розплаву і захист геометрії головки, а насос забезпечує стабільну витрату і тиск у формувальній зоні. Як орієнтир для підбору фільтраційного пакета можна використовувати градаційні пакети сит, включно з

прикладом 20/100/250/100/20 меш, а рівні тиску для подібних екструдерів доходять до 150 бар.

Охолодження і витяжка визначають геометричну стабільність стрічки та її придатність до намотування. Для напівкристалічних поліолефінів надто швидке охолодження підвищує внутрішні напруження, тому застосування послідовних зон керованого і холодного повітряного охолодження є логічним з позиції керування усадкою і стабільності ширини. Швидкість витяжки доцільно задавати не одним числом, а діапазоном, який покриває необхідні перерізи стрічки при продуктивності до 30 кг/год; як орієнтир для вибору приводів і автоматики може слугувати наявність у промислових рішеннях швидкості лінії до 15 м/хв.

Тепловий режим для стрічки доцільно задавати як розвиток уже відпрацьованого профілю для високонаповнених композицій на основі LLDPE з оксидом кальцію. У серії з умістом оксиду кальцію до 80% температури по зонах були підібрані так, щоб утримувати температуру розплаву на рівні 192 °С при температурі голови 192 °С, а також забезпечувати керований тиск на фільтрі. Саме тому у таблиці наведено профіль 166–197 °С із м'яким зниженням у кінцевих зонах перед головкою, який показав стабільність у режимі переробки високонаповнених систем.

Параметри дозування у промисловій схемі доцільно задавати через масові витрати, прив'язані до проектної продуктивності 30 кг/год і заданих масових часток полімеру та оксиду кальцію. Такий підхід потрібен для відтворюваності рецептури та для керування моментом на шнеках і тиском перед фільтром під час коливань насипної густини композицій становив 40–48 бар, саме тиск і стабільність потоку були практичними індикаторами правильності балансу подачі та теплового режиму.

Частоту обертання шнеків у двошнековому співобертовому екструдері доцільно підбирати за двома обмеженнями: недопущення перегріву через зсувний саморозігрів у високонаповненому потоці та забезпечення достатнього диспергування мінеральної фази. Для LLDPE-композитів із мінеральним наповнювачем у літературі застосовують порядки 300 об/хв.

Таблиця 5.5 – Рекомендовані параметри переробки під час одержання екструзійної стрічки осушувального призначення на основі поліолефінового компаунду з оксидом кальцію

Параметр процесу	Рекомендоване значення
Сушіння оксиду кальцію перед дозуванням	105–110 °С, 4–6 год
Умови зберігання полімерної сировини перед переробкою	сухе середовище, температура нижче 50 °С
Температурний профіль циліндра екструдера, 12 зон	166, 167, 175, 180, 185, 190, 195, 195, 197, 197, 193, 192 °С
Температура формувальної головки	192 °С
Фільтр розплаву, допустимий робочий тиск	20–100 бар
Температура у вузлі насоса розплаву	на рівні температури головки, 190–200 °С
Охолодження гарячим повітрям, зона 10	60–90 °С, регульована витрата повітря
Охолодження холодним повітрям, зона 11	20–30 °С, регульована витрата повітря
Калібратор, температура робочих поверхонь	20–25 °С
Швидкість витяжки, тягнучий пристрій	визначають розрахунком від продуктивності та перерізу стрічки
Намотування, натяг стрічки	мінімально достатній для щільної укладки без деформації
Критерій прийнятності теплового режиму	температура розплаву у вузькому інтервалі 190–195 °С

Наявність насоса розплаву в схемі доцільно розглядати як інструмент стабілізації подачі на формувальну головку. Для екструзійних процесів відомо, що насос зменшує флуктуації тиску та витрати, завдяки чому знижується варіація розмірів і покращується геометрична стабільність виробу. Це особливо важливо для стрічки, де коливання подачі безпосередньо переходять у коливання товщини та натягу під час намотки.

Режими охолодження доцільно будувати двоступенево, спочатку м'яке зняття тепла гарячим повітрям, потім інтенсивніше охолодження холодним повітрям і остаточна фіксація геометрії в калібраторі через контакт із тепловідвідною поверхнею.

Розроблена схема була впроваджена на виробничих потужностях ТОВ «КОМПАУНД ПОЛІМЕР УКРЕЙН» з метою перевірки відтворюваності технологічних рішень у безперервному режимі та отримання стрічки осушувального призначення з контрольованою геометрією і стабільними технологічними показниками процесу. Виробництво здійснювали на композиції,

що включала LLDPE Eltex PF1320AZ у кількості 15 мас. %, POE Vistamaxx 6502 у кількості 5 мас. % та порошок оксиду кальцію Caloxol PG у кількості 80 мас. %.

Переробку виконували на двошнековому екструдері з 14 зонами нагріву, що забезпечувало можливість детального налаштування теплового профілю вздовж циліндра та стабілізації температури розплаву для компаунду з високим вмістом мінеральної фази. Температурні зон підбирали так, щоб забезпечити поступове формування розплаву з мінімізацією локального перегріву та з урахуванням саморозігріву високонаповненого потоку. У виробничому режимі температура зони 1 була встановлена на рівні 160 °С, а в зонах 10–13 температури становили 175-195 °С; такий профіль забезпечував температуру розплаву 192 °С. Водночас для стабілізації геометрії стрічки в потоковому режимі додатково контролювали кінематичні параметри післяформування ділянки: частота тягнучого пристрою становила 64 Гц, частота основного двигуна — 50 Гц. Середній тиск розплаву на контрольній ділянці становив 98 бар, а продуктивність лінії — 22,4 кг/год, що підтверджує можливість одержання стрічки в промислових умовах.

Отримана екструзійна стрічка характеризувалася стабільністю формування в безперервному режимі, що підтверджувалося відсутністю критичних коливань тиску та можливістю ведення намотування з керованим натягом. Кінетика поглинання вологи екструзійною стрічкою не сильно відрізнялась від кінетики поглинання вологи композитами погібного, отриманими в лабораторних умовах (Рис. 5.4).

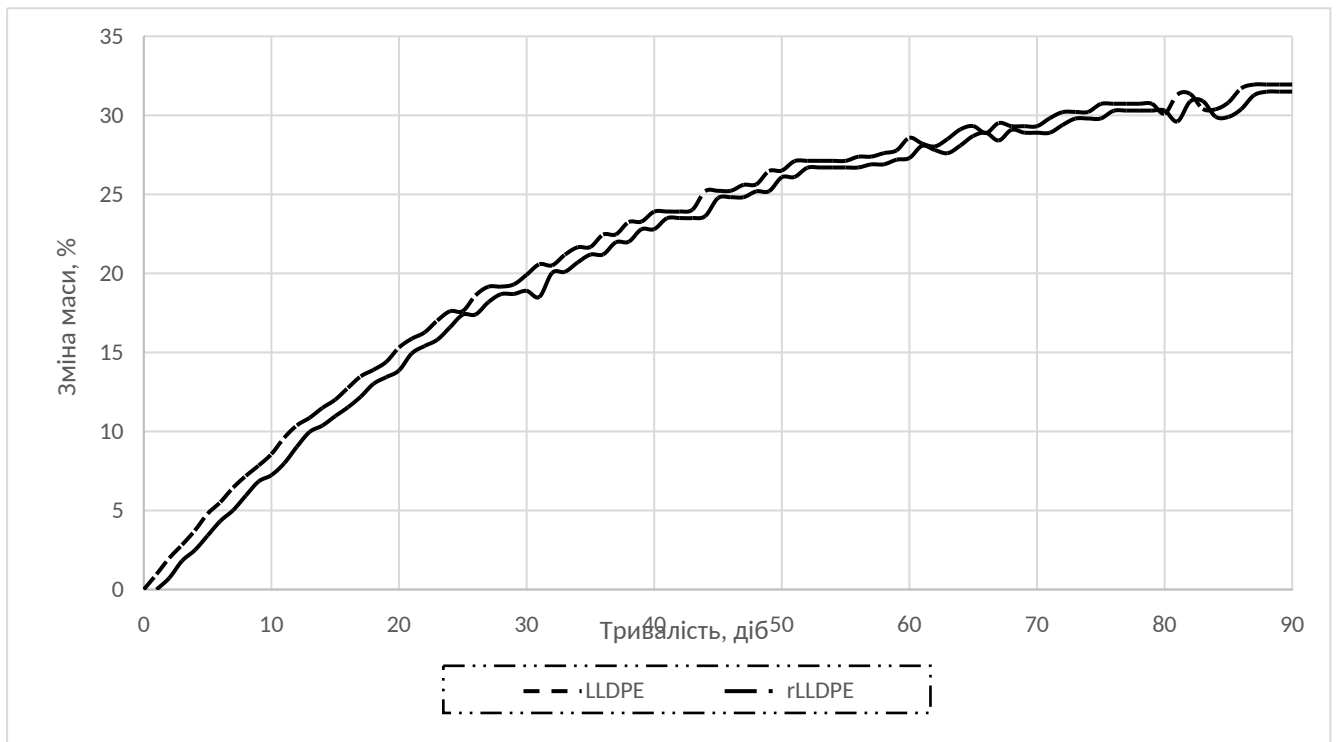


Рисунок 5.4 – кінетика поглинання води екструзійною стрічкою, виготовленою на виробничих потужностях ТОВ «КОМПАУНД ПОЛІМЕР УКРЕЙН»

Практичним індикатором технологічної придатності виступала геометрична однорідність стрічки по довжині, тобто відсутність виражених зон звуження/розширення, хвилястості та локальних потовщень, які зазвичай є наслідком пульсацій витрати або нестабільного охолодження. Фізико-механічні властивості отриманої стрічки були наступними:

- Відносне видовження при розриві – 58,62%
- Міцність при розриві – 44,92 МПа
- Ударна в'язкість – 10,09 кДж/м²
- Щільність – 2,82 кг/дм³

5.3 Рекомендації щодо використання відпрацьованих функціональних полімерних композитів з поглинальними властивостями

Відповідно до логіки практичного впровадження розроблених поглинальних композитів у вигляді мікрогранули та екструзійної стрічки, окремого розгляду потребує питання поводження з відпрацьованими композитами після вичерпання їх поглинальної ємності. У випадку композитів на основі LLDPE з CaO після експлуатації активна фаза, як правило, переходить у Ca(OH)₂ внаслідок гідратації та частково в CaCO₃ внаслідок карбонізації. В такому стані матеріал втрачає властивість поглинати вологу та має розглядатися як мінералонаповнений поліолефіновий композит, а не як діючий осушувач.

Рекомендації щодо використання відпрацьованих композитів доцільно формулювати з урахуванням ієрархії поводження з відходами, яка передбачає пріоритет запобігання утворенню відходів і повторного використання, далі — рециклінг, інші операції відновлення, і лише після цього — видалення. Це означає, що відпрацьований поглинальний композит, який більше не виконує функції поглинання, бажано розглядати як вторинний матеріальний ресурс, якщо забезпечено контроль безпечності операцій та відтворюваність якості регрануляту. Якщо матеріальний рециклінг технологічно або економічно недоступний, наступним практичним варіантом є передача на операції відновлення енергії у складі змішаних полімерних відходів.

Під час розгляду матеріального рециклінгу відпрацьований композит слід розглядати як поліетиленовий матеріал з високим вмістом мінеральної фази (Ca(OH)₂/ CaCO₃), тобто як наповнений поліолефіновий регранулят для низьковідповідальних виробів. У цьому випадку рекомендованими операціями є механічне подрібнення, сушіння перед повторною переробкою та компаундування у контрольованих режимах, які мінімізують пиління. Ключовим ризиком є утворення лужного пилу внаслідок присутності Ca(OH)₂, оскільки Ca(OH)₂ класифікується як речовина, що може спричинити серйозне ураження очей і подразнення дихальних шляхів; відповідно, операції подрібнення та пересипання

мають виконуватися з локальною аспірацією і базовими засобами індивідуального захисту. За технологічною доцільністю регранулянт доцільно використовувати у виробках, де допустимі підвищена жорсткість, зниження ударної в'язкості та підвищена масова частка мінеральної фази, зокрема у технічних профілях, підкладках, дистанційних елементах та допоміжних деталях пакувальної або будівельної номенклатури, які не контактують з харчовими продуктами та не мають підвищених вимог до чистоти.

Регенерацію активної фази до CaO у складі відпрацьованого виробу не слід розглядати як практичний шлях повторного використання. Для відновлення CaO з Ca(OH)₂ або CaCO₃ потрібні високотемпературні стадії дегідроксилювання та кальцинації, які несумісні з поліетиленовою матрицею, оскільки поліолефіни термічно деградують при температурах, значно нижчих за температури, потрібні для повної кальцинації карбонату кальцію. У виробничих умовах це означає, що навіть теоретично можливе «відновлення осушувача» вимагало б попереднього вилучення мінеральної фази з полімеру, що ускладнює процес і зазвичай не має економічного сенсу для пакувальних осушувальних елементів.

Якщо матеріальний рециклінг організувати неможливо, відпрацьований композит може бути спрямований на операції відновлення енергії як полімеровмісний відхід. Для поліетиленовмісних потоків характерна висока теплота згоряння, що робить енергетичне відновлення технічно доцільним у системах, де передбачено контроль викидів і поводження з золою. У цьому випадку мінеральна складова переходить у зольний залишок, а органічна частина використовується як паливна складова.

Висновки до розділу 5

1. Розроблено технологічні підходи до практичного застосування результатів дослідження у двох форм факторах осушувального матеріалу на основі поліолефінового компаунду з CaO. Показано, що перехід від лабораторної оцінки поглинальної здатності до виробу, придатного для

використання в пакуванні, потребує одночасного керування рецептурою, режимами компаундування та геометрією кінцевого виробу, оскільки саме ці чинники визначають відтворюваність якості партій.

2. Обґрунтовано організацію технологічного процесу з пріоритетом сухого контуру для мінеральної складової та стабільності дозування. Доведено, що підготовка СаО, герметичність трактів подачі та контроль ключових параметрів процесу компаундування є необхідними умовами збереження функціональності осушувальної фази до моменту застосування виробу.
3. Запропоновано технологію одержання мікрогранули, у якій керування фракційним складом забезпечується поєднанням режимів формування стренги, гранулювання та подальшого фракціонування на віброситі. Показано, що така схема дозволяє отримувати мікрогранулу зі стабільними геометричними характеристиками, придатну для використання у перфорованому пакетику як форм факторі осушувача.
4. Запропоновано технологію одержання екструзійної стрічки поглинального призначення, у якій стабільність геометрії та якості забезпечується узгодженням фільтрації, стабілізації потоку розплаву, формування у головці, двоступеневого повітряного охолодження, калібрування, витяжки та рулонного намотування. Показано, що розділення охолодження на гарячу та холодну повітряні зони створює керовані умови для фіксації форми стрічки без контакту з водою, що є принциповим для систем із СаО.
5. Показано, що практичне впровадження результатів дослідження в осушувальні вироби можливе за умови технологічної дисципліни, яка включає контроль дозування компонентів, температурного режиму, тиску в трактах розплаву, умов охолодження та параметрів формування виробу. Це формує основу для подальшого масштабування процесів і адаптації форм факторів осушувача до вимог конкретних задач контролю вологи у пакуванні.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено вплив вмісту оксиду кальцію на ємність та кінетику поглинання води полімерними композитами. Вміст 80% мас оксиду кальцію в полімерному композиті забезпечує поглинання води до 33% протягом 90 діб, що перевершує комерційний силікагель.
2. Досліджено залежність між гранулометриєю оксиду кальцію у складі полімерного композиту та кінетикою поглинання води кінцевим виробом. Застосування оксиду кальцію з розміром частинок до 15 мкм забезпечує найвищий рівень поглинання води завдяки високій питомій площі контакту.
3. Досліджено вплив розміру гранули композиту на кінетику поглинання води з повітря. Збільшення діаметру гранул з 2 мм до 5,5 мм призводить до зменшення швидкості поглинання води в 1,5 рази, а кінцевий рівень поглинання після 130 днів зберігається на рівні 31%, що дозволяє керувати регулювати вологопоглинання в замкненому об'ємі.
4. Встановлено залежність кінетики поглинання води полімерними композитами від типу полімерної матриці. Лінійний поліетилен низького тиску забезпечує найвищий рівень поглинання води у високонаповнених полімерних композитах за рахунок вищої власної паропроникності.
5. Встановлено, що збереження достатнього рівня фізико-механічних та функціональних властивостей у високонаповнених полімерних композитах забезпечується шляхом застосування модифікаторів – поліетиленового воску та пропіленового еластомеру в кількості 5%.
6. Розроблено технологію одержання полімерних високонаповнених композитів на основі лінійного поліетилену низької щільності у вигляді мікрогранули та стрічки, що володіють регульованою здатністю поглинати воду з атмосфери повітря та на 9,6 % перевершують комерційні аналоги.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Vermeiren, Lieve, et al. “Developments in the Active Packaging of Foods: A Review.” *Trends in Food Science & Technology*, vol. 10, no. 3, 1999, pp. 77–86.
2. Dobrucka, Renata, and Ryszard Cierpiszewski. “Active and Intelligent Packaging Food—Research and Development—A Review.” *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, vol. 64, no. 1, 2014, pp. 7–15.
3. Vilela, Carla, et al. “A Concise Guide to Active Agents for Active Food Packaging.” *Trends in Food Science & Technology*, vol. 80, 2018, pp. 212–222.
4. Singh, Poonam, Abas Wani, and Stefanie Sangerlaub. “Active Packaging of Food Products: Recent Trends.” *Nutrition & Food Science*, vol. 41, no. 4, 2011, pp. 249–260.
5. Linke, Marc, and Markus Geyer. “Condensation Dynamics in Plastic Film Packaging of Fruit and Vegetables.” *Journal of Food Engineering*, vol. 116, no. 1, 2013, pp. 144–154.
6. Bovi, Giulio G., et al. “Transpiration and Moisture Evolution in Packaged Fresh Horticultural Produce.” *Journal of Food Engineering*, 2016.
7. Siracusa, Valentina. “Food Packaging Permeability Behaviour: A Report.” *International Journal of Polymer Science*, vol. 2012, 2012, Article ID 302029.
8. Baylakođlu, İlker, and Alexandre Fortier. “The Detrimental Effects of Water on Electronic Devices.” *e-Prime—Advances in Electrical Engineering, Electronics and Energy*, vol. 1, 2021, Article 100016.
9. Jeong, Yuhwan, et al. “Applicability of Polypropylene/Polyethylene Glycol/Molecular Sieve Composites as Desiccant Pharmaceutical Packaging Materials.” *Food Packaging and Shelf Life*, vol. 42, 2024, Article 101266.

10. Kenyó, Csaba, et al. "Functional Packaging Materials: Factors Affecting the Capacity and Rate of Water Adsorption in Desiccant Composites." *Journal of Polymer Research*, vol. 20, 2013, Article 294.
11. Liu, Haicheng, Yu Wen, and Jingkun Xu. "Comparative study of polystyrene microplastic transport behavior in three different filter media: Quartz sand, zeolite, and anthracite." *Journal of Contaminant Hydrology* 265 (2024): 104395.
12. Kenyó, Csaba, et al. "Functional Packaging Materials: Factors Affecting the Capacity and Rate of Water Adsorption in Desiccant Composites." *Journal of Polymer Research*, vol. 20, 2013, Article 294.
13. Kenyó, Csaba, et al. "Effect of Desiccant Characteristics on the Properties of PS/Zeolite Functional Packaging Materials." *Polymer Composites*, vol. 35, no. 11, 2014, pp. 2112–2120.
14. Sänglerlaub, Sven, Esra Kucukpinar, and Kajetan Müller. "Desiccant Films Made of Low-Density Polyethylene with Dispersed Silica Gel—Water Vapor Absorption, Permeability (H₂O, N₂, O₂, CO₂), and Mechanical Properties." *Materials*, vol. 12, no. 14, 2019, Article 2304.
15. Tahraoui, Zakaria, et al. "Zeolite-Polymer Composite Materials as Water Scavenger." *Molecules*, vol. 26, no. 16, 2021, Article 4815.
16. Matusiak, Joanna, et al. "The Interactions between Zeolite and Two Cellulose-Derived Polymers ..." *Carbohydrate Polymers*, 2024.
17. Klopffer, M.-H. "Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review." *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP*, vol. 56, no. 3, 2001, pp. 223–244.
18. Morgan, P. W. "Structure and Moisture Permeability of Film-Forming Polymers." *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 45, no. 10, 1953, pp. 2296–2306. DOI: 10.1021/ie50526a044.
19. Lasoski, S. W., Jr., and W. H. Cobbs. "Moisture Permeability of Polymers. I. Role of Crystallinity and Orientation." *Journal of Polymer*

- Science, vol. 36, no. 130, 1959, pp. 21–33. DOI: 10.1002/pol.1959.1203613003.
20. Nielsen, Lawrence E. “Models for the Permeability of Filled Polymer Systems.” *Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry*, vol. 1, no. 5, 1967, pp. 929–942. DOI: 10.1080/10601326708053745.
21. Choudalakis, Georgios, and Aristides D. Gotsis. “Permeability of Polymer/Clay Nanocomposites: A Review.” *European Polymer Journal*, vol. 45, no. 4, 2009, pp. 967–984. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2009.01.027.
22. Sänglerlaub, Sven, Michael Schmid, and Kajetan Müller. “Comparison of Water Vapour Transmission Rates of Monolayer Films Determined by Water Vapour Sorption and Permeation Experiments.” *Food Packaging and Shelf Life*, vol. 17, 2018, pp. 80–84. DOI: 10.1016/j.fpsl.2018.06.004.
23. Siracusa, Valentina. “Food Packaging Permeability Behaviour: A Report.” *International Journal of Polymer Science*, vol. 2012, 2012, Article ID 302029. DOI: 10.1155/2012/302029.
24. Flaconnèche, B., J. Martin, and M.-H. Klopffer. “Transport Properties of Gases in Polymers: Experimental Methods.” *Oil & Gas Science and Technology – Revue d’IFP*, vol. 56, no. 3, 2001, pp. 245–259. DOI: 10.2516/ogst:2001022.
25. Koros, W. J., and D. R. Paul. “Transient and Steady-State Permeation in Poly(ethylene terephthalate) above and below the Glass Transition.” *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 16, no. 12, 1978, pp. 2171–2187. DOI: 10.1002/pol.1978.180161207.
26. Shigetomi, Takeshi, Hiroyuki Tsuzumi, Keio Toi, and Tomoyasu Ito. “Sorption and Diffusion of Water Vapor in Poly(ethylene terephthalate) Film.” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 76, no. 1, 2000, pp. 67–74.

27. Hubbell, W. H., Jr., H. Brandt, and Zoya A. Munir. "Transient and Steady-State Water Vapor Permeation through Polymer Films." *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 13, no. 3, 1975, pp. 493–507. DOI: 10.1002/pol.1975.180130304.
28. Sacher, E., and J. R. Susko. "Water Permeation of Polymer Films. I. Polyimide." *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 23, no. 8, 1979, pp. 2355–2364. DOI: 10.1002/app.1979.070230813.
29. Duan, Z., and W. Thomas. "Water Vapour Permeability of Poly(lactic acid): Crystallinity and the Tortuous Path Model." *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 6, 2014, Article 064903. DOI: 10.1063/1.4865168.
30. Turan, Deniz. "Water Vapor Transport Properties of Polyurethane Films for Packaging of Respiring Foods." *Food Engineering Reviews*, vol. 13, 2021, pp. 54–65. DOI: 10.1007/s12393-019-09205-z.
31. Foley, Brandon L., Sylvie Aubry, Maxwell Murialdo, and Elizabeth A. Glascoe. "Rigorous Models for Vapor Diffusion in Polymers with Immobilization and Chemical Potential Gradients." *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 128, no. 38, 2024, pp. 9274–9283. DOI: 10.1021/acs.jpcc.4c03888.
32. Thommes, Matthias, et al. "Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report)." *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, nos. 9–10, 2015, pp. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
33. Sahlot, M., and S. B. Riffat. "Desiccant Cooling Systems: A Review." *International Journal of Low-Carbon Technologies*, vol. 11, no. 4, 2016, pp. 489–505.
34. Naik, B. Kiran, et al. "Investigating Solid and Liquid Desiccant Dehumidification Options for Room Air-Conditioning and Drying Applications." *Sustainability*, vol. 12, no. 24, 2020, Article 10582. <https://doi.org/10.3390/su122410582>

35. Álvarez Criado, Y., et al. “Kinetics of the CaO/Ca(OH)₂ Hydration/Dehydration Reaction for Thermochemical Energy Storage Applications.” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014.
36. Lai, Chun Sing, et al. “A Comprehensive Review on Integration of Solid Desiccant with Evaporative Cooling for Energy Efficient Buildings.” *Energies*, 2021.
37. Zhang, X., and G. Qiu. “Water Sorption Behavior of a Composite Adsorbent: CaCl₂ Impregnated into Silica Gel.” *Energy Conversion and Management*, 2007.
38. Chen, Hong, et al. “Silica Gel–Polymer Composite Desiccants for Air Conditioning Systems.” *Energy and Buildings*, 2015.
39. Lin, X., et al. “Influence of Calcium Oxide (Quicklime) on the Hydrostatic Head in Microporous Polyethylene Film Production.” *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 2009.
40. Pehlivan, H., et al. “Water and Water Vapor Sorption Studies in Polypropylene–Zeolite Composites.” *Journal of Applied Polymer Science*, 2003.
41. Md Zulkiflie, Z., et al. “Moisture Adsorption–Desorption Behaviour in Nanocomposite Copolymer Films.” *Polymers*, 2023.
42. Drago, Elena, et al. “Smart Packaging Concepts for Food: Active Packaging and Intelligent Packaging.” *Foods*, 2020.
43. Rouquerol, Françoise, Jean Rouquerol, Kenneth S. W. Sing, Pierre Llewellyn, and Guillaume Maurin. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. 2nd ed., Academic Press, 2014.
44. Gregg, S. J., and K. S. W. Sing. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2nd ed., Academic Press, 1982.
45. Sing, Kenneth S. W., D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska. “Reporting Physisorption Data for Gas and Solid Systems with Special Reference to the

- Determination of Surface Area and Porosity.” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 57, no. 4, 1985, pp. 603–619.
46. Brunauer, Stephen, Paul H. Emmett, and Edward Teller. “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, no. 2, 1938, pp. 309–319.
47. Thomson, William. “On the Equilibrium of Vapour at a Curved Surface of Liquid.” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 42, no. 282, 1871, pp. 448–452.
48. Cohan, Leonard H. “Sorptions Hysteresis and the Vapor Pressure of Concave Surfaces.” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, no. 2, 1938, pp. 433–435.
49. Barrett, E. P., L. G. Joyner, and P. P. Halenda. “The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms.” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 73, no. 1, 1951, pp. 373–380.
50. Dubinin, M. M., and L. V. Radushkevich. “The Equation of the Characteristic Curve of the Activated Charcoal.” *Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR, Physical Chemistry Section*, vol. 55, 1947, pp. 331–333.
51. Dubinin, M. M., and V. A. Astakhov. “Development of the Concepts of Volume Filling of Micropores in the Adsorption of Gases and Vapors by Microporous Adsorbents.” *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science*, vol. 20, no. 1, 1971, pp. 3–7.
52. Zhuravlev, Leonid T. “The Surface Chemistry of Amorphous Silica. Zhuravlev Model.” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 173, nos. 1–3, 2000, pp. 1–38.
53. Carrasco-Marín, F., M. Álvarez-Merino, C. Moreno-Castilla, and F. Rodríguez-Reinoso. “Water Adsorption on Activated Carbons with Different Degrees of Oxidation.” *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 93, no. 11, 1997, pp. 2211–2215.

54. Slasli, Abdellatif M., François J. V. Di Leo, Michael J. A. Taylor, Jean M. R. Génin, and Ralph D. Seaton. "Water Adsorption by Activated Carbons in Relation to Their Microporous Structure." *Carbon*, vol. 41, no. 10, 2003, pp. 1957–1965.
55. Slasli, Abdellatif M., François J. V. Di Leo, Michael J. A. Taylor, and Ralph D. Seaton. "Modelling of Water Adsorption by Activated Carbons." *Carbon*, vol. 42, no. 4, 2004, pp. 531–540.
56. Kocherbitov, Vitaly, and Viveka Alfredsson. "Assessment of Porosities of SBA-15 and MCM-41 Using Water Sorption Calorimetry." *Langmuir*, vol. 27, no. 7, 2011, pp. 3889–3897. <https://doi.org/10.1021/la103807v>
57. Ravikovitch, Peter I., and Alexander V. Neimark. "Density Functional Theory Model of Adsorption in Spherical Cavities and Pore Size Characterization of Porous Materials." *Langmuir*, vol. 18, no. 5, 2002, pp. 1550–1560. <https://doi.org/10.1021/la011049j>
58. Landers, John, Gennady Yu. Gor, and Alexander V. Neimark. "Density Functional Theory Methods for Characterization of Porous Materials." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 437, 2013, pp. 3–32. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.007>
59. Monson, Peter A. "Understanding Adsorption and Desorption Hysteresis for Fluids in Mesoporous Materials Using Simple Molecular Models and Classical Density Functional Theory." *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 160, 2012, pp. 47–66. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.04.043>
60. Schneider, P., M. Brunner, P. Hofmann, J. Karger, and M. Stöcker. "Adsorption Isotherms of Microporous Mesoporous Solids Revisited." *Applied Catalysis A: General*, vol. 129, no. 2, 1995, pp. 157–165. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00110-7](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00110-7)

61. Gorbach, A., M. Stegmaier, and G. Eigenberger. "Measurement and Modeling of Water Vapor Adsorption on Zeolite 4A—Equilibria and Kinetics." *Adsorption*, vol. 10, 2004, pp. 29–46.
62. Mette, Barbara, Henner Kerskes, Harald Drück, and Hans Müller-Steinhagen. "Experimental and Numerical Investigations on the Water Vapor Adsorption Isotherms and Kinetics of Binderless Zeolite 13X." *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 71, 2014, pp. 555–561. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.12.061>
63. Son, K. N., J. J. Yu, J. W. Lee, and S. H. Kang. "Equilibrium Adsorption Isotherms for Water on Zeolite 13X." *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 64, no. 2, 2019, pp. 528–534. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00961>
64. Iler, Ralph K. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*. Wiley, 1979.
65. Brinker, C. Jeffrey, and George W. Scherer. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, 1990.
66. Taylor, H. S. "Water Adsorption Measurements on Silica Gel." *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 37, no. 9, 1945, pp. 880–884.
67. Wang, Yun, and M. Douglas LeVan. "Adsorption Equilibrium of Carbon Dioxide and Water Vapor on Zeolites 5A and 13X and Silica Gel: Pure Components." *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 54, no. 10, 2009, pp. 2839–2844.
68. Goldsworthy, Mark J. "Measurements of Water Vapour Sorption Isotherms for RD Silica Gel, AQSOA-Z01, AQSOA-Z02, AQSOA-Z05 and CECA Zeolite 3A." *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 196, 2014, pp. 59–67.
69. Ng, K. C., et al. "Experimental Investigation of the Silica Gel–Water Adsorption Isotherm Characteristics." *Applied Thermal Engineering*, vol. 21, no. 16, 2001, pp. 1631–1642.

70. Chua, H. T., K. C. Ng, A. Chakraborty, N. W. Oo, and M. Othman. "Adsorption Characteristics of Silica Gel–Water Systems." *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 47, no. 5, 2002, pp. 1177–1181.
71. Hraiech, I., et al. "Experimental Characterization of Silica Gel Adsorption and Desorption Isotherms under Varying Temperature and Relative Humidity in a Fixed Bed Reactor." *Scientific Reports*, vol. 15, 2025, Article 14677.
72. Khan, Mohd Abdullah, et al. "Experimental Study of Adsorption Heat for Water Vapour onto Silica Gel for Adsorption Chiller." *Applied Thermal Engineering*, vol. 249, 2024, Article 123289.
73. Kim, Jun-Sik, et al. "Comprehensive Experimental Study of Adsorption Isotherms of Water Vapour on Commonly Used Adsorbents for Atmospheric Water Harvesting." *Desalination*, vol. 583, 2024, Article 117078.
74. Kosasih, Eric A., et al. "Water Vapor Desorption from Silica Gel in a Combined Drying and Double Condenser Compression Refrigeration System: Kinetics Experimental and Model." *Heliyon*, vol. 8, no. 12, 2022, Article e12490.
75. Slayzak, Steven J., et al. *Desiccant Dehumidification Wheel Test Guide*. National Renewable Energy Laboratory, 1996.
76. Barbé, Béatrice, et al. "Assessment of Desiccant Sachets, Relative Humidity Indicator Cards, and Surface Temperature to Monitor Environmental Conditions of Malaria Rapid Diagnostic Tests." *Malaria Journal*, vol. 11, 2012, Article 106.
77. Pajdak, Agnieszka, et al. "Accumulation and Emission of Water Vapor by Silica Gel and Carbon Nanotube Composite Sorbent." *Applied Sciences*, vol. 12, no. 11, 2022, Article 5644.
78. Zhu, Q., et al. "Experimental Study on Composite Silica Gel Supported CaCl_2 for Adsorption Refrigeration." *Applied Thermal Engineering*, vol. 26, no. 5–6, 2006, pp. 590–596.

79. Shervani, S., et al. "Simultaneous Impregnation and Microencapsulation of CaCl_2 Using Silica Gel and Methyl Cellulose for Thermal Energy Storage Applications." *Scientific Reports*, vol. 14, 2024, Article 50672.
80. Entezari, A., et al. "Water Adsorption on the Coated Aluminum Sheets by Composite Materials Based on LiCl and LiBr and Silica Gel." *Energy*, vol. 160, 2018, pp. 64–71.
81. Channoy, Chakkrit, et al. "Development and Characterization of Composite Desiccant-Coated Aluminum Sheets with LiCl and Silica Gel for Dehumidification Applications." *Energies*, vol. 15, no. 5, 2022, Article 1778.
82. Prestipino, M., et al. "Lab-Scale Performance Evaluation of CaCl_2 and MgCl_2 and Silica Gel Composite Sorbents for Low-Temperature Thermochemical Energy Storage." *Energies*, vol. 18, no. 24, 2025, Article 6527.
83. Shkatulov, A., et al. "Core–Shell Encapsulation of Salt Hydrates into Mesoporous Silica as Stable Composite Sorbents for Thermochemical Energy Storage." *ACS Applied Energy Materials*, vol. 3, no. 10, 2020, pp. 9800–9810.
84. "Calcium Oxide." NIST Chemistry WebBook, National Institute of Standards and Technology, <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C130578&Units=SI>
85. "Calcium Hydroxide." NIST Chemistry WebBook, National Institute of Standards and Technology, <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C130562&Units=SI>
86. "Water (Liquid)." NIST Chemistry WebBook, National Institute of Standards and Technology, <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7732185&Units=SI>
87. Halstead, P. E., and A. E. Moore. "The Thermal Dissociation of Calcium Hydroxide." *Journal of the Chemical Society*, 1957, pp. 3873–3880.

88. Gao, Chen, et al. "Thermochemical Energy Storage by the CaO and H₂O Reaction Cycle." *Energy & Environmental Science*, 2018.
89. Serris, E., et al. "Hydration of CaO Powder by Gas-Solid Reaction." *Thermochimica Acta*, vol. 513, no. 1–2, 2011, pp. 38–48.
90. Álvarez Criado, Y., et al. "Kinetics of the CaO and Ca(OH)₂ Hydration and Dehydration Reaction for Thermochemical Energy Storage Applications." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014.
91. Wang, J. S., et al. "High-Temperature CaO Hydration and Ca(OH)₂ Decomposition over a Multitude of Cycles." *Energy & Fuels*, vol. 22, no. 6, 2008, pp. 3736–3745.
92. Yuan, Yi, et al. "Development on Thermochemical Energy Storage Based on CaO and Ca(OH)₂." *Sustainability*, vol. 10, no. 8, 2018, Article 2660.
93. Jia, Y., et al. "Critical Review of CaO and Ca(OH)₂ Thermochemical Energy Storage." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2025.
94. "Calcium Oxide." CAMEO Chemicals, National Oceanic and Atmospheric Administration, <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/2750>
95. Po, Riccardo. "Water-absorbent polymers: a patent survey." *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* 34.4 (1994): 607-662.
96. Brannon-Peppas, Lisa, and Ronald S. Harland, eds. *Absorbent polymer technology*. Vol. 8. Elsevier, 2012.
97. Qi, Zhenming, and Xiaosai Hu. "Water absorbency of super absorbent polymer based on flexible polymeric network." *European Polymer Journal* 166 (2022): 111045.
98. Ma, Xiaofang, and Guohua Wen. "Development history and synthesis of super-absorbent polymers: a review." *Journal of Polymer Research* 27.6 (2020): 136.

99. Fu, Wanwan, et al. "Adjustment of phase change temperature using KCl to develop composite phase change materials based on super absorbent polymer as carrier for use in building energy conservation." *Polymer* 301 (2024): 127066.
100. Mukhopadhyay, Raj, and Nirmal De. "Nano clay polymer composite: synthesis, characterization, properties and application in rainfed agriculture." *Global J Bio Biotechnol* 3.2 (2014): 133-138.
101. Petnology. "Vacuum extrusion makes it possible to remove moisture from polymers." Petnology, 2021.
102. Ampacet. "Film Product Guide". Ampacet Corporation, 2023.
103. Romcolor. "Additive Masterbatches". Romcolor, PDF.
104. Penta Chemicals. "Calcium Oxide Safety Data Sheet." Penta Chemicals, PDF.
105. Lee, Hyesu, Seong Jun Son, and Jae-Woong Yu. "Single-layer encapsulation film with CaO absorbent by solution process." *Organic Electronics* 133 (2024): 107119.
106. Zhao, Hongtao, and Man Zhang. "Research progress of CaO-based absorbents prepared from different calcium sources." *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. Vol. 474. No. 5. IOP Publishing, 2020.
107. Volza. "A232 Desiccant Masterbatch". Volza, вебсторінка.
108. Molten Metal S. R. O. "Calcium oxide, CaO" .
109. US Patent. "Packaging material containing a desiccant" . Google Patents.
110. US Patent. "Multilayer film for protecting perishable goods and method of making the same". Google Patents.
111. CA Patent. "Desiccant sachet and film packaging" . Google Patents.
112. WO Patent. "Deoxygenant multilayer film". WIPO Patentscope
113. Harper, Charles A. *Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites*. McGraw-Hill, .

114. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Статті про calcium oxide та drying agents .
115. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. "Calcium Oxide and Calcium Hydroxide" .
116. Wypych, George. Handbook of Material Weathering та розділи про вологу й деградацію під час термообробки .
117. Xanthos, Marino. Functional Fillers for Plastics. Wiley-VCH, .
118. Zweifel, Hans, et al. Plastics Additives Handbook. Hanser, .
119. ASTM International. Стандарти визначення вологи в матеріалах та гранулятах.
120. ISO. ISO 15512 "Plastics — Determination of water content" (загальна методологія визначення вмісту води).
121. Rosato, Dominick V., et al. Plastics Processing Data Handbook. Springer, .
122. <https://www.ineos.com/show-document/?grade=PF1320AZ&bu=INEOS%20O%20%26%20P%20Europe&documentType=Technical%20Data%20Sheet&docLanguage=EN&version=24fee5c4839452aaf001940576bb502b>
123. <https://www.ineos.com/show-document/?grade=HD5231EA&bu=INEOS%20O%20%26%20P%20Europe&documentType=Technical%20Data%20Sheet&docLanguage=EN&version=1a4b489ddb5edf613a3a15c28096ec52>
124. <https://www.ineos.com/show-document/?grade=24W930&bu=INEOS%20O%20%26%20P%20Europe&documentType=Technical%20Data%20Sheet&docLanguage=EN&version=5b94a5fa851cb65f967f1c6e8b0c43e5>
125. https://www.exxonmobilchemical.com/-/media/dps-assets/en/vistamaxx/d/150000000368.pdf?sc_lang=en
126. <https://umix.com.ua/tproduct/328830251-390913676201-pe-vsk>

127. <https://www.kimteks.org/en/wp-content/uploads/2020/11/Omyacarb®-1-KA--TR.pdf>
128. https://products.omya.com/search?search_term=caloxol
129. <https://prom.ua/ua/p957352254-izvest-negashenaya-komovaya.html>
130. https://klebrig.com.ua/ua/p1741577182-silikagel-ksmg-1kg.html?source=merchant_center&utm_source=google&utm_medium=cpc&utm_campaign=PMax_1_cat&utm_content=prodid_&utm_term=gclid_Cj0KCQIaAg63LBhDtARIsAJygHZ4tjBslt2mEYUJHNNH67QJFrWVHNyEIEYmLAyapALyW_4npcG8qaG1YaAh6mEALw_wcB&gad_source=1&gad_campaignid=18125758530&gbraid=0AAAAACfQ9HmixBX93lOmww9jmbuZuf4vf&gclid=Cj0KCQIaAg63LBhDtARIsAJygHZ4tjBslt2mEYUJHNNH67QJFrWVHNyEIEYmLAyapALyW_4npcG8qaG1YaAh6mEALw_wcB
131. <https://cdn.standards.iteh.ai/samples/5667/fa22ee5617c44eb38dc3eb513166980c/ISO-1133-1991.pdf>
132. <https://cdn.standards.iteh.ai/samples/55640/ef609c0e971944a69ebcb5735f6c33d5/ISO-1183-1-2012.pdf>
133. <https://cdn.standards.iteh.ai/samples/75824/61c480ef4bf0494aa6966bd4c2244c2e/ISO-527-1-2019.pdf>
134. <https://cdn.standards.iteh.ai/samples/84393/c5581746f5fa4df4830d0b7257272d21/ISO-179-1-2023.pdf>
135. <https://cdn.standards.iteh.ai/samples/33346/f9f954fe59414599886400760b142a2f/ISO-483-2005.pdf>
136. <https://store.astm.org/e0104-20a.html>
137. <https://cdn.standards.iteh.ai/samples/72382/cae91e9228d94631833627b472a2464b/ISO-2528-2017.pdf>
138. Савченко Б.М., Сова Н.В., Новицький С., Розвора Л.В. Дослідження властивостей високонаповнених плівкових матеріалів на основі поліолефінів. Технології та інжиніринг, № 6(11), 2022. С.60-67. <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2022.6.10>

139. Сова Н.В., Слепцов О.О., Розвора Л.В. Високонаповнені полімерні композити, отримання та застосування. Композиційні матеріали : монографія за матеріалами XII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції (квітень 2023 р.) / укладач:Л. І. Мельник. – Львів – Торунь : Liha-Pres, 2023. – С 32-35
140. Savchuk B., Rozvora L., Savchenko B., Sova N. Recycling options for packaging wastes of traditional and degradable polymeric materials. 4th International Scientific Conference «Advanced Polymer Materials and Technologies» <https://apmt.knutd.edu.ua/poster-publications/>
141. Розвора Л.В., Прокопчук, В.О., Слепцов О.О., Сова Н.В. Порівняння ефективності концентратів та компаундів у виготовленні поліетиленових плівок. Інноваційні матеріали та технології: біотехнологія, прикладна хімія, екологія: збірник тез II Міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 95-річчю Київського національного університету технологій та дизайну, 30-31 жовтня 2025 року / упор. : Мокроусова О. Р., Плаван В. П., Майстренко Л. А. – Київ : КНУТД, 2025. – С.132.
142. Bulhakov Ye.S., Rozvora L.V. Pyliuchenko I.V. Nonwovens with composite electrically conductive fillers. VI-й студентський сателітний регіональний симпозиум Міжнародного Електрохімічного Товариства (ISE) «Перспективні матеріали та процеси в технічній електрохімії» травень 2024
143. Сова Н.В., Розвора Л.В. Полімерні композитні матеріали з високим ступенем наповнення. Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем (КЗЯТПС – 2024) : матеріали тез доповідей XIV Міжнародної науково-практичної конференції (м. Чернігів, 23–24 травня 2024 р.) – Чернігів:, 2024. – Т. 1. – 318 с.
144. Булгаков, Є. С., Розвора, Л. В., Савченко, Б. М., Сова, Н. В., Слепцов, О. О. Техніко-економічна оцінка застосування мінерального наповнювача у виробництві плівки з поліетилену.

Технології та інжиніринг. 2024. - №5. - С.37–44. DOI: 10.30857/2786-5371

145. Сова Н.В., Слепцов О.О., Розвора Л.В., Ходикін А.О. Композиційні полімерні матеріали з хімічноактивними наповнювачами. Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем (КЗЯТПС –2023) : матеріали тез доповідей XIII Міжнародної науково-практичної конференції – Чернігів: НУ «Чернігівська політехніка», 2023. – Т. 1.- С.338
146. Розвора Л.В., Сова Н.В. Полімерні композити з регульованим вологопоглинанням. Всеукраїнська конференція «Освіта для сталого майбутнього: екологічні, технологічні, економічні і соціокультурні питання» жовтень 2023.
147. РОЗВОРА Л.В., СЛЄПЦОВ О.О. Регулювання кінетики поглинання вологи високонаповненими полімерними композитами на основі лінійного поліетилену низької щільності та оксиду кальцію шляхом зміни гранулометрії композита та наповнювача. Технології та інжиніринг 2025. - №6. – с.78-89.
148. Булгаков, Є. С., & Розвора, Л. В. (2025). Неткані фільтрувальні матеріали з полілактиду та поліпропілену із застосуванням мінерального наповнювача. Вісник НТУУ “КПІ імені Ігоря Сікорського”. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження, (1), 84–96. <https://doi.org/10.20535/2617-9741.1.2025.325851>
149. Л.В. Розвора, А. О. Красько, О. М. Абрамчук, О. О. Слепцов. Неткані полімерні матеріали на основі полімерних композитів. Матеріали V Міжнародної науково-технічної конференції «Перспективні полімерні матеріали і технології» 24-28 вересня 2024 р. Львів, Україна
150. Розвора Л.В., Слепцов О.О., Савченко Б.М., Сова Н.В., Савчук Б.П. Визначення впливу способу введення наповнювача

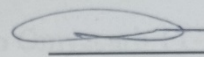
на властивості поліетиленових плівок. Технології та інжиніринг,
2025 - №5. – С. 60-70.

ДОДАТОК А



ЗАТВЕРДЖЕНО

**Директор ТОВ НВП «БРОК
СЕРВІС ЦЕНТР»**

**Ізмайлов Сергій
Валерійович**

АКТ

Про застосування поглинальних композиційних матеріалів при виготовленні комерційних осушувачів повітря

Ми, нижче згадані: Директор ТОВ НВП «БРОК СЕРВІС ЦЕНТР» Ізмайлов Сергій Валерійович, д.т.н., проф. Сова Надія Володимирівна, асп. Розвора Любомир Васильович склали цей акт в тому, що на виробничих потужностях ТОВ НВП «БРОК СЕРВІС ЦЕНТР» було виготовлено поглинальні композиційні матеріали, що було використано у пакуванні готової продукції ТОВ НВП «БРОК СЕРВІС ЦЕНТР».

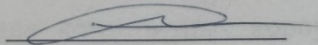
Виробництво здійснювалось із застосуванням сировини та технологічних режимів, рекомендованих Розворою Л. В.

Переробка була успішною і проходила у стабільних режимах. Характеристики процесу переробки наведено у Додатку 1.

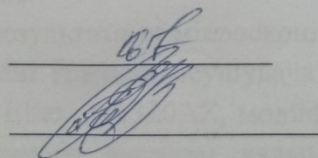
За результатами випробувань визначено, що одержані композити на основі лінійного поліетилену низької щільності Eltex PF1320AZ, модифікованого поліетиленовим воском UWAX та наповненого оксидом кальцію Caloxol PG та карбонатом кальцію Omycarb 1T-KA мають рівномірну структуру, мінімальну кількість дефектів і стабільні показники поглинання вологи.

Технологію одержання випробуваних композиційних матеріалів включено до виробничого плану ТОВ НВП «БРОК СЕРВІС ЦЕНТР».

Надана Розворою Л. В. технологічна схема одержання композитних поглинальних матеріалів визнається перспективною для промислового застосування.



Директор
ТОВ НВП «БРОК СЕРВІС
ЦЕНТР»
Ізмайлов С.В.



д.т.н., проф., Сова Н.В.
асп. Розвора Л.В.

ДОДАТОК 1

Характеристики процесу одержання поглинальних композиційних матеріалів

Склад композиції:

1. LLDPE Eltex PF1320AZ – 17%
2. UWAX-L300P1.5 – 3%
3. Наповнювач на основі карбонату кальцію Omyacarb 1T-KA – 5%
4. Оксид кальцію Caloxol PG – 75%

Режими переробки:

Зона 1, °C	166
Зона 2, °C	167
Зона 3, °C	175
Зона 4, °C	180
Зона 5, °C	185
Зона 6, °C	190
Зона 7, °C	195
Зона 8, °C	195
Зона 9, °C	197
Зона 10, °C	197
Зона 11, °C	193
Зона 12, °C	192
Зона 13, °C	195
Зона 14, °C	192
Розплав, °C	191
Частота тягнучого пристрою, Гц	18.0
Частота основного двигуна, Гц	50
Тиск розплаву, бар	121
Продуктивність, кг/год	72.4

Результати:

1. Встановлено, що надані Київським національним університетом технологій та дизайну (далі – КНУТД) технологічні режими для виготовлення композитних корпусів радіолокаційних антен дають змогу отримувати вироби високої якості, що підтверджено серією виробничих випробувань.

2. За результатами мікроскопічних і механічних випробувань визначено, що одержані гранули осушувача на основі лінійного поліетилену низької щільності Eltex PF1320AZ, модифікованого поліетиленовим воском UWAX та наповненого оксидом кальцію Caloxol PG та карбонатом кальцію Omyacarb 1T-KA мають рівномірну структуру, мінімальну кількість дефектів і стабільні показники вологопоглинання. Це свідчить про відповідність

Розвора Л.В.

Сова Н.В.

Ізмайлов С.В.

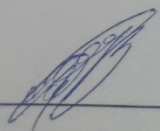
розроблених технологічних режимів вимогам реального промислового виробництва.


3. На основі розробленої технології впроваджено виготовлення поглинаючих полімерних композитів на основі наданих матеріалів з високими якісними показниками в промислових масштабах.

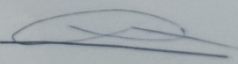
ТОВ НВП «Брок Сервіс Центр»



Ізмайлов С. В.


Розвора Л.В.


Сова Н.В.


Ізмайлов С.В.

ДОДАТОК Б

ЗАТВЕРДЖЕНО
Директор ТОВ «Компаунд Полімер
Юкрейн»



Земенко Андрій
Анатолійович

АКТ

про впровадження наукових результатів

Ми, нижче згадані: Директор ТОВ «Компаунд Полімер Юкрейн» Земенко Андрій Анатолійович, д.т.н., проф. Сова Надія Володимирівна, асп. Розвора Любомир Васильович засвідчуємо, що результати наукових досліджень аспіранта кафедри екології та ресурсозбереження Київського національного університету технологій та дизайну Розвори Любомира Васильовича, викладені у дисертаційній роботі на тему «Розробка технології одержання функціональних поглинальних композитів», були впроваджені у виробничу діяльність ТОВ «Компаунд Полімер Юкрейн».

Зокрема, на базі виробничих потужностей підприємства реалізовано технологію виготовлення клейкої поглинальної стрічки на основі LDPE, модифікованого 5 мас.% пропіленового еластомеру Vistamaxx 6502 та 80 мас.% оксиду кальцію Caloxol PG. Впроваджена технологія передбачає:

Отримання композитного матеріалу методом двошнекового компаундування з подальшою прямою екструзією.

В результаті впровадження:

1. Забезпечено стабільність процесу екструзії та геометрії кінцевого виробу;
2. Зменшено відносну вологість в замкненому об'ємі 12 дм³ з 63 до 3% при нанесенні на дно ємності 10 см поглинальної стрічки;

Результати випробувань підтверджують ефективність застосування розробленої технології для виготовлення композиційних матеріалів поглинального призначення.

Надані технічні рішення використані при плануванні подальших виробничих планів ТОВ «Компаунд Полімер Юкрейн».

Директор ТОВ «Компаунд Полімер
Юкрейн»

Земенко А. А.

д.т.н., проф., Сова Н.В.

асп. Розвора Л.В.

ДОДАТОК 1

Характеристики процесу

У процесі виробництва використовувалася композиція, що складається з:

- LLDPE Eltex PF1320AZ — 15 мас. %,
- POE Vistamaxx 6502 — 5 мас. %,
- Порошок оксиду кальцію Caloxol PG — 80 мас. %.

Обробка здійснювалася на базі високотемпературного шнекового екструдера з 14 зонами нагріву, згідно з рекомендованими температурними режимами:

- температури зон: від 160 °С (зона 1) до 195 °С (зона 10–13),
- температура розплаву: 192 °С,
- частота тягнучого пристрою — 64 Гц, частота основного двигуна — 50 Гц,
- тиск розплаву — 98 бар,
- продуктивність — 22,4 кг/год.

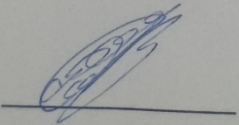
Результати:


1. Встановлено, що надані Київським національним університетом технологій та дизайну технологічні режими для виготовлення композиційних поглинальних матеріалів на основі лінійного поліетилену низької щільності із 80% порошку оксиду кальцію забезпечують можливість формування стабільного потоку розплаву з можливістю формування стрічки зі стабільністю геометрії.
2. За результатами мікроскопічних і механічних випробувань встановлено, що одержані вироби характеризуються рівномірною дисперсією наповнювача, низьким вмістом макродефектів, питомою поглинальною здатністю 30,3 г/г та стабільними показниками геометричної точності після екструзії.
3. На основі розробленої технології впроваджено виготовлення екструзійної стрічки, що демонструє ефективне вологопоглинання під час експлуатації та стабільність параметрів. Матеріал рекомендований до подальшого використання.

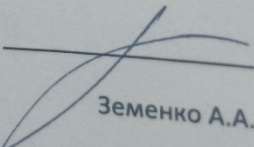
ТОВ «Компаунд Полімер Юкрейн»



Земенко А.А.


Розвора Л.В.


Сова Н.В.


Земенко А.А.