

УДК 678.029.46

**В. А. Седых**, кандидат технических наук, доцент (ВГУИТ);  
**В. Н. Щербаков**, кандидат технических наук, доцент (ВГУИТ);  
**Г. В. Проскурин**, магистрант (ВГУИТ);  
**Е. П. Усс**, ассистент (БГТУ)

### СВОЙСТВА ТЕРМОУСАДОЧНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПВХ

Установлена зависимость термической усадки пленок ПВХ от температуры. Разработана методика определения скорости усадки пленок ПВХ в широком интервале температур. Показано влияние содержания пластификатора и термообработки на физико-механические показатели пленок ПВХ. Установлено влияние продолжительности смешения компонентов смеси на физико-механические показатели пленок ПВХ. Получены линейные уравнения регрессии кинетики роста температуры по ходу смешения ингредиентов в высокооборотном смесителе и последующей кинетики охлаждения смеси при перемешивании.

Dependence of thermal treatment of tapes of PVC is set on a temperature. The technique of definition of PVC tapes treatment speed in a wide interval of temperatures is developed. Influence of maintenance of plasticizer and heat treatment is shown on the physicochemical parameters of tapes of PVC. Influence of duration of mixing of components of mixture is set on physicochemical parameters of tapes of PVC. The linear equations of regress kinetic growth of temperature on a course of mixture of components in high-speed amalgamator and by the subsequent kinetics of coolings of a mix are received at hashing.

**Введение.** 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.

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

**Основная часть.** 1. *Изучение термоусадочных свойств пленки.* 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 бума-

ги, определяли размеры и рассчитывали усадку. По кинетике термической усадки пленок ПВХ в интервале температур 60–100°C в горячей воде и пленки ПЭ в интервале температур 130–145°C в полиорганосилоксане установлены зависимости 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: граница между I и II зоной термической усадки – это продолжительность, обеспечивающая 90%-ную усадку пленки от максимального значения. Отсюда термоусадка описывалась двумя линейными уравнениями:

$$y_1 = c_1 \cdot x - I \text{ зона}, y_2 = c_2 \cdot x + d_2 - II \text{ зона}.$$

Оценку скорости усадки пленок в I и II зоне при различных температурах приводили по коэффициентам  $c_1$  и  $c_2$  (табл. 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 максимальная скорость быстрой термоусадки (табл. 1) зависела от суммарного содержания пластификаторов в рецептурах. Так, например, для рецептуры ГУ-В, ДП-1 максимальная скорость быстрой термоусадки начиналась с 80°C. 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.

Таблица 1

**Влияние температуры, рецептуры, направления вытяжки рукава  
на скорость быстрой усадки ( $c_1$ ) пленок ПВХ в I зоне**

Шифр рецептуры	Температура усадки						Направление вытяжки рукава
	60°C	65°C	70°C	75°C	80°C	100°C	
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	∞	

Таблица 2

**Влияние температуры, рецептуры, направления вытяжки рукава  
на скорость медленной усадки ( $c_2$ ) пленок ПВХ в II зоне**

Шифр рецептуры	Температура усадки												Направление вытяжки рукава
	60°C		65°C		70°C		75°C		80°C		100°C		
	$c_2$	$d_2$	$c_2$	$d_2$	$c_2$	$d_2$	$c_2$	$d_2$	$c_2$	$d_2$	$c_2$	$d_2$	
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 табл. 3, получена расчетная продолжительность ( $x_{гр}$ ) быстрой термоусадки пленок ПВХ вида

$$x_{гр} = d_2 / (c - c_2).$$

Показано, что для всех рецептов максимальная скорость термоусадки (минимальная продолжительность быстрой термоусадки) наблюдалась при 75–80°C. Установлено, что проявление заметной (минимальной границы проявления) термоусадки пленок выявлено начиная с 60°C.

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

ва составила 21 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 температурах также осуществляли по коэффициентам  $c_1$  и  $c_2$  (табл. 4).

Согласно данным, приведенным в табл. 5, установлена расчетная продолжительность завершения быстрой термоусадки для пленки ПЭ. Показано, что мгновенная термоусадка (минимальная продолжительность термоусадки) начиналась с 140°C. Установлено, что температурная граница проявления заметной термоусадки пленки выявлена начиная с 130°C.

Таблица 3

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

Шифр рецептуры	Температура усадки						Максимальная усадка, %	Направление вытяжки рукава
	60°C	65°C	70°C	75°C	80°C	100°C		
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	

\* Грубые измерения.

Таблица 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

Таблица 5

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

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

\* Грубые измерения.

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

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

Термическая усадка пленок (180°C, 30 с) привела к потере  $E_p$  для всех рецептур. Это

объяснялось улетучиванием части пластификатора, косвенно характеризующееся ацетоновым экстрактом образцов пленок (табл. 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.

Установлены различия (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°C, рецептура ДПК-120 – до 120°C). Для рецептуры ДПК-90 обнаружена большая потеря пластификаторов при экструзии по сравнению с ДПК-120. Ацетоновый экстракт ДПК-120 и ДПК-90 составил соответственно 21,6 и 14,4 мас. % (табл. 7).

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%.

3. *Изучение режима смешения ингредиентов ПВХ пленок.* 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°C) загружались сыпучие ингредиенты (ПВХ С7056М, термостабилизаторы и пр.), включалась мешалка с числом оборотов 640 об./мин. По достижении температуры 40–50°C загружались жидкие ингредиенты (пластификаторы, эпоксидированное соевое масло и пр.). Смешение продолжалось в первом случае до температуры 90°C (рецептура ДПК-90), а во втором – до 120°C (рецептура ДПК-120). Затем горячую смесь выгружали в охлаждаемую камеру с мешалкой. Далее охлажденную смесь просеивали через вибросито и подвергали вылежке 12–48 ч. В завершение экструзионно-выдувным методом получали пленки в виде рукавов, которые пропускali через ванну с горячей водой (83°C) и подвергали двухосной вытяжке.

Температура по зонам экструдера составляла: 1 – 165–166°C; 2 – 165–193°C; 3 – 201°C. Температура головки выдерживалась 201°C. Число оборотов главного привода 32 об./мин при нагрузке по току 10,6–10,7 А.

Таблица 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

Таблица 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°C, 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

**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 роста температуры по ходу смешения ингредиентов описывалась линейными уравнениями вида

$$y = a_{11} \cdot x + b_{11} \text{ и } y = a_{12} \cdot x + b_{12}.$$

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

Кинетика охлаждения смеси также описывалась линейным уравнением (табл. 8):

$$y = a_{21} \cdot x + b_{21} \text{ и } y = a_{22} \cdot x + b_{22}.$$

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

При режиме смешения до температуры 90°C его продолжительность составила 300 с и время охлаждения до конечной температуры 45°C – 340 с, а при режиме смешения до температуры 120°C – 510 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°C.

**Заключение.** При изучении термоусадочных свойств пленок ПВХ разработана методика определения скорости усадки пленок в широком интервале температур. При анализе кинетики термоусадки выявлены 2 зоны: 1-я – быстрой усадки; 2-я – медленной усадки. Кинетика 1-й и 2-й зон усадки описывались линейной зависимо-

стью 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°C и для ПЭ – 140°C. Установлена минимальная граница проявления термоусадки (для всех рецептур ПВХ она составила 60°C, а для ПЭ – 130°C).

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. Установлены различия (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. Обнаружено, что продолжительность цикла смешения ингредиентов до температуры 90°C с последующим охлаждением на 60% короче, чем для смешения до температуры 120°C с последующим охлаждением.

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

*Поступила 20.03.2012*