

## ИСПЫТАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ТЕРМОУСАДОЧНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА В АППАРАТЕ ИСКУССТВЕННОЙ ПОГОДЫ

*Серова В.Н., д.х.н., проф. каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов КНИТУ, vnserova@rambler.ru*

*Геркина Ж.Ю., д.т.н., проф. каф. строительных материалов КГАСУ*

*А.М. Сулейманов*

Изучены закономерности атмосферного старения трехслойных термоусадочных полимерных пленок двух структур, предназначенных для упаковки строительных и других материалов на паллетах. Эти пленки были получены на основе полиэтилена ПЭ высокого давления способом выдувной соэкструзии. Для исследования использовался аппарат искусственной погоды с ксеноновой лампой, температурой 60°C и влажностью 100%. Получены кинетические кривые атмосферного старения пленок в виде зависимостей оптической плотности, разрушающего напряжения и относительного удлинения от времени их выдержки в аппарате искусственной погоды. Выявлено влияние структуры пленок на их устойчивость к атмосферному старению. Установлено, что более существенное изменение в процессе атмосферного старения претерпевают названные показатели механических свойств исследованных пленок.

**Ключевые слова:** многослойные термоусадочные пленки, полиэтилен высокого давления, атмосферное старение, аппарат искусственной погоды, оптическая плотность, коэффициент светопропускания, разрушающее напряжение, относительное удлинение.

## TEST OF THE MULTILAYER SHRINK FILMS BASED ON POLYETHYLENE IN THE ARTIFICIAL WEATHER DEVICE

*V.N. Serova,*

*J.Y. Gerkina,*

*A.M. Suleymanov*

Regularities of atmospheric aging of the three-layer thermoshrinkable polymeric films two structures intended for packing of construction and other materials on pallets are studied. These films were received on the basis of high pressure polyethylene by way of a blown coextrusion. To investigate the device of artificial weather with a xenon lamp, with the temperature of 60 °C and humidity of 100% was used. Kinetic curves of atmospheric aging of the films in the form of optical

density, a breaking point and relative lengthening dependences on time of their endurance in the artificial weather device are received. It is established that more significant change in process of atmospheric aging is undergone by the called indicators of mechanical properties of the studied films.

**Keywords:** multilayer thermoshrink films, high pressure polyethylene, atmospheric aging, the artificial weather device, optical density, transmittance coefficient, breaking stress, relative lengthening.

### **Введение**

Востребованность полимерных упаковочных пленок в различных отраслях народного хозяйства объясняется их многофункциональностью и надежностью. Современные требования к гибкой упаковке привели к созданию принципиально новых видов полимерных пленочных материалов. Так, среди современных упаковочных пленок большое распространение получили растягивающиеся, так называемые, стрейч-пленки (от англ. stretch – растягиваться), а также термоусадочные пленки, которые при нагревании выше температуры плавления полимера способны сокращаться, плотно обтягивая упакованные в них материалы (изделия) [1]. Это позволяет транспортировать упакованную таким образом продукцию без риска утраты товарного вида. Достоинства данного вида упаковки по сравнению с традиционными пленочными материалами: малый объем упаковки за счет плотного обтягивания, меньшая масса и меньший расход материала, дешевизна, прозрачность упаковки и т. д.

Для упаковки на поддонах (паллетах) широкое применение находит термоусадочная пленка из полиэтилена (ПЭ). Данный вид упаковки полностью оправдывает себя не только экономически, но и с точки зрения функциональности, так как готовая продукция получает стопроцентную грязе- и водозащиту. Основными потребителями термоусадочной пленки для упаковки паллет являются предприятия, которые производят следующие виды строительных материалов: кирпич; цемент; газобетон; стеклотара; рулонные кровельные материалы; сухие строительные смеси; гипсоплиты и т.д.

В настоящее время наибольший интерес для упаковки представляют многослойные термоусадочные пленки. Особенностью многослойных пленок является сочетание в них лучших свойств отдельных полимерных слоев. Более того, они могут обладать таким спектром показателей, которым не обладает ни один из полимерных слоев в отдельности. Это обусловлено большими возможностями варьирования свойств многослойных пленок за счет выбора их состава (компонентов), а также количества, толщины и порядка чередования слоев. Число комбинаций в многослойных полимерных пленках очень велико и продолжает расти, что позволяет придавать им практически неограниченный комплекс специальных свойств.

Требования к современной гибкой упаковке включают высокие значения оптических характеристик, прочностных показателей, а также стойкость к атмосферному старению, для чего необходимо изучение кинетических закономерностей данного процесса. Вместе с тем имеющиеся к настоящему времени публикации посвящены многослойным высокобарьерным термоусадочным пленкам для упаковки пищевых продуктов [2-7]. Вместе с тем систематические исследования многослойных термоусадочных пленок являются актуальными, как в теоретическом, так и в практическом отношении.

В связи с выше изложенными объектами исследования в данной работе являлись два типа многослойных термоусадочных пленок на основе ПЭ, предназначенных для паллетной упаковки строительных и других материалов.

### **Экспериментальная часть**

Для исследования были выбраны образцы двух видов трехслойных пленок (ТУП) – ТУП-I и ТУП- II – на основе ПЭ высокого давления марки 15303-003, полученные в ООО

«Камский завод полимерных материалов» способом соэкструзии на соэкструзионной линии для производства рукавной пленки Kiefel 1.

Структура ТУП-I: ПЭ+Камлен 4112/ПЭ+СЭБ/ПЭ+Камлен 4112, где Камлен 4112 – концентрат минерального наполнителя (талька) на полимерной основе; СЭБ – сополимер этилена с бутиленом марки LLDPE SABIC 318 VJ.

Структура ТУП-II: ПЭ+Камлен 4112/ПЭ+Лайтформ 1106008/ПЭ+Камлен 4112, где Лайтформ 1106008 – концентрат на основе светостабилизатора.

Измерение толщины пленочных образцов производилось с помощью электронного толщиномера модели PARAM CHY-C2 в соответствии с международным стандартом ISO 4593.

Для регистрации спектров поглощения пленок был использован спектроденситометр Techkon SpectroDens.

Испытание на растяжение проводилось по ГОСТ 14236 (ASTM D 882) на автоматической разрывной машине Shimadzu модели AGS-X с экстензометром SES-1000. Запись диаграмм растяжения осуществлялось при скорости 500 мм/мин.

Изучение атмосферного старения пленок проводилось в соответствии с ГОСТ 23750-79 при использовании аппарата искусственной погоды (везерометра) с ксеноновой лампой, излучение которой наиболее близко к излучению Солнца, при температуре 60°C и влажности 100%. Пленочные образцы закреплялись в нем на вращающейся карусели на расстоянии ~30 см от ксеноновой лампы.

### Результаты и их обсуждение

В таблице приведены исходные (до испытания) характеристики исследуемых пленок, а именно: толщина ( $\delta$ ), оптическая плотность ( $D$ ) на длине волны ( $\lambda$ ), равной 400 нм, разрушающее напряжение ( $\sigma$ ) и относительное удлинение ( $\varepsilon$ ), найденные по диаграммам растяжения пленочных образцов, измеренным в продольном и поперечном направлении.

**Таблица. Исходные характеристики пленок и показатели их атмосферного старения\***

| Пленка | $\delta$ , мкм | $D$ , от. ед. ( $\lambda = 400$ нм) | $\sigma$ , МПа |      | $\varepsilon$ , % |      | $\Delta\delta$ , % ( $t = 375$ ч) | $W_D$ , %/ч | $W_{\sigma}^*$ , %/ч | $W_{\varepsilon}^*$ , %/ч |
|--------|----------------|-------------------------------------|----------------|------|-------------------|------|-----------------------------------|-------------|----------------------|---------------------------|
|        |                |                                     | прод.          | поп. | прод.             | поп. |                                   |             |                      |                           |
| ТУП-I  | 150            | 0,09                                | 21,0           | 21,3 | 530               | 550  | 5                                 | 5,7         | 20,1                 | 38,5                      |
| ТУП-II | 150            | 0,09                                | 20,7           | 22,0 | 520               | 510  | 6                                 | 3,3         | 46,8                 | 41,2                      |

\*Значения  $W_D$ ,  $W_{\sigma}$  и  $W_{\varepsilon}$  рассчитаны при  $t > 220$  ч асов; значения  $W_{\sigma}$  и  $W_{\varepsilon}$  получены по данным растяжения пленочных образцов, измеренным в продольном направлении

Как видно из сравнения исходных показателей, приведенных в таблице, исследуемые пленки характеризуются одинаковой толщиной и оптической плотностью, а также близкими значениями прочности на разрыв. Вместе с тем ТУП-I обладает большей эластичностью, чем ТУП-II. Это обусловлено наличием во внутреннем слое ТУП-I сополимера (СЭБ), звенья которого имеют длинные боковые (бутиленовые) группы, отсутствующие у этиленовых звеньев [9]. Кроме того, следует отметить, что показатели  $\sigma$  и  $\varepsilon$  образцов обеих пленок, измеренных в продольном и поперечном направлении, отличаются не существенно, что объясняется равномерной вытяжкой в процессе их изготовления рукавным способом соэкструзии.

В процессе испытания ТУП-I и ТУП-II на атмосферное старение фиксировалось изменение толщины  $\delta$ , спектров поглощения, а также значений  $\sigma$  и  $\varepsilon$  пленочных образцов.

Кинетику атмосферного старения ТУП-I и ТУП-II характеризуют зависимости,

приведенные на рис. 1–4. Так, на рис. 1 представлены спектры поглощения пленок – зависимости оптической плотности  $D$  от длины волны ( $\lambda$ ), зарегистрированные до и после выдержки пленочных образцов в везерометре продолжительностью ( $t$ ) 220 и 375 часов. Соответствующие кинетические кривые в виде зависимости  $D$  на длине волны  $\lambda = 400$  нм от  $t$  иллюстрирует рис. 2.

Судя по рис. 1а и 2а, при выдержке образцов ТУП-I в везерометре общей продолжительностью  $t = 375$  часов наблюдается снижение оптической плотности  $D$  по всей видимой области спектра (и на 8% на  $\lambda = 400$  нм). Это можно объяснить уменьшением толщины данной пленки вследствие частичного разложения ее полимерных слоев, относительное изменение которой после испытания ( $\Delta\delta$ ) приведено в таблице.

Иной характер имеют зависимости, приведенные на рис. 1б и 2б, отражающие кинетику атмосферного старения ТУП-II. В этом случае по мере испытания происходит возрастание  $D$  в синей части спектра, несмотря на то, что в ее состав, в отличие от состава ТУП-I, входит светостабилизатор Лайтформ 1106008 и толщина ТУП-II снижается, практически также, как и ТУП-I. Это обусловлено поглощением света хромофорными группами, которые, как известно [8], образуются в полимерах вследствие фото- и термоокислительной деструкции. Подтверждением этому является пожелтение образцов ТУП-II после испытания, чего не зафиксировано после атмосферного старения ТУП-I.

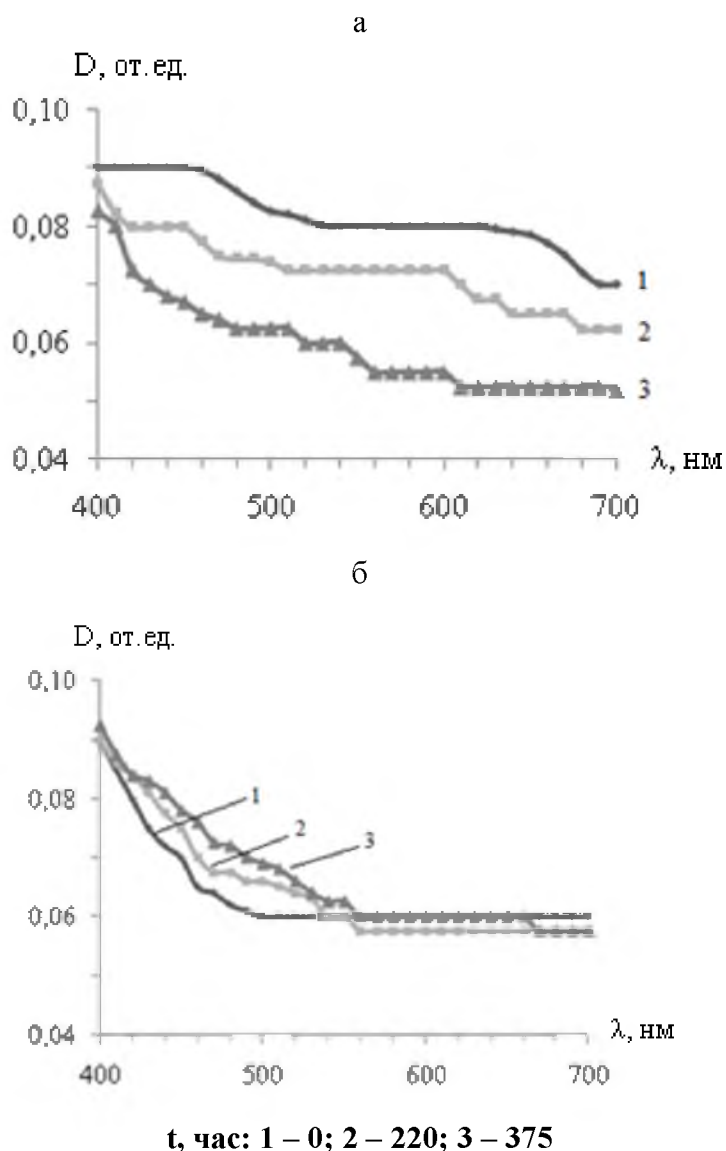
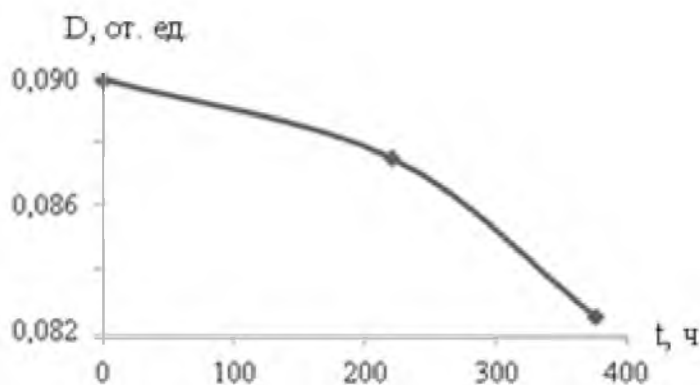
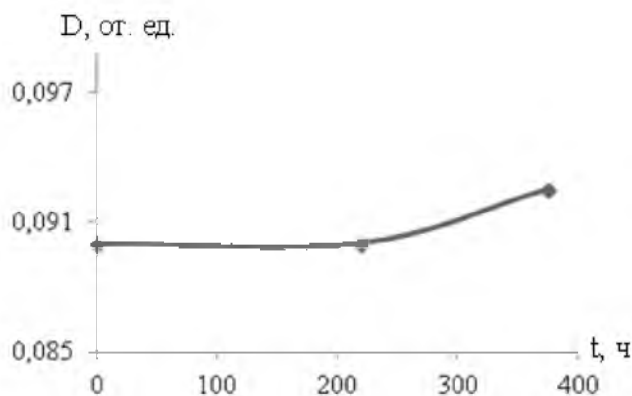


Рис. 1. Спектры поглощения ТУП-I (а) и ТУП-II (б)

а



б



**Рис. 2. Зависимость оптической плотности ТУП-I (а) и ТУП-II (б) на  $\lambda = 400$  нм от времени выдержки в везерометре**

Наблюдаемая разница в характере кинетических кривых пленок, полученных по результатам измерения их оптических свойств, может быть следствием наличия в структуре ТУП-I упомянутых выше сополимерных звеньев, поскольку сополимеризация этилена с бутиленом приводит к улучшению эксплуатационных свойств полимерного материала [9].

Из кинетических кривых, показанных на рис. 2-4, следует, что наибольшие изменения всех показателей пленок зафиксированы после их выдержки в везерометре свыше 220 часов. Поэтому в таблице наряду с исходными значениями показателей для сравнения приведены скорости их изменения ( $W_D$ ,  $W_\sigma$  и  $W_\epsilon$ ), найденные на участке  $t$  от 220 до 375 часов.

На рис. 3 и 4 приведены зависимости  $\sigma = f(t)$  и  $\epsilon = f(t)$ , которые также характеризуют кинетику атмосферного старения ТУП-I и ТУП-II. Анализ названных кинетических кривых однозначно показывает, что у ТУП-I и ТУП-II, подвергнутых атмосферному старению, заметно снижаются оба показателя механических свойств -  $\sigma$  и  $\epsilon$ , то есть, как прочность, так и эластичность пленок. Исходя из сопоставления приведенных экспериментальных данных, можно констатировать, что скорость снижения  $\epsilon$  ( $W_\epsilon$ ) у ТУП-I и ТУП-II соизмерима, тогда как скорость снижения прочности ( $W_\sigma$ ) у ТУП-I ~ в 2 раза меньше, чем у ТУП-II. Следовательно, прочность ТУП-I после атмосферного старения остается заметно выше, чем у ТУП-II. Кроме того, можно отметить, что в случае ТУП-II скорости снижения обоих названных показателей отличаются не существенно, тогда как в случае ТУП-I скорость снижения  $\epsilon$  почти в 2 раза больше, нежели  $\sigma$ .

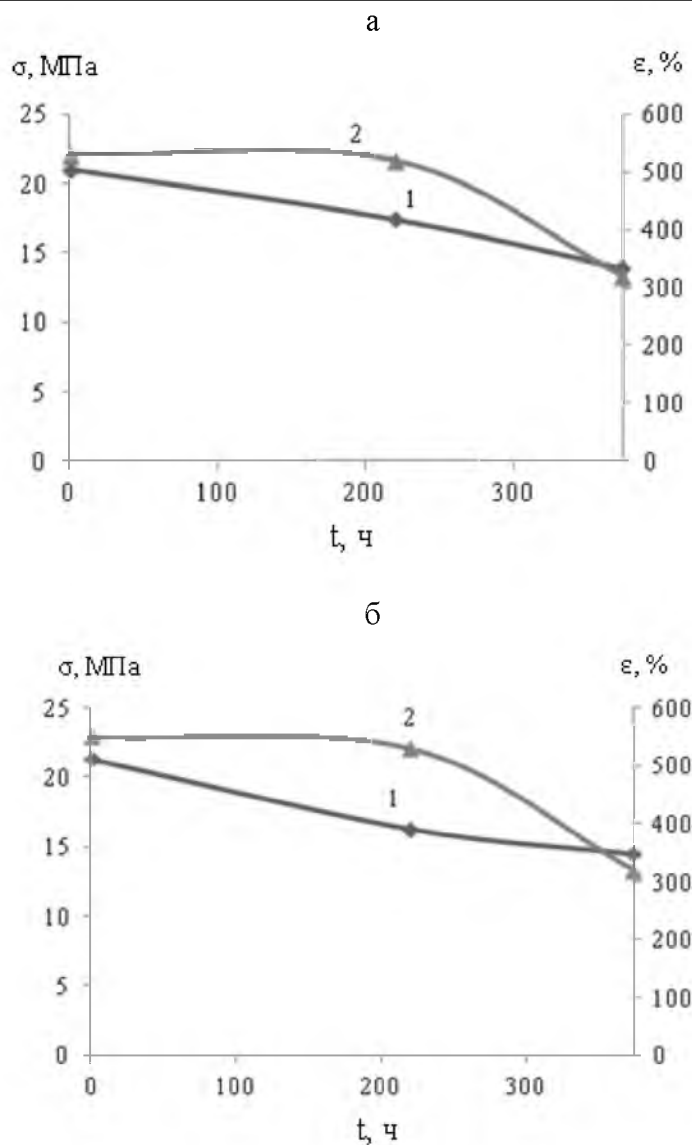
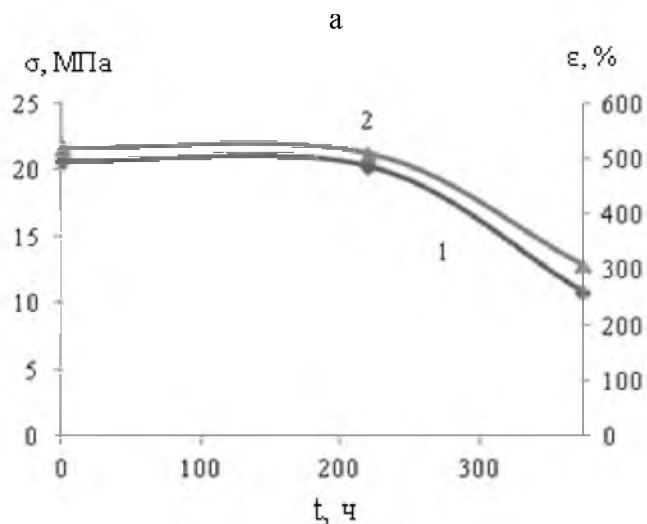
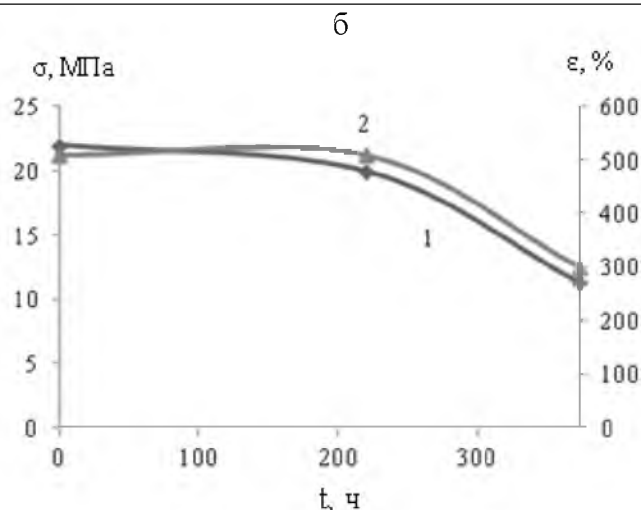


Рис. 3. Зависимость разрушающего напряжения (1) и относительного удлинения (2) образцов ТУП-I, измеренных в продольном (а) и поперечном направлении (б), от времени выдержки в везерометре





**Рис. 4. Зависимость разрушающего напряжения (1) и относительного удлинения (2) образцов ТУП-II, измеренных в продольном (а) и поперечном направлении (б), от времени выдержки в везерометре**

#### Выводы:

- впервые изучены закономерности атмосферного старения трехслойных термоусадочных пленок на основе ПЭ высокого давления ТУП-I и ТУП-II;
- получены кинетические кривые атмосферного старения ТУП-I и ТУП-II в виде зависимостей оптической плотности, разрушающего напряжения и относительного удлинения пленок от времени их выдержки в аппарате искусственной погоды;
- установлено, что более существенное изменение в процессе атмосферного старения претерпевают показатели механических свойств обеих пленок, причем скорость снижения прочности ТУП-I заметно меньше, чем ТУП-II.

#### Литература

1. Технология получения полимерных пленок специального назначения и методы исследования их свойств: учебное пособие / сост. А.Н. Садова, Л.А. Бударина, В.Н. Серова, А.Е. Заикин, Г.Р. – Казань: Изд-во Казан. нац. исслед. технол. ун-та, 2014. – 182 с.
2. 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.
3. Серова, В.Н. Эксплуатационные свойства моно- и многослойных полимерных упаковочных пленок / В.Н. Серова, Д.В. Сугоняко, М.Л. Верижников, А.А. Тюфтин // Пластические массы. – 2014. – № 5–6. – С. 54–56.
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. – № 3. – С. 174–177.
5. 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.
6. Гарипов, Р.М. Оптические свойства высокобарьерной термоусадочной полимерной пленки, запечатанной способом флексографии / Р.М. Гарипов, В.Н.Серова, А.А. Ефремова, Ж.Ю. Геркина // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2015. – № 11. – С. 5–7.
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. – № 14. – С. 29–32.

8. Рэнби, Б. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров / Б. Рэнби, Я. Рабек. – М.: Мир, 1978. – 676 с.

9. Справочник по пластическим массам. В двух томах. Т.1. Под ред. В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина. – М.: Химия, 1975. – 448 с.

**ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ**

**Таблица. Изменение показателей ТУП-I и ТУП-II после испытания на атмосферное старение (t = 375 ч)\***

| Пленка   | $\Delta\delta$ , % | $\Delta D$ , % | $\Delta\sigma^{**}$ , % | $\Delta\varepsilon^{**}$ , % |
|----------|--------------------|----------------|-------------------------|------------------------------|
| ППЭТУ-I  | -5,4               | -7,7           | -33,8                   | -39,6                        |
| ППЭТУ-II | -6,3               | +3,3           | -47,8                   | -42,3                        |

\*Знаками + и – отмечено соответственно увеличение и уменьшение показателей

\*\*Найдено из данных измерения в продольном направлении