

УДК 678.029.46

Доцент В.А. Седых,

(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра технологии переработки полимеров,
тел. (473) 249 92 37,

профессор А.В. Жучков

(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра машин и аппаратов химических производств, тел. (473) 249 91 13

Технические свойства упаковочных пленок на основе ПВХ

Установлена зависимость термической усадки пленок ПВХ от температуры. Показано влияние содержания пластификатора и термообработки на физико-механические показатели пленок ПВХ. Установлено влияние продолжительности смешения компонентов смеси на физико-механические показатели пленок ПВХ.

Dependence of thermal treatment of membrane PVC is set on a temperature. Influence of maintenance of plasticizer and heat treatment is shown on the physicomachanical parameters of membrane PVC. Influence of duration of mixing mixture components set on physicomachanical parameters membrane PVC.

Ключевые слова: ПВХ, ПЭ, пленки, термоусадка, прочность, удлинение, ацетоновый экстракт, смешение

Термоусадочные пленки ПВХ широко используются для упаковки различной продукции. Данные пленки обладают высокими прочностными показателями, прозрачны, проницаемы для света. Поэтому представляет практический интерес изучение свойств этих пленок и областей их применения [1].

Цель исследования - изучение термической усадки, упруго-прочностных показателей пленок ПВХ производства ООО «Дон-Полимер» (г. Воронеж) и влияние на них режима приготовления смесей.

Практический интерес представляет определение скорости термической усадки ПВХ пленок при различных температурах.

Определение максимальной усадки ПЭ пленок изложено в ГОСТ 25951-83. Методики по определению кинетики термической усадки ПЭ, ПВХ пленок отсутствуют. Поэтому на первом этапе работы решались следующие задачи: отработка методики оценки скорости усадки пленок разной природы; нахождение температуры мгновенной усадки; установление минимальной температурной границы проявления термоусадки.

С целью проведения испытаний вырубались образцы вдоль и поперек направления вытяжки рукава пленки. Баню заполняли теплоагентом (вода - для ПВХ, полиорганосилоксан - для ПЭ), который нагревали до требуемой температуры. Исследуемые образцы выдерживали в теплоагенте при различной продолжительности погружения, затем их извлекали и охлаждали, удаляли излишки теплоагента с поверхности пленок при помощи фильтровальной бумаги, определяли размеры и рассчитывали усадку. По кинетике термической усадки пленок ПВХ в интервале температур 60-100 °С в горячей воде и пленки ПЭ в интервале температур 130-145 °С в полиорганосилоксане установлена зависимость степени усадки пленок от температуры и времени термообработки.

Показано, что кинетика усадки пленок описывалась ломаной линией, условно разделяемой на две зоны термической усадки: I - быстрой; II - медленной. Введено допущение: границей между I и II зоной термической усадки является продолжительность, обеспечивающая 90%-ю усадку пленки от максимального значения. Отсюда, термоусадка (y , %) описывалась двумя линейными уравнениями

$$y_1 = c_1 \cdot \tau - I \text{ зона,} \quad (1)$$

$$y_2 = c_2 \cdot \tau + d_2 - II \text{ зона,} \quad (2)$$

где τ - продолжительность нагрева, с.

Оценку скорости усадки пленок в I и II зоне при различных температурах проводили по коэффициентам c_1 и c_2 (таблицы 1, 2). Снижение температуры термоусадки пленок меняло вид ломаной линии. Скорость в I зоне быстрой усадки уменьшалась (прямая становится более пологой). С ростом температуры скорость термоусадки возрастала. Установлено, что макси-

мальная скорость быстрой термоусадки (таблица 1) зависела от суммарного содержания пластификаторов в рецептурах. Так, например, для рецептур ГУ-В, ДП-1 максимальная скорость быстрой термоусадки начиналась с 80 °С. Замедление термоусадки в I зоне для рецептуры ДПК-120 вдоль вытяжки рукава по сравнению с рецептурой ДПК-90 объяснялась улетучиванием пластификаторов из горячего рукава последней рецептуры в процессе экструзии.

Т а б л и ц а 1

Влияние температуры, рецептуры, направления вытяжки рукава на скорость быстрой усадки (c_1 , %/с) пленок ПВХ в I зоне

Шифр рецептуры	Температура усадки						Направление вытяжки рукава
	60 °С	65 °С	70 °С	75 °С	80 °С	100 °С	
	c_1	c_1	c_1	c_1	c_1	c_1	
ДПК-120	0,1	3,1	5,5	∞	∞	∞	Поперек
ДПК-90	0,2	1,7	20,0	∞	∞	∞	
УПК-В	3,2	8,4	11,7	36,0	36,0	∞	
ГУ-В	1,4	14,4	∞	∞	∞	∞	
ДП-1	4,8	32,0	∞	∞	∞	∞	
ДПК-120	0,1	0,1	3,1	9,3	20,4	∞	Вдоль
ДПК-90	0,1	0,8	8,5	∞	∞	∞	
УПК-В	0,8	1,0	19,6	15,3	22,0	∞	
ГУ-В	0,5	1,6	10,1	17	∞	∞	
ДП-1	0,2	7,7	9,0	34,0	36,0	∞	

Т а б л и ц а 2

Влияние температуры, рецептуры, направления вытяжки рукава на скорость медленной усадки (c_2 , %/с) пленок ПВХ в II зоне

Шифр рецептуры	Температура усадки												Направление вытяжки рукава
	60 °С		65 °С		70 °С		75 °С		80 °С		100 °С		
	c ₂	d ₂	c ₂	d ₂	c ₂	d ₂	c ₂	d ₂	c ₂	d ₂	c ₂	d ₂	
ДПК-120	0,02	28,7	0,06	33,3	0,1	34,7	0,6	33,4	-	33,0	0	36,0	Поперек
ДПК-90	1,30	-6,9	0,06	29,8	0,8	30,2	0,6	33,4	1,0	31,4	0	36,0	
УПК-В	-0,12	44,8	-0,06	41,6	0,9	5,5	-0,8	42,8	0,6	37,4	0	42,0	
ГУ-В	-0,24	33,8	1,00	22,7	-	28,0	0,8	25,6	1,0	25,0	0	28,0	
ДП-1	-0,04	40,9	1,60	32,4	-0,6	38,6	0,6	39,4	0,6	39,4	0	38,0	
ДПК-120	0,02	29,7	0,02	30,3	0,1	35,6	-	38,0	-	38,0	0	40,0	Вдоль
ДПК-90	0,02	29,7	0,10	29,7	0,1	34,2	-	36,0	1,4	31,0	0	40,0	
УПК-В	-	38,0	0,10	31,3	1,0	35,3	1,0	0,9	1,0	34,7	0	42,0	
ГУ-В	0,02	37,7	0,05	39,2	0,1	40,8	1,0	1,0	-	42,0	0	46,0	
ДП-1	0,03	27,5	0,02	37,2	1,5	21,8	-	38,0	0,8	36,2	0	40,0	

Согласно данным, приведенным в таблице 3, получена расчетная продолжительность ($\tau_{гр}$) быстрой термоусадки пленок ПВХ вида:

$$\tau_{гр} = d_2 / (c_1 - c_2) \quad (3)$$

Показано, что для всех рецептур максимальная скорость термоусадки (минимальная продолжительность быстрой термоусадки) наблюдалась при 75-80 °С.

Установлено, что проявление заметной (минимальной границы проявления) термоусадки пленок выявлено, начиная с 60 °С.

Обнаружено влияние содержания пластификаторов на температурную границу проявления термоусадки. Так, для рецептур ДПК-120 и ДПК-90 с суммарным содержанием пластификаторов 5,9 % мас., продолжительность заметной термоусадки составила при 60 °С -

359-371 с, а для рецептуры УПК-В с суммарным содержанием пластификаторов 12,4% мас. - 14-48 с.

Для рецептуры ГУ-В продолжительность заметной термоусадки поперек и вдоль рукава составила 21 с и 126 с соответственно. Данное различие объяснялось большей исходной вытяжкой пленки (поперек – 26 %, вдоль – 41 %).

Следовательно, суммарное содержание пластификаторов (ДОФ, ДИНФ, ЭСМ) снижало температурную границу проявления заметной термоусадки, уменьшало продолжительность термоусадки пленок и, таким образом, сокращало гарантийный срок их хранения.

Оценку скорости усадки ПЭ пленки в I и II зонах термоусадки при различных темпера-

турах также осуществляли по коэффициентам c_1 и c_2 (таблица 4).

Согласно данным, приведенным в таблице 5, установлена расчетная продолжительность завершения быстрой термоусадки для пленки ПЭ. Показано, что мгновенная термоусадка (минимальная продолжительность термоусадки) начиналась с 140 °С.

Установлено, что температурная граница проявления заметной термоусадки пленки выявлена, начиная с 130 °С.

Таким образом, рекомендуемая рабочая температура термоусадки пленок ПВХ соответствовала 75 °С, для пленки ПЭ – 140 °С, а гарантийный срок хранения пленки из ПЭ превышал срок хранения пластифицированных ПВХ пленок.

Т а б л и ц а 3

Расчетная продолжительность ($\tau_{гр}$, с) завершения быстрой термоусадки пленок ПВХ в I зоне

Шифр рецептуры	Температура усадки						Максимальная усадка, %	Направление вытяжки рукава
	60 °С	65 °С	70 °С	75 °С	80 °С	100 °С		
ДПК-120	359,0	11,0	6,4	0	0	0	32	Поперек
ДПК-90	6,3*	18,1	6,4	0	0	0	32	
УПК-В	14,0	4,9	0,5*	1,2	1,1	0	38	
ГУ-В	21,0	1,7	0	0	0	0	26	
ДП-1	8,5	1,1	0	0	0	0	34	
ДПК-120	371,0	378,8	11,7	0	0	0	36	Вдоль
ДПК-90	371,0	42,4	4,1	0	0	0	36	
УПК-В	48,0	34,8	1,9	0,1*	1,7	0	38	
ГУ-В	126,0	25,3	4,1	0,1	0	0	41	
ДП-1	161,8	4,8	2,9	1,1	1,0	0	37	

Примечание. * Грубые измерения.

Т а б л и ц а 4

Влияние температуры и направления вытяжки рукава на скорость быстрой (c_1 , I зона) и медленной (c_2 , II зона) усадки пленки ПЭ

Температура усадки								Направление вытяжки рукава
130 °C		135 °C		140 °C		145 °C		
c ₁		c ₁		c ₁		c ₁		
2,7		1,2		∞		∞		Поперек
7,7		9,9		∞		∞		Вдоль
c ₂	d ₂	c ₂	d ₂	c ₂	d ₂	c ₂	d ₂	
0,2	27,7	0,32	28,8	0,24	32,2	0,4	32,8	Поперек
0,3	51,3	0,3	54,7	0,6	53,9	3,0	47	Вдоль

Т а б л и ц а 5

Расчетная продолжительность ($\tau_{гр}$, с) завершения быстрой термоусадки пленки ПЭ в I зоне

Температура усадки				Максимальная усадка, %	Направление вытяжки рукава
130 °С	135 °С	140 °С	145 °С		
11,1	32,7*	0	0	30	Поперек
6,9	5,7	0	0	50	Вдоль

Примечание. *) Грубые измерения.

Далее было проведено изучение упруго-прочностных свойств пленок. Исследовались физико-механические показатели пленок ПВХ с разным содержанием пластификатора до и после термической усадки вдоль и поперек направления вытяжки.

Согласно данным, приведенным в таблице 6, относительное удлинение при разрыве (E_p) исходных пленок до усадки поперек направления вытяжки рукава составляло 0-9 %, вдоль – 0-6 %. Проявление больших значений E_p для отдельных рецептур указывало на по-

вышенное содержание пластификаторов в них (рецептуры ГУ-В, ДП-1 по сравнению с рецептурой УПК-В).

Термическая усадка пленок (180 °С, 30 с) привела к потере E_p для всех рецептур. Это объяснялось улетучиванием части пластификатора, косвенно характеризующееся ацетоновым экстрактом образцов пленок (таблица 7). Так, для рецептур ГУ-В, ДП-1 ацетоновый экстракт пленок до термоусадки составлял -31,5 и -9,7 % мас., а после термоусадки -15,0 и -8,6 % мас. соответственно.

Т а б л и ц а 6

ФМП пленок ПВХ и ПЭ вдоль и поперек направления вытяжки рукава до и после термоусадки

Шифр рецептуры	Максимальная усадка, %		Без предварительной усадки				С предварительной усадкой			
	поперек	вдоль	f_p , МПа, поперек	E_p , %	f_p , МПа, вдоль	E_p , %	f_p , МПа, поперек	E_p , %	f_p , МПа, вдоль	E_p , %
ПВХ пленки										
ДПК-120	32	36	45,3	7	21,7	1	69,7	0	67,2	0
ДПК-90	32	36	39,2	0	39,2	0	16,1	0	29,9	0
УПК-В	38	38	23,5	0	32,0	1	60,6	0	37,2	0
ГУ-В	26	41	27,8	6	63,7	6	63,0	0	52,8	0
ДП-1	34	37	57,8	9	64,5	5	68,8	0	64,6	0
ПЭ пленка										
Терминал (40 мкм)	28	50	30,3	800	27,0	600	28,1	21	29,3	33

Т а б л и ц а 7

Степень набухания в ацетоне и ацетоновый экстракт пленок ПВХ разных рецептур

Шифр рецептуры	Толщина, мм	Степень набухания, %	Ацетоновый экстракт, % мас.
До термоусадки			
ДПК-120	0,04	6,5	-21,6
ДПК-90	0,04	8,9	-14,4
УПК-В	0,04	47,8	-14,6
ГУ-В	0,04	6,6	-31,5
ДП-1	0,22	3,0	-9,7
После термоусадки (180°С, 30 с)			
ДПК-120	0,11	25,9	-6,9
ДПК-90	0,11	29,4	-6,8
УПК-В	0,16	29,3	-11,4
ГУ-В	0,15	5,6	-15,0
ДП-1	0,12	6,7	-8,6

Установлено различие (анизотропия) в прочности пленок всех рецептур поперек и вдоль направления вытяжки рукавов пленки. Прочность при разрыве (f_p) пленок всех рецептур до усадки поперек направления вытяжки составила 23,5-57,8 МПа, а вдоль – 21,7-64,5 МПа.

Обнаружено, что термическая усадка пленок меняла их прочность. Для всех рецептур, за исключением рецептуры ДПК-90, прочность,

как правило, возрастала, что объяснялось улетучиванием части пластификатора и проявлением эффекта антипластикации. Для рецептуры ДПК-90 обнаружено аномальное снижение прочности пленок после усадки с 39,2 до 16,1-29,9 МПа. Это связано с большим улетучиванием пластификатора по причине недостаточной продолжительности смешения пластификаторов со смолой ПВХ, косвенно определяемой по температуре

завершения смешения (рецептура ДПК-90 – разогрев до 90 °С, а рецептура ДПК-120 – до 120 °С). Для рецептуры ДПК-90 обнаружена большая потеря пластификаторов при экструзии по сравнению с ДПК-120 (таблица 7). Ацетоновый экстракт ДПК-120 и ДПК-90 составил соответственно 21,6 и 14,4 % мас. В свою очередь, термоусаживаемые ПЭ пленки по сравнению с ПВХ пленками сохраняли прочность в интервале от 28,1 до 29,3 МПа, но теряли E_p с 600-800 до 21-33 %.

Далее исследовалось влияние режима смешения ингредиентов на технические показатели пленок ПВХ. На примере рецептуры ДПК изучалась кинетика роста температуры по ходу смешения ингредиентов и последующая кинетика охлаждения смеси.

Порядок смешения заключался в следующем. На первом этапе в горячий смеситель (30 °С) загружались сыпучие ингредиенты (ПВХ С7056М, термостабилизаторы и пр.), включалась мешалка с числом оборотов 640 об/мин. По достижению температуры 40-50 °С загружались жидкие ингредиенты (пластификаторы, эпоксидированное соевое масло и пр.). Смешение продолжалось в первом случае до температуры 90 °С (рецептура ДПК-90), а во втором – до 120 °С

(рецептура ДПК-120). Затем горячую смесь выгружали в охлаждаемую камеру с мешалкой. Далее охлажденную смесь просеивали через вибросито и подвергали вылежке на складе 12-48 ч. В завершение, экструзионно-выдувным методом получали пленки в виде рукавов, которые пропускали через ванну с горячей водой (83 °С) и подвергали двухосной вытяжке.

Температура по зонам экструдера составляла: 1 – 165-166 °С; 2 – 165-193 °С; 3 – 201 °С. Температура головки выдерживалась равной 201 °С. Число оборотов главного привода 32 об/мин (нагрузка по току 10,6-10,7 А).

Кинетика роста температуры (t) по ходу смешения ингредиентов описывалась линейными уравнениями вида:

$$t = a_{11} \cdot \tau + b_{11}, \quad (4)$$

$$t = a_{12} \cdot \tau + b_{12} \quad (5)$$

Скорость роста температуры смеси a_{11} , a_{12} составила 0,2 °С/с (таблица 8), а коэффициенты b_{11} и b_{12} характеризовали начальную температуру в камере смешения на момент загрузки сыпучих ингредиентов, равную 30 °С и 36 °С соответственно.

Т а б л и ц а 8

Коэффициенты уравнений регрессии
кинетики изменения температуры при смешении ингредиентов и охлаждении смеси

Смешение ингредиентов				Охлаждение смеси			
ДПК-90		ДПК-120		ДПК-90		ДПК-120	
a_{11}	b_{11}	a_{12}	b_{12}	a_{21}	b_{21}	a_{22}	b_{22}
0,2	30	0,2	36	-0,1	80	-0,1	110

Кинетика охлаждения смеси также описывалась линейным уравнением (таблица 8).

$$t = a_{21} \cdot \tau + b_{21}, \quad (6)$$

$$t = a_{22} \cdot \tau + b_{22} \quad (7)$$

Скорость охлаждения смеси a_{21} , a_{22} составила 0,1 °С/с, а коэффициенты b_{21} , b_{22} указывали на начальную температуру смеси в камере охлаждения (рецептура ДПК-90 – 80 °С, а для рецептуры ДПК-120 – 110 °С), что на 10 °С меньше конечных температур в камере горячего смешения (90 °С и 120 °С соответственно).

При режиме смешения до температуры 90 °С его продолжительность составила 300 с и время охлаждения до конечной температуры 45 °С – 340 с, а при режиме смешения до температуры 120 °С – 510 с и 510 с соответственно. Таким образом, суммарная продолжительность цикла нагрева-охлаждения в первом случае – 640 с, а во втором случае – 1020 с, т.е. на 60 % дольше.

Прочие рецептуры получали при температуре режима смешения в камере 90 °С.

При изучении термоусадочных свойств пленок ПВХ разработана методика определения скорости их усадки в широком интервале температур. При анализе кинетики термоусадки выявлены 2 зоны: I – быстрой усадки; II – медленной усадки. Кинетика этих зон усадки описывались линейной зависимостью термоусадки от продолжительности термообработки. По коэффициентам полученных уравнений регрессии оценивали скорость усадки пленок при различных температурах.

На скорость усадки пленок также влияло суммарное содержание пластификаторов в рецептуре. С ростом числа пластификаторов продолжительность быстрой термоусадки снижалась.

Найдены оптимальные температуры усадки для ПВХ – 75 °С и для ПЭ – 140 °С. Установлена минимальная граница проявления тер-

моусадки (для всех рецептур ПВХ она составила 60 °С, а для ПЭ – 130 °С).

Изучены физико-механические свойства пленок до и после термоусадки вдоль и поперек вытяжки. Установлено, что относительное удлинение при разрыве вдоль и поперек вытяжки рукава до термической усадки составило 0-6 % и 0-9 % соответственно. После термоусадки относительное удлинение при разрыве для всех рецептур отсутствовало. Установлено различие (анизотропия) в прочности пленок вдоль и поперек направления вытяжки рукава.

Получены линейные уравнения регрессии кинетики роста температуры по ходу смешения ингредиентов в высокооборотном смесителе и последующей кинетики охлаждения смеси при перемешивании. Обе кинетики описывались линейной зависимостью. Показано, что продолжительность цикла смешения ингредиентов до температуры 90 °С и последующего охлаждения на 60 % короче, чем для цикла смешения до температуры 120 °С и последующего

охлаждения, но приводит к потерям пластификатора при экструзии пленки и ухудшению их упруго-прочностных показателей.

Таким образом, в ходе работы была изучена технология смешения ингредиентов для пленок ПВХ и установлены различия в технических и эксплуатационных свойствах пленок на основе ПВХ и ПЭ.

ЛИТЕРАТУРА

1 Седых, В. А. Перспективы развития полимерных упаковочных материалов [Текст] / В. А. Седых, А. В. Жучков, В. Н. Щербakov и др. // Вестник ВГУИТ. - 2012. - №1. - С.131-135.

REFEFENCES

1 Sedykh, V. A. Prospects of polymeric materials development [Text] / V. A. Sedykh, A. V. Zuchkov, V.N. Shcherbakov et al // Bulletin of VSUET. - 2012. - №1. - P. 131-135