

Сравнительные характеристики старения полимерной моно- и многослойной пленки на основе полиамида

В.Н. СЕРОВА, Э.Р. МИРХУСАИНОВ

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия
vnserova@rambler.ru

Методами спектрофотометрии и микроскопии исследована сравнительная стойкость к световому и тепловому старению монопленки из полиамида и шестислойной термоусадочной высокобарьерной пленки, включающей слои полиамида, полиэтилена высокого давления, сополимера этилена с виниловым спиртом и адгезива.

Ключевые слова: полимерные пленки, монопленка, многослойная пленка, термоусадочная высокобарьерная пленка, световое старение, тепловое старение, спектрофотометрия, коэффициент пропускания, микроскопический анализ.

Spectrophotometry and microscopy was studied comparative resistance to light and heat aging of monofilm, polyamide (PA) and multi-layer high barrier thermosetting film (MTSF), the structure of which, along with layers of PA also includes layers of high density polyethylene, copolymer of ethylene and vinyl alcohol, and adhesive. For this, film samples were exposed to unfiltered light of a mercury lamp at 50°C. It is established that a lower aging resistance has MTSF, in the case where there has been considerable decrease in transmittance in the ultraviolet and in the visible region of the spectrum. After 50-hour irradiation MTSF experiencing shrinkage is mainly due to the outer and inner layer of PA.

Keywords: polymer film, monofilm, multilayer film, high barrier thermosetting film, light aging, thermal aging, spectrophotometry, transmittance-factor, microscopic analysis.

Основной тенденцией рынка современной упаковки является массовая замена традиционных упаковочных материалов и низкобарьерных монопленок на высокобарьерные многослойные пленки, включая термоусадочные пленки, которые способны изменять свои линейные размеры под действием высоких температур [1]. При этом они плотно обтягивают упакованный в них товар, что позволяет транспортировать упакованную продукцию без риска утраты товарного вида.

В связи с высокой конкуренцией к современной гибкой упаковке предъявляются требования не только прочности и газонепроницаемости, но также стойкости к световому и тепловому старению, поскольку в современных торговых залах она находится под воздействием светодиодных светильников.

Некоторые свойства полимерных пленок для упаковки пищевых продуктов описаны в работах [2, 3]. Также ранее были проведены работы [4–7], посвященные получению многослойных термоусадочных пленок, изучению их барьерных и других свойств.

Объектами исследования в данной работе являлись упаковочные полимерные пленки – монопленка (МП) из полиамида (ПА) и многослойная термоусадочная высокобарьерная пленка (МТВП), состоящая из слоев ПА, полиэтилена (ПЭ) высокого давления, сополимера этилена с виниловым спиртом (СЭВС) и адгезива (Ад) следующей структуры:

ПА/СЭВС/ПА/Ад/ПЭ/ПЭ.

Цель настоящей работы – сравнительное исследование светового и теплового старения названных пленок методами спектрофотометрии и микроскопии.

Экспериментальная часть

В работе использовались МП марки UBE 5034В толщиной 40 мкм и МТВП толщиной 50 мкм, изготовленные в ООО НПП "Тасма" (г. Казань) на экструзионной установке способом рукавного раздува.

Спектральный коэффициент пропускания пленок (τ) регистрировался на спектрофотометре СФ-256 УВИ фирмы ЛОМО (Россия) в диапазоне длин волн $\lambda = 200–800$ нм.

При испытании на старение пленочные образцы подвергались воздействию нефилтрованным светом дуговой ртутной лампы высокого давления ДРТ 240, спектр которой включает лучи видимой области с длиной волны (λ) от 400 до 700–750 нм и ультрафиолетовые (УФ) лучи в интервале $\lambda = 240–320$ нм [8]. При этом МТВП подвергалась облучению с запечатываемой стороны, которой является слой ПА. Расстояние от лампы до испытуемых образцов составляло 30

см. При этом температура вблизи образцов составляла 50°C, поэтому данное испытание одновременно можно считать испытанием и на тепловое старение.

Изменение структуры МТВП изучалось методом микроскопического анализа пленочных срезов в проходящем поляризованном свете, для чего использовался универсальный цифровой микроскоп Keyence VHX-1000 с увеличением 1000.

Обсуждение результатов

Спектральные характеристики пропускания полимерных пленок – зависимость τ от длины волны λ – до испытания и в процессе облучения продолжительностью (t) иллюстрирует рис. 1.

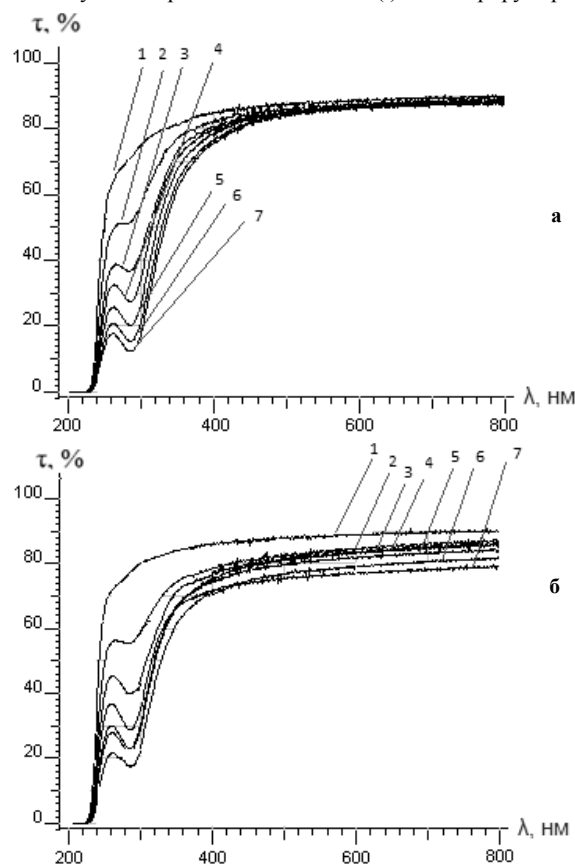


Рис. 1. Спектральные характеристики пропускания МП (а) и МТВП (б), полученные в процессе их облучения ртутной лампой. t , час: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 25; 6 – 35; 7 – 50.

Исходные спектральные характеристики пленок отличаются в УФ-области спектра (в интервале $\lambda = 250\text{--}350$ нм), где сравнительно большим пропусканием обладает МТВП. В видимой же области спектра различия в значениях коэффициента τ пленок не существенны.

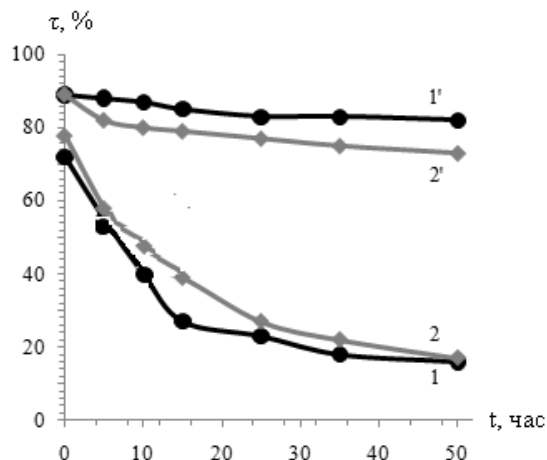


Рис. 2. Зависимость коэффициента пропускания МП (1, 1') и МТВП (2, 2') на $\lambda = 300$ нм (1, 2) и 560 нм (1', 2') от продолжительности облучения ртутной лампой.

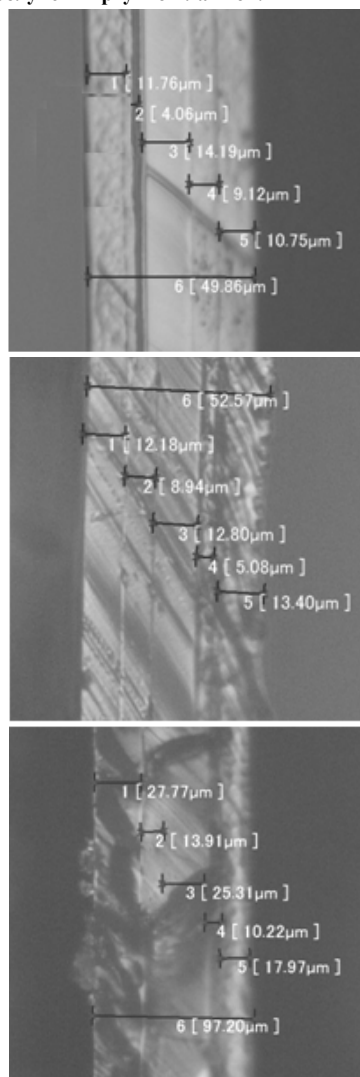


Рис. 3. Микрофотографии поперечного среза МТВП до (а) и после облучения ртутной лампой продолжительностью 35 (б) и 50 (в) часов.

В процессе облучения образцов из МП и МТВП происходит резкое снижение коэффициента τ в УФ-области спектра, величина которого у обеих пленок отличается незначительно. При этом в обоих случаях на спектральных кривых наблюдается появление полосы поглощения при $\lambda = 300$ нм, интенсивность которого с увеличением t возрастает. Это поглощение характерно для хромофорных (ненасыщенных) групп, которые образуются в процессе фотоокислительной деструкции макромолекул ПА, как в МП, так и в МТВП. Вместе с тем облучение МП не приводит к снижению пропускания в видимой области спектра за исключением незначительного его снижения в синей части (при $\lambda = 400\text{--}500$ нм).

Иная картина старения наблюдается в случае МТВП, у которой зафиксировано заметное снижение пропускания не только в УФ-, но и в видимой области спектра. Это отражают соответствующие сравнительные кинетические кривые светового старения МП и МТВП, показанные на рис. 2 в виде зависимости $\tau = f(t)$.

Из анализа полученных экспериментальных данных следует, что МТВП обладает несколько меньшей устойчивостью к старению, чем МП. Старение отдельных слоев МТВП можно проследить методом микроскопического анализа. На рис. 3 приведены микрофотографии поперечного среза МТВП до и после испытания, на которых видна толщина пленочных слоев (δ) до и после испытания на старение. На основе данных микроскопии построена диаграмма (рис. 4), иллюстрирующая изменение δ каждого из шести слоев МТВП.

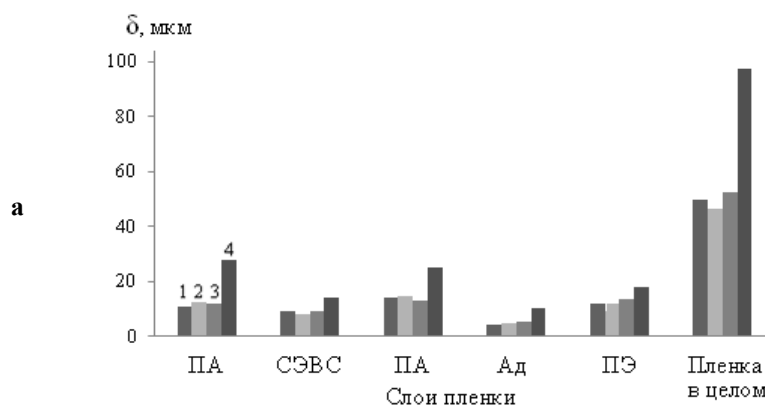


Рис. 4. Изменение толщины слоев МТВП в процессе облучения ртутной лампой. t , час: 1 - 0; 2 - 10; 3 - 35; 4 - 50.

Анализ диаграммы на рис. 4 показывает, что от 5 до 35 часов испытания δ слоев МТВП изменяется не существенно, тогда как после 50-ти часового облучения эта пленка испытывает усадку, и δ возрастает. Наибольшее увеличение δ наблюдается у слоев из ПА, как наружного, так и внутреннего. Общая толщина МТВП при этом возрастает примерно в два раза. Установлено, что за названное время испытания толщина МП из-за усадки также возрастает, но почти в два раза меньше, чем МТВП.

Таким образом, методами спектрофотометрии и микроскопии исследована сравнительная стойкость к световому и тепловому старению МП из ПА и МТВП, включающей слои ПА, ПЭ высокого давления, СЭВС и адгезива. Установлено, что меньшей устойчивостью к старению обладает МТВП, в случае которой зафиксировано заметное снижение коэффициента пропускания, как в ультрафиолетовой, так и в видимой области спектра. При этом после 50-ти часового облучения МТВП испытывает усадку главным образом за счет наружного и внутреннего слоя из ПА.

Литература

1. Закрученко, Н. Гибкие пленки на рынке пищевой упаковки / Н. Закрученко // Мясное дело. - 2012. - № 5. - С. 14-15.
2. Серова, В.Н. Эксплуатационные свойства моно- и многослойных полимерных упаковочных пленок / В.Н. Серова, Д.В. Сугоняко, М.Л. Верижников, А.А. Тюфтин // Пласт.массы. 2014. № 5-6. С. 54-56.
3. Серова, В.Н. Светостойкость и другие сравнительные свойства полимерных пленок для упаковки пищевых продуктов / В.Н. Серова, Д.В. Сугоняко, М.Л. Верижников, А.А. Тюфтин // Вестник Казан. технол. ун-та. - 2014. - Т. 17. - № 3. - С. 104-107.
4. Гарипов, Р.М. Получение и свойства многослойной термоусадочной полимерной пленки / Р.М. Гарипов, В.Н. Серова, А.А. Ефремова, Ж.Ю. Геркина // Вестник Казан. технол. ун-та. - 2015. - Т. 18. - Вып. № 3. - С. 174-177.
5. Серова, В.Н. Влияние металлизации и праймирования полиэтилен-терефталатной упаковочной пленки на качество красочных слоев, нанесенных на нее способом флексографской печати / В.Н. Серова, С.А. Шевцова, М.С. Якунина, Д.В. Сугоняко, М.Л. Верижников, А.А. Тюфтин // Вестник Казан. технол. ун-та. 2014. Т. 17. № 12. С. 65-68.
6. Загидуллин, А.И. Влияние структуры многослойной пленки на барьерные свойства полимерного пленочного материала / А.И. Загидуллин, Р.М. Гарипов, А.И. Хасанов, А.А. Ефремова // Вестник Казан. технол. ун-та. - 2014. - Т. 17. - № 21. - С. 151-153.
7. Гарипов, Р.М. Структура и световое старение высокобарьерной многослойной термоусадочной пленки / Р.М. Гарипов, В.Н. Серова, А.И. Хасанов, А.А. Ефремова, Ж.Ю. Геркина // Вестник Казан. технол. ун-та. - 2015. - Т. 18. - № 14. - С. 29-32.
8. Лампа или светодиод - какой источник УФ-излучения лучше? // PrintCom Russia. - 2008. - № 17/18. - С. 17-19 [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.colorlaboratory.ru>, свободный.

УДК [678.02+678.05]-036.5-023.885

Полимерные сетки.

Часть 3. Сеточные технологические линии и агрегаты.

И.О. МИКУЛЁНОК, А.Д. ПЕТУХОВ

Национальный технический университет Украины
"Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского"
i.mikulionok@kpi.ua

Рассмотрены основные стадии наиболее распространенных способов производства полимерных сеток непосредственным формованием полотна сетки методом экструзии. Выполнен анализ работы технологической линии производства безузловой полимерной сетки методом экструзии расплава через отверстия во вращающихся в противоположных направлениях соосно-расположенных фильерах, а также экструзионная головка экструдера этой линии. Рассмотрены устройство и принцип работы технологических линий других типов.

Также рассмотрена работа экспериментальной установки на базе одношнекового экструдера для формования рукавной полимерной сетки из полиэтилена высокого давления. Выполнен анализ влияния температуры расплава на прочность соединения стренг заготовки сетки между собой. Определена оптимальная температура расплава для изготовления сетки высокого качества

Ключевые слова: полимер, сетка, технологическая линия, сеточный агрегат, экструзионная головка, технология, особенности.

The basic stages of the most widespread methods of manufacture of polymeric meshes by direct formation of a cloth of meshes by extrusion are considered. The analysis of work of a technological line of manufacture of nodeless polymeric meshes by extrusion of melt through apertures in rotating in opposite directions coaxial-located draw plates, and also extrusion head of this line extruder is made. The device and a principle of work of other type's technological lines of domestic and foreign manufacturers are considered.

Also work of experimental installation on the basis of one-screw extruder for formation a sleeve polymeric mesh from low density polyethylene is considered. The analysis of influence of melt temperature on durability of strands connection of workpiece mesh is made. The optimum temperature of melt for making of a quality mesh is defined.

Keywords: polymer, mesh, technological line, mesh aggregate, extrusion head, technology, features.

Производство полимерных сеток известными способами [1] состоит из следующих основных операций:

- в случае непосредственного формования полотна сетки: подготовка сырья, подготовка расплава, формование заготовки сетки, охлаждение сетки, намотка неориентированной сетки, ориентация и термообработка сетки, намотка ориентированной сетки;
- в случае формования полотна сетки из предварительно изготовленных элементов сетки (стренг, нитей, полос): соединение элементов сетки между собой методами качества, при необходимости дополнительная фиксация полученной заготовки сетки (например, термосварка элементов в местах их

взаимного пересечения), намотка неориентированной сетки, ориентация и термообработка сетки, намотка ориентированной сетки.

Рассмотрим операции наиболее распространенных способов производства полимерных сеток непосредственным формованием полотна сетки методом экструзии.

Подготовка сырья. Сырьё для производства полимерных сеток поставляется в основном в виде гранул и во многих случаях не требует какой-либо специальной подготовки. Однако в случае повышенной влажности сырья его предварительно подсушивают. При изготовлении цветных сеток сырьё окрашивают, для чего используют смесители разных