

Влияние качества полимерного сырья на функциональные характеристики стретч-пленок

Influence of the quality of polymer raw materials on the functional characteristics of stretch films

Т.Э. КОМАЕВ, Е.С. БОКОВА, Д.А. МЕДВЕДЕВА, Д.Д. МАРИНИН, Н.В. ЕВСЮКОВА

T.E. KOMAYEV, E.S. BOKOVA, D.A. MEDVEDEVA, D.D. MARININ, N.V. EVSUKOVA

Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), г. Москва, Россия

A.N. Kosygin Russian State University (Technology. Design. Art), Moscow, Russia

darinamedvedeva49@gmail.com

В работе выявлены и проанализированы проблемные вопросы идентификации линейного полиэтилена и их значение для производства упаковочных пленок с требуемыми функциональными характеристиками.

Ключевые слова: линейный полиэтилен низкой плотности, плоскощелевая соэкструзия, адгезия, стретч, идентификация

The paper identifies and analyzes problematic issues of identification of linear polyethylene and their significance for the production of packaging films with the required functional characteristics.

Keywords: linear low-density polyethylene, slot die coextrusion, adhesion, stretch, identification

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-11-12-43-46

Актуальной задачей производства гибкой полимерной упаковки является снижение ее себестоимости при сохранении на высоком уровне основных функциональных характеристик и свойств готовой продукции.

Постоянное развитие и расширение рынка потребления гибкой полимерной упаковки стимулирует рост производительности синтеза линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП), который в настоящее время является основным сырьем для выпуска пленок со стретч-эффектом [1].

Стремление повысить эффективность синтеза полиэтилена и снизить при этом производственные издержки не всегда должным образом отражается на его качестве и воспроизводимости структурных и технологических параметров, а, следовательно, вызывает трудности при его переработке и не может гарантировать заранее прогнозируемые показатели свойств готовой продукции.

Линейный полиэтилен низкой плотности производится на основании утверждённой технической и технологической документации – технических условий (ТУ), которые разрабатываются и утверждаются каждым конкретным производителем самостоятельно, то есть, в настоящее время нет единых требований к качественному и количественному составу рецептов для синтеза ЛПЭНП различных марок. Соответственно, не существует критериев оценки влияния состава ЛПЭНП на основные характеристики и свойства полученной на его основе гибкой упаковки. Данный факт является одной из важнейших проблем для потребителей этого полимера на территории РФ и ближнего зарубежья.

Одним из возможных вариантов возникновения такого рода проблем при выпуске пленок со стретч-эффектом может быть потеря ими самоадгезии (липкости). Одной из гипотез появления такого вида брака может быть использование полимерного сырья ненадлежащего качества.

Проверка данной гипотезы была положена в основу настоящей работы, целью которой явился анализ влияния полимерного сырья на функциональные характеристики стретч-пленок для выявления причин потери ими самоадгезии.

В качестве исходного сырья для получения пленок использовали линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) марки F2230M (Казаньоргсинтез) двух партий, полученный газофазной сополимеризацией гексена-1 и этилена с использованием металлоценового катализатора, содержащий не конкретизи-

рованный в ТУ термостабилизатор и предназначенный для изготовления растягивающихся пленок методом плоскощелевой экструзии (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики ЛПЭНП марки F2230M.

Наименование показателя	Норма
Плотность, кг/м ³ при 20°C	920-925
Показатель текучести расплава при 190°C, при нагрузке 2,16 кгс, г/10 мин	2,7-3,4
Разброс показателя текучести расплава в пределах партии, %, не более	±10
Количество включений, шт., не более	8

В качестве адгезионной добавки для обеспечения самоадгезии (липкости) использовали Vistamaxx 6102 (ExxonMobil Chemical) – гранулированный полимер, предположительно состоящий из повторяющихся блоков изотактического полипропилена со случайно распределённым в нем полиэтиленом (до 15%), полученный сополимеризацией с использованием металлоценового катализатора (табл. 2) [2].

Таблица 2. Характеристики адгезионной добавки Vistamaxx 6102.

Наименование показателя	Норма
Показатель текучести расплава при T = 190°C, при нагрузке 2,16 кгс, г/10 мин	1,3
Плотность, кг/м ³ при 20°C	862
Температура размягчения, °C	59

Пленки (с потерей адгезии и без брака) получали в производственных условиях методом плоскощелевой соэкструзии.

Рецепт получения пятислойной стретч-пленки приведен в табл. 3. Послойная структура изображена на рис. 1.

Таблица 3. Рецепт пятислойной стретч-пленки.

Наименование компонента	Наименование слоя				
	A	B	C	B	D
ЛПЭНП марки F2230M, %	10	20	40	20	9,5
Адгезионная добавка Vistamaxx 6102, %	–	–	–	–	0,5

Визуальный осмотр сырья проводили без использования специальных приборов и приспособлений.

Цвет гранул определяли при помощи спектрофотометра-цветотестера SP-60, соответствующего требованиям стандарта ИСО 7724 [3].

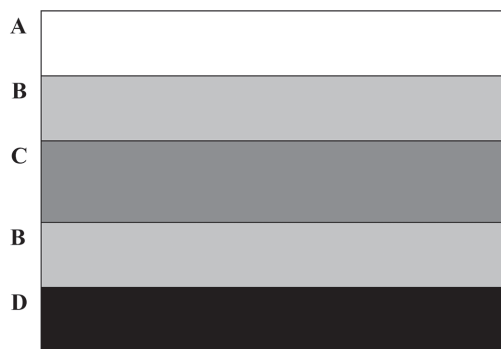


Рис. 1. Структура пятислойной стретч-пленки. А – тонкий скользящий слой; В – внутренний слой; С – основной слой; D – тонкий слой с адгезионной добавкой (липкий слой).

Гранулометрический состав полимера и процессинговой добавки определяли методом ситового анализа с использованием набора сит «Вибротехник» с размерами ячеек 3; 3,5; 4; 4,5; 5 мм при механическом встряхивании. Остаток после просева Q вычисляли по формуле, %:

$$Q = \frac{m_1}{m} \cdot 100, \quad (1)$$

где m_1 – масса остатка материала, г; m – масса навески.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на установке ПТР-ЛАБ-11, работающей в диапазоне температур от +50 до +450°C. Измерения проводили в соответствии с заложенными в приборе требованиями ГОСТ 11645-73 [4]. Использовали капилляр диаметром $D = 2,095$ мм. Нагрузка на образец составляла 2,16 кг.

Определение плотности осуществляется двумя альтернативными способами: флотационным и пикнометрическим.

Для определения плотности флотационным методом использовали стеклянный цилиндр емкостью 200 см³, пикнометр вместимостью 25 см³ по ГОСТ 1770-74, термостат с точностью термостатирования до 0,1°C. В качестве рабочей жидкости использовали этиловый спирт.

Плотность образца (ρ) в кг/м³ вычисляли по формуле:

$$\rho = \frac{(m_1 - m) \cdot \rho_{H_2O}}{m_2 - m}, \quad (2)$$

где m – масса пикнометра, г; m_1 – масса пикнометра со смесью спирта и воды при 25°C, г; m_2 – масса пикнометра с водой при 25°C, г; ρ_{H_2O} – плотность воды при 25°C, кг/м³.

Для определения плотности пикнометрическим методом использовали пикнометр вместимостью 25 см³ по ГОСТ 1770-74 и термостат с точностью термостатирования до 0,1°C. В качестве рабочей жидкости использовали этиловый спирт.

Плотность образца (ρ) в кг/м³ вычисляли по формуле:

$$\rho = \frac{m \cdot \rho_1 - (m_2 - m_1) \cdot \rho_2}{m - (m_2 - m_1)}, \quad (3)$$

где m – навеска полимера, г; ρ_1 – плотность рабочей жидкости, кг/м³; m_1 – масса пикнометра с рабочей жидкостью, г; m_2 – масса пикнометра с рабочей жидкостью и погруженным в нее полимером, г; ρ_2 – плотность воздуха, кг/м³.

Для анализа полиэтилена методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) использовали прибор DSC 204 F1 Phoenix с пакетом прикладных программ. Исследования проводили в интервале температур от 20 до 200°C при скорости нагрева 5°C/мин.

Структуру пленок анализировали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием микроскопа Ntegra Prima (NT-MDT).

Для анализа состава полиэтилена использовали метод ИК-Фурье спектроскопии с применением спектрофотометра IFS-113V фирмы BRUKER методом МНПВО с применением программы исправления спектров, с погрешностью 0,01%. Спектральный диапазон прибора составлял от 4000 до 4 см⁻¹; разрешение – 0,1 см⁻¹. Спектры обрабатывали на компьютере с помощью пакета прикладных программ.

Спектры ЯМР 13С регистрировали на спектрометре ЯМР VXR-500S фирмы Varian (ЯМР-спектроскопии) углерода-13 в соответствии с ASTM D 5017-96(2003).

Подход к идентификации ЛПЭНП, используемый в настоящей работе, был частично заимствован из процедуры товарной экспертизы, предусмотренной при ввозе полимера из-за рубежа, и включал в себя детализацию по трем уровням: принадлежность к полиэтиленам в первичных формах (уровень 1); плотность полиэтилена и содержание мономерных звеньев этилена в макромолекуле (уровень 2); установление признаков, указывающих на линейное строение макромолекулы полимера (уровень 3).

Принадлежность полимера к первичным формам заключается в его соответствии определению полиэтилена по ГОСТ 24888-81 и подтверждается анализом внешних признаков и результатами ИК-Фурье-спектроскопии.

Под полиэтиленом $[-CH_2-CH_2-]_n$ понимают продукт полимеризации этилена $CH_2=CH_2$, в строении которого преобладает повторяющееся составное звено $-CH_2-CH_2-$ [5].

Полностью из повторяющихся звеньев $-CH_2-CH_2-$ состоит полиэтилен высокого давления (ПЭВД) или низкой плотности (ПЭНП (LDPE)) [6] и полиэтилен низкого давления (ПЭНД) или высокой плотности (ПЭВП (HDPE)) [7].

Согласно терминологии [5], ПЭНП и ПЭВП являются гомополимерами. Но из этого определения также следует, что полиэтилен может включать и иные звенья. К полиэтиленам, которые, помимо повторяющихся звеньев $[-CH_2-CH_2-]_n$, содержат иные звенья, относится линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП (LLDPE)).

Согласно источникам [8] и [9], ЛПЭНП получают ионно-координационной полимеризацией с использованием катализаторов Циглера-Натта или их разновидности – металлоценовых катализаторов. В настоящее время известно много типов металлоценовых катализаторов, поэтому термин «металлоцен» часто заменяют на более широкий – «Single-site». В отличие от традиционно применяемых катализаторов Циглера-Натта, имеющих несколько центров полимеризации, металлоценовые катализаторы имеют единый центр полимеризации на металле, который, как правило, находится в «закрытом объеме», и доступ к нему мономеров происходит по единственному пути, что способствует образованию линейного полимера со строго регулярной разветвленностью.

Сомономер при разрыве двойной связи встраивается в основную цепь полимера группировкой $(-CH_2-CH-)$, остальные атомы образуют ответвления строго фиксированной длины. Длина боковой цепи определяется количеством атомов углерода в сомономере и составляет: 2 углеродных атома (бутен), 4 углеродных атома (гексен), 6 углеродных атомов (октен).

Таким образом, в терминологии [5] линейный полиэтилен низкой плотности является сополимером. При этом он полностью удовлетворяет определению полиэтилена, данному в ГОСТ 24888-81, поскольку в его строении преобладает повторяющееся составное звено $-CH_2-CH_2-$.

Принадлежность полимера к полиэтиленам определяли методом ИК-Фурье-спектроскопии, который позволяет идентифицировать полимер по набору характерных для него полос поглощения. В качестве объектов исследования использовали пленки толщиной 240–260 мкм, полученные прессованием гранул при повышенной температуре. На ИК-спектрах имели место преобладающие полосы поглощения ненасыщенных винильных групп $-CH=CH_2$ с максимумом при 910 см⁻¹, что характерно для линейного полиэтилена (для нелинейного полиэтилена низкой плотности преобладающими являются полосы поглощения винилиденовых групп $(>C=CH_2)$ с максимумом 880 см⁻¹). При этом на спектрах ЛПЭНП имели место полосы поглощения 1578,40 и 1540,38 см⁻¹, что соответствует частотам светопоглощения соли кальция стеариновой кислоты (1542 и 1575 см⁻¹).

В качестве визуальных показателей оценивали цвет полимера, наличие примесей и запаха. Линейный полиэтилен был представлен насыпной формой – гранулами. Гранулы – плотные, непрозрачные, матово-белого цвета, имели однородную форму и размер примерно 3–5 мм. При визуальном анализе не было обнаружено инородных включений и примесей, а также отсутствовал запах.

Дальнейшая идентификация полимера включала в себя определение плотности полимера, которая у ЛПЭНП должна быть не меньше 0,94 г/см³.

В работе плотность полиэтилена определяли двумя методами: флотационным и пикнометрическим. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 4.

Таблица 4. Результаты определения плотности полиэтилена.

Исследуемый образец	Плотность, кг/м ³		
	согласно ТУ	Метод определения	
		Пикнометрический	Флотационный
ЛПЭНП марки F2230M (партия без брака)	920-925	919,1741	919,6111
ЛПЭНП марки F2230M (партия с браком)	920-925	930,8474	931,0682

Согласно данным, приведенным в таблице, плотность полиэтилена из партии, при использовании которой была получена пленка с нормируемым значением адгезии, соответствует требованиям ТУ, а также позволяет классифицировать полиэтилен как полиэтилен низкой плотности. Плотность полиэтилена, при использовании которого готовая стретч-пленка утратила липкость, превышает допустимую норму.

Вероятнее всего, превышение плотности может быть связано с трудноконтролируемым фактором присутствия в полиэтилене наполнителя, в качестве которого могут быть использованы тяжелые оксиды, гидрооксиды, карбонаты.

Одним из контролируемых показателей полиэтилена является показатель текучести расплава (ПТР) (табл. 5).

Таблица 5. Результаты определения показателя текучести расплава.

Исследуемый образец	Показатель ПТР, г/10 мин	
	Согласно ТУ	По Протоколу
ЛПЭНП марки F2230M без брака	2,7-3,4	2,7172±0,0005
ЛПЭНП марки F2230M с браком	2,7-3,4	2,7668±0,0005
Адгезионная добавка Vistamaxx 6102	1,3	1,3520±0,0005

Видно, что показатели текучести расплавов для обеих партий линейных полиэтиленов, а также для адгезионной добавки соответствуют требованиям ТУ. При этом адгезионная добавка практически в 2 раза менее текуча, чем линейный полиэтилен, так как, предположительно, представляет собой изотактический полипропилен и случайно распределенный в нем полиэтилен. Данные о получении такого рода полимеров с применением металлоценовых катализаторов известны из литературы, и называют их эластомерным полипропиленом [10].

Известно, что для стабильного и качественного процесса совмещения полимеров при соэкструзии они должны иметь приблизительно равную вязкость. В данном случае этот принцип не соблюдается, либо по причине малого содержания адгезионной добавки по отношению к основному полимеру (0,5:0,95), либо, напротив, определенная несовместимость необходима для специфического механизма их действия, который заключается в миграции Vistamaxx 6102 к поверхности пленки, что и обеспечивает последней липкость. Можно предположить, что при прохождении через экструдер под действием центробежной силы более «тяжелый» компонент выдавливается из расплава к стенке экструдера. Таким образом, внутренний слой липкой пленки обеспечивает ее сцепление с другим слоем многослойной пленки, а наружный остается липким.

Содержание мономерных звеньев этилена как классификационный признак полимера практически никогда не указывается в сопроводительной документации на импортные марки полимера и в ТУ российских производителей. Например, полимер может быть описан как «полиэтилен низкой плотности (менее 0,94) марки UF315 (изготовитель Nonam Petrochemical Corp)» [11], на основе расшифровки ИК-спектра уточняется, что это ЛПЭНП, а по результатам ЯМР делается вывод, что это сополимер с содержанием мономерных звеньев 92,08±1,26 мас.%, таким образом, имеют место противоречивые данные о полимере одной марки и одного производителя. В ТУ ОАО «Нижнекамскнефтехим» (г. Нижнекамск)

на линейный полиэтилен низкой плотности указаны плотность полиэтилена, тип сомономера (1-бутен или 1-гексен), показатель текучести расплава, коэффициент показателя текучести расплава.

Содержание мономерных звеньев этилена в обеих партиях полиэтилена определяли методом ЯМР-спектроскопии в соответствии с международным стандартом ASTM D5017-96. Установлено, что пробы являются сополимером этилена и гексена-1. Содержание мономерных звеньев этилена в полимере, при использовании которого получена пленка без брака, составляет 92,5±0,5%, мас.%, а в сырье, при использовании которого пропала адгезия, – 84,0±0,5%.

Детализация полиэтилена на третьем уровне (установление признаков, указывающих на линейное строение макромолекулы) вызывает затруднение.

В этом случае единственным классификационным признаком является линейное строение полимера, однако определение этого понятия в нормативных источниках отсутствует. Так, например, ТУ 2211-145-05766801-2008 распространяются на линейный полиэтилен низкой плотности, но не определяют понятия линейности полиэтилена [12].

Если поставить вопрос «является ли полимер линейным полиэтиленом», то, даже в случае получения положительного ответа, он может оказаться неправильным. Поэтому принципиально важным является точная и корректная формулировка вопроса, например, «каково строение макромолекулы полимера».

При разграничении линейного полиэтилена и полиэтилена прочего низкой плотности должны учитываться не только полосы поглощения в ИК-диапазоне и температура плавления, но и интервал плавления, и температура начала размягчения образца. Температурные характеристики плавления полимера определяются кристаллической частью макромолекул (совершенством кристаллической структуры, наличием разветвлений, разбросом кристаллитов по размерам).

Согласно литературным данным дифференциального термического анализа (ДТА), при температуре 124–126°C полиэтилен идентифицируется как полиэтилен высокой плотности (рис. 2а). При температуре плавления 116–118°C полиэтилен идентифицируется как ЛПЭНП (рис. 2б), при температуре плавления 102–110°C – как полиэтилен низкой плотности, разветвленный или нелинейный (рис. 2с).

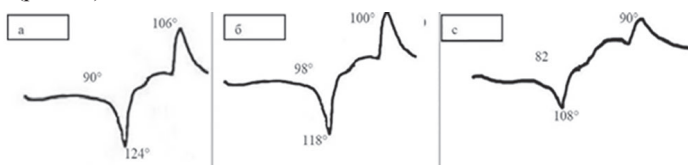


Рис. 2. Кривые ДТА полиэтилена высокой плотности: 90°C – температура начала размягчения, 124°C – плавления, 106°C – кристаллизации (а); линейного полиэтилена низкой плотности: 96°C – температура начала размягчения, 118°C – плавления, 100°C – кристаллизации (б); нелинейного полиэтилена низкой плотности: 82°C – начала размягчения, 108°C – плавления, 90°C – температура кристаллизации (с) [11].

На рис. 3 приведены кривые ДСК для ЛПЭНП обеих партий (рис. 3а, б) и липкой добавки Vistamaxx 6102 (рис. 3в).

При определении температуры плавления методом ДСК температура плавления определяется с точностью до одного градуса и для линейного полиэтилена находится в широком диапазоне от 121,1 до 127,2°C, при этом значения температуры плавления, определенные методом ДСК, на 4–8°C выше по сравнению с температурами, получаемыми методом ДТА. С учетом вышесказанного, оба ЛПЭНП имеют температуру плавления, значение которой соответствует линейному полиэтилену низкой плотности.

Температуру плавления добавки Vistamaxx 6102 интерпретировать достаточно сложно из-за отсутствия данных о её точном составе и условиях синтеза.

На кривых ДСК имеет место уширенный интервал плавления с затягом в низкотемпературную область. Несмотря на то, что температурные характеристики плавления полимера определяются кристаллической частью макромолекул (совершенством кристаллической структуры, наличием разветвлений, разбросом кристаллитов по размерам), наличие такой асимметрии не позволяет сделать однозначный вывод об условиях синтеза и структуре ЛПЭНП. Особенно это характерно для липкой добавки. Например,

такой же характер плавления могут иметь полиэтилены с линейным строением макромолекулы и длинноцепочечными ответвлениями, которые содержат высшие α -олефины [13].

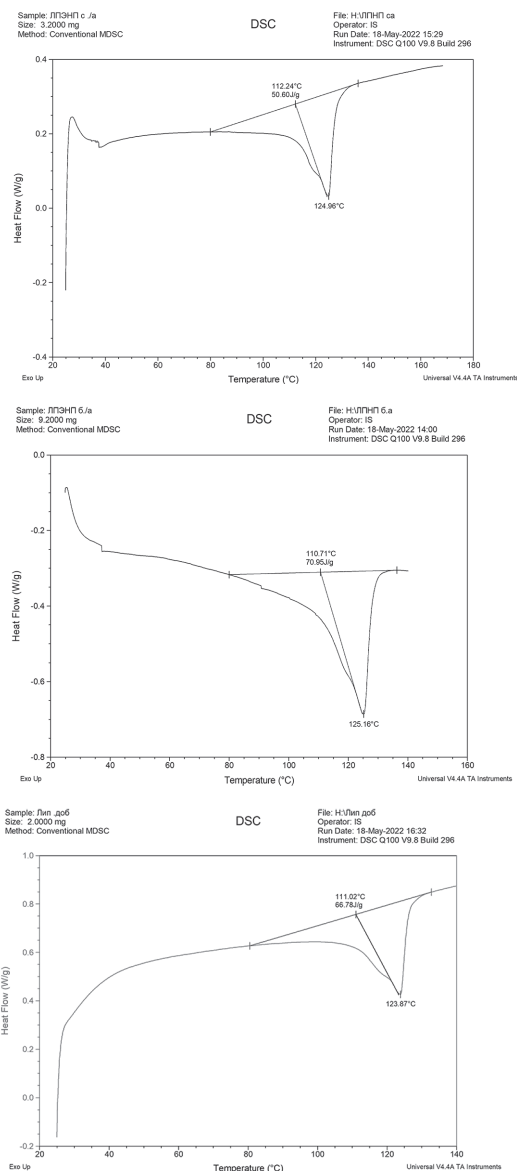


Рис. 3. Кривые ДСК: а – ЛПЭНП (партия без брака); б – ЛПЭНП (партия с браком); в – Vistamaxx 6102.

Таким образом, совокупностью методов визуального анализа, определения ПТР, а также ИК-спектроскопии доказана принадлежность исследованных в работе полимеров к полиэтиленам в первичных формах. На это указывали внешний вид гранул, их цвет, гранулометрический состав, а также наличие характерных полос поглощения ненасыщенных винильных групп $-\text{CH}=\text{CH}_2-$ с максимумом при 910 см^{-1} . При этом на спектрах имеют место помехи, которые могут быть связаны с содержанием в исходном полимерном сырье стабилизирующих добавок, таких как стеарат кальция и/или мел.

С применением двух альтернативных способов определения плотности (методом флотации и методом пикнометрии) установлено, что одна из партий ЛПЭНП (партия без брака) полностью соответствует нормируемому показателю для линейного полиэтилена (919 кг/м^3), тогда как ЛПЭНП (партия с браком) немного превышает это значение данного показателя и составляет 930 кг/м^3 . Подобное отклонение также может быть связано с повышенным содержанием в рецепте порошкообразного наполнителя.

По совокупности данных ИК-спектроскопии, ДСК с привлечением литературных данных ДТА, установлено, что оба полимера с большой степенью вероятности относятся к линейным полиэтиленам низкой плотности. При этом на полученных кривых ДСК полимеров имеет место уширенный интервал, отличный от симметричной формы эндозффекта плавления за счет смещения начала плавления в низкотемпературную область, особенно ярко выраженный для липкой добавки.

Литература

- Leguebe E. et al. Study and characterization of palletizing films used in the field of freight transport //22nd World Packaging Online Conference. – 2020.
- Heidari A., Fasihi M. Cell structure-impact property relationship of polypropylene/thermoplastic elastomer blend foams //EXPRESS Polymer Letters. 2019. – Т. 13. – №5. – С. 429–442.
- ГОСТ Р 52489-2005 (ИСО 7724-1:1984). Материалы лакокрасочные. Колориметрия. Часть 1. Основные положения. Введ. 1975-01-01 [Электронный ресурс]. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200043494>.
- ГОСТ 11645-73. Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов. Введ. 1975-01-01 [Электронный ресурс]. URL: vsegost.com/Catalog/41/41619.shtml.
- ГОСТ 24888-81. Пластмассы, полимеры и синтетические смолы. Химические наименования, термины и определения. Технические условия. Введ. 1981-07-22 [Электронный ресурс]. URL: vsegost.com/catalog/22/22498.shtml.
- ГОСТ 16337-77. Полиэтилен высокого давления. Технические условия. Введ. 1979-01-01 [Электронный ресурс]. URL: himtrade.ru/g-16337-77.htm.
- ГОСТ 16338-85. Полиэтилен низкого давления. Технические условия. Введ. 1987-01-01 [Электронный ресурс]. URL: himtrade.ru/g-16338-85.htm.
- О классификации товара: письмо ФТС России от 15.02.2010 № 06-34/6702 [Электронный ресурс]. URL: docs.cntd.ru/document/902213337
- ТУ 2211-145-05766801-2008. Полиэтилен. Технические условия. Введ. 2008 [Электронный ресурс]. URL: elarum.ru/info/standards/tu-2211-145-05766801-2008/.
- Heidari A., Fasihi M. Cell structure-impact property relationship of polypropylene/thermoplastic elastomer blend foams //EXPRESS Polymer Letters. – 2019. – Т. 13. – №5. – С. 429–442.
- Таскаев, В.И. Проблемы идентификации и классификации линейного полиэтилена низкой плотности / В.И. Таскаев, Н.А. Диденко, В.В. Громовенко // Таможенная политика России на дальнем востоке. – 2013. – №. 1 (62). – С. 91–108.
- ТУ 2211-145-05766801-2008. Полиэтилен. Технические условия. Введ. 2008 [Электронный ресурс]. URL: elarum.ru/info/standards/tu-2211-145-05766801-2008/.
- Vega J.F. et al. On the melting behaviour of linear polyethylene single crystals in mixtures with homogeneous short chain branched polyolefins //Polymer. – 2022. – С. 125–256.