

В настоящее время упаковка должна отвечать большому перечню весьма жестких требований [1, 2]. Одна из первостепенных функций упаковки - защитная. Она предъявляет к упаковке требования по обеспечению необходимых показателей теплостойкости, морозостойкости, герметичности, коррозионной и химической стойкости, защиты от пыли, сохранения массы, стабильности формы, долговечности, ударной прочности, прочности при сжатии и разрыве, способности к амортизации ударов. При этом упаковка должна быть безопасной, экономичной, технологичной, экологичной, эстетичной, информативной и т.д. Многим из этих требований отвечает полимерная пленочная упаковка. Она сравнительно дешевая и легкая. Защитная функция упаковки включает в себя не только защиту от механических воздействий, но и защиту от химического и биологического воздействия окружающей среды. Сюда входит защита от окисления кислородом воздуха, воздействия углекислого газа, влаги, защита от проникновения микроорганизмов. Такая защита крайне актуальна для быстро портящихся веществ, таких как продукты питания, различные медицинские препараты [1, 2]. Прекращение или ограничение проникновения через пленку кислорода и влаги значительно тормозит биохимические процессы внутри упаковки. Это позволяет многократно повысить длительность хранения продуктов питания и медицинских препаратов, максимально сохранить их первоначальные качества, уменьшить или исключить введение различных консервантов [1, 3, 4]. Пленочную упаковку с защитой от химического и биологического воздействия принято называть барьерной пленкой [1-4]. В настоящее время все больше говорят о создании «вечной упаковки» на базе разработки многослойных барьерных пленок [5, 6]. Наиболее высокими барьерными свойствами обладают пленки, включающие в свой состав слой из металла, чаще всего алюминия [1, 2]. Такие пленки получают ламинированием расплава полимера на металлическую фольгу, или вакуумным напылением металла на полимерную пленку. Однако у таких пленок есть существенный недостаток. Наличие металлического слоя в пленке существенно уменьшает ее эластичность, способность к вытяжке и способность к термической усадке. В то же время способность упаковочной пленки к термической усадке является весьма полезным свойством. Термоусаживающаяся пленка обеспечивает высокую степень механизации упаковочного процесса, что многократно увеличивает скорость процесса упаковки и уменьшает ручной труд [1, 4]. Термоусадочная пленка позволяет плотно сжать упаковываемые компоненты, прижать их к поддону или основанию без применения дополнительных крепежных приспособлений (жгутов, зажимов, креплений), полностью или частично удалить воздух, наличие которого часто недопустимо в продукте, обеспечить компактность упаковки [1, 4]. В настоящее время упаковка многих продуктов стала немыслима без термоусаживающейся полимерной пленки. Обеспечивать значительную термическую усадку могут только

полимерные пленочные материалы, что обусловлено длинноцепной природой полимеров. Однако, полимерные материалы, имеющие высокие барьерные свойства по отношению к кислороду, такие как, поливинилиденхлорид, поливиниловый спирт, имеют высокую проницаемость по влаге, неудовлетворительные технологические и некоторые эксплуатационные свойства. В то же время, хорошими технологическими и эксплуатационными свойствами и низкой проницаемостью к влаге обладают полиолефины, такие как полиэтилен, полипропилен и различные сополимеры на их основе [7, 8]. Поэтому не удастся создать термоусаживающиеся пленки с высокими барьерными свойствами на основе какого-либо одного полимера. В наибольшей степени большому числу вышеперечисленных барьерных свойств отвечают многослойные пленки [3, 9]. Ведь практически неисчерпаемы возможности сочетаний самых различных по своим характеристикам отдельных слоев таких пленок. При этом свойства упаковки можно серьезно изменить, варьируя общую толщину материала, толщину отдельных слоев и изменяя их порядок в структуре комбинированного материала [3]. Как уже отмечалось, значительной термической усадкой обладают только полимерные пленочные материалы. Это обусловлено макромолекулярной длинноцепной природой полимеров. Рассмотрим молекулярный механизм усадки полимеров. Наиболее энергетически выгодным конформационным состоянием макромолекулы является клубок [10]. Под действием внешних сил, например, при течении или вытягивании полимерного тела, участки макромолекул в некоторой степени выпрямляются и ориентируются вдоль направления действия внешней силы. Выпрямленное состояние макромолекулы является напряженным, и она стремится под действием внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий вернуться в энергетически наиболее выгодное свернутое состояние. В результате возникают силы, направленные против внешнего механического воздействия. Чем значительнее вытянута макромолекула, тем больше величина силы сворачивания макромолекулы [10]. В стеклообразном или кристаллическом состоянии сил, стремящихся вернуть макромолекулу в свернутое состояние, не достаточно, чтобы преодолеть межмолекулярное взаимодействие, поэтому макромолекулы остаются в вытянутом ориентированном состоянии. В высокоэластическом или расплавленном состоянии сил, стремящихся вернуть макромолекулу в свернутое состояние, достаточно для преодоления межмолекулярного взаимодействия. Если полимерную пленку растянуть в кристаллическом или стеклообразном состоянии, а потом нагреть до температуры плавления или стеклования, то пленка в определенной степени вернется к размерам, которые она имела до растяжения. В результате наблюдается так называемая термическая усадка ориентированной пленки. Чем больше степень ориентации и вытяжки макромолекулы, тем больше величина термической усадки пленки и больше создаваемая пленкой сила сжатия. Для

удобства упаковки в подавляющем большинстве случаев необходимо, чтобы пленка давала усадку ни в одном, а в двух направлениях [1-4]. При такой усадке пленка в процессе упаковки сжимает продукт со всех сторон, независимо от относительного расположения осей вытяжки пленки и упаковываемого продукта. Поэтому упаковочные пленочные материалы выпускаются, как правило, с двухосно ориентированной макромолекулярной структурой. Для получения эффекта двухосной усадки пленку при производстве растягивают в двух перпендикулярных направлениях, или одновременно во многих направлениях вдоль одной плоскости. Вытяжка пленки и ориентация макромолекул в материале важны не только для получения термоусаживающейся пленки. Хорошо известно [10, 12], что ориентация макромолекул является великолепным способом модификации многих свойств полимеров. Указанная ориентация повышает механические свойства полимеров, увеличивает прочность и модуль упругости, ориентированная пленка становится более прозрачной, снижается ее проницаемость для газов и жидкостей [12, 13]. При одноосной ориентации механические свойства повышаются только в одном направлении, а в перпендикулярном к ориентации направлении они снижаются, при двухосной ориентации механические свойства растут в обоих направлениях. Чем больше степень ориентации макромолекул, тем значительно больше прирост вышеперечисленных свойств [10, 11]. Технологически ориентация макромолекул осуществляется путем растяжения полимерного тела на определенную величину с фиксацией полученного состояния. Есть два существенно различающихся способа получения двухосно-ориентированной полимерной пленки. Первый способ это плоскощелевая экструзия с последующей продольной и поперечной вытяжкой пленки на ширильной раме – рамочная технология (Tenter Frame процесс). Вторым методом это экструзия рукава с последующим его раздувом [14-20]. Существуют модификации каждого из способов. При растяжении на ширильной раме продольное и поперечное растяжение пленки может происходить либо поочередно, либо одновременно [15, 18, 19]. По рукавному способу, раздув рукава может происходить либо сразу после выдавливания расплава, либо с предварительным охлаждением и повторным подогревом рукава. Процесс с охлаждением и подогревом рукава принято называть методом двойного раздува (double bubble) [12-15, 17]. Оба метода, как на ширильной раме, так и раздуве рукава непрерывные и начинаются со стадии экструзии. Технология производства двухосно-ориентированной пленки на ширильной раме начинается со стадии экструзии расплава полимера через плоскощелевую фильеру (рис. 1). Выдавленный из фильеры расплав полимера в виде ленты попадает на холодную зеркальную поверхность стального вращающегося барабана. За счет соприкосновения с холодной стальной поверхностью расплав полимера охлаждается и затвердевает. В результате получается гладкая твердая лента. Затем эта лента нагревается до определенной температуры и

подвергается растяжению. Существуют поочередный и одновременный способ осуществления продольного и поперечного растяжения плоскощелевой пленки. При поочередной технологии (рис. 1) сначала осуществляют продольную вытяжку пленки (вдоль направления ее движения) в пять – семь раз, а затем поперечную в восемь десять раз. Продольная вытяжка происходит за счет разности скоростей вращения подающих и тянущих валков. Получается одноосно-ориентированная пленка. Затем эту пленку снова подогревают до определенной температуры и растягивают в направлении поперечном направлению движения. Растяжение производится при помощи специальных захватов, часто называемых клуппами, и ширильной рамы. Клуппы закреплены на бесконечной закольцованной цепи, и движутся по расширяющейся раме. В результате при продольном движении пленки происходит ее растяжение в поперечном направлении. Получается двухосно-ориентированная пленка. Затем пленку охлаждают и сматывают в рулон. Рис. 1 - Схема линии получения двухосно-ориентированной полимерной пленки методом плоскощелевой экструзии и ширильной рамы с поочередной вытяжкой. При одновременном способе растяжения пленки клуппы движутся по расширяющейся раме с увеличивающейся скоростью. В результате получается двухосно-ориентированная пленка. При одновременном способе ориентации кратность вытяжки, как в продольном, так и в поперечном направлениях, может регулироваться от 4 до 9 раз в зависимости от конструкции оборудования. Получение пленки по методу экструзии рукава с раздувом происходит следующим образом (рис. 2). На первой стадии экструдер непрерывно продавливает расплав полимера через узкую кольцевую фильеру формирующей головки, в результате получается рукав. После выхода из фильеры рукав раздувается в два – пять раз при помощи подаваемого внутрь воздуха. Воздух внутрь рукава подается через дорн формирующей головки. В результате раздува рукава получается воздушный пузырь, который по мере продвижения вверх охлаждается потоком воздуха из кольцевого канала вокруг рукава. При дальнейшем движении вверх рукав под действием направляющих складывается в двухслойное полотно и попадает в зазор между тянущими валками. Валки плотно сжаты, и не выпускают воздух из пузыря. Рис. 2 - Схема получения пленки экструзией рукава с раздувом: 1 - бункер; 2 - экструдер; 3 - кольцевая угловая головка; 4 - полое кольцо для воздушного охлаждения рукава пленки; 5 - пузырь из полимерной пленки; 6 - складывающие щеки; 7 - прижимные тянущие валки; 8 пленка; 9 - ножи для обрезки кромок; 10 - намоточное устройство; 11 - кромки, отрезанные от пленки; 12 - патрубок подачи сжатого воздуха для раздува рукава. Скорость вращения тянущих валков в 2 – 5 раза превышает скорость движения пленки при выходе из фильеры. Эта разность скоростей определяет степень продольной вытяжки пленки и вызывает соответствующую ориентацию макромолекул. Раздув рукава обеспечивает

растяжение пленки в поперечном направлении и соответствующую ориентацию макромолекул. В результате получается двухосно-ориентированная пленка. Вытяжка пленки в разных направлениях происходит одновременно. Каждый из двух описанных методов получения двухосно-ориентированной пленки имеет свои преимущества и недостатки. Из достоинств метода ориентации на ширильной раме можно отметить следующие [12, 17]. Высокая скорость процесса движения пленки, а отсюда высокая производительность установки. Линии с поочередной ориентацией имеют производительность до 10 тыс. тонн в год. В то время как линия экструзии рукава с раздувом имеет производительность 2 – 2,5 тыс. тонн в год, в зависимости от вида полимера и параметров пленки. Однако цена одной рамной линии заметно выше, чем рукавной линии. Линия по производству пленки на ширильной раме с производительностью меньше 4 тыс. тонн в год экономически нецелесообразна, получается слишком большой срок окупаемости капитальных вложений [12, 17]. Производительность линий с одновременной ориентацией пленки на ширильной раме заметно ниже, чем линий с поочередной ориентацией. В последнее время появились высокоскоростные линии и для метода одновременной ориентацией пленки, но они весьма дороги [12]. Методы вытяжки пленки на ширильной раме дают более точную и стабильную толщину пленки, содержащую меньше дефектов в виде включений и полос, чем метод раздува рукава. На ширильной раме благодаря высокой скорости вытяжки получается более высокомолекулярная, блестящая и прозрачная пленка, чем рукавная пленка [12-15]. Несмотря на недостатки относительно рамного, рукавный метод имеет и достоинства. Получаемая рукавным методом пленка имеет меньшую анизотропию свойств, чем на раме. Рукавный метод технологически более гибкий, и позволяет легче менять технологические параметры процесса и получать широкую гамму пленок с различными свойствами и степенью ориентации. Рамная технология трудно перестраиваемая и существенно ограничена по гамме получаемых пленок. Существенным достоинством рукавного метода является заметно меньшая цена оборудования и меньшая занимаемая площадь [12-15, 18-19]. Еще большие достоинства рукавный метод имеет при получении многослойных пленок, в частности, барьерных и термосвариваемых пленок. Барьерные пленки для уменьшения проницаемости газов имеют в своем составе слои из поливинилиденхлорида, поливинилового спирта. Такие многослойные пленки, полученные на линии с поочередной вытяжкой, имеют неудовлетворительные оптические свойства. Считают, что это связано с процессом рекристаллизации и фибрилляции барьерных полимеров при поочередной ориентации макромолекул [20]. Получение термосвариваемых пленок на ширильной раме сопряжено с опасностью прилипания сварного термолипкого слоя к поверхности валков, особенно для пленок с низкой температурой сварки [17]. В связи с имеющимися достоинствами и недостатками каждый метод получения пленки постоянно

совершенствуется. Проанализируем причины большой разнотолщинности и низких механических свойств рукавной пленки. Разнотолщинность пленки, полученной рукавным методом, обусловлена нестабильностью процесса растяжения расплава полимера. Даже небольшая разница в температуре и разнотолщинности выдавленного расплава, приводит к его неравномерной вытяжке [19]. Понятно, что менее тонкий или перегретый участок пленки легче растягивается под действием внешних сил. Уменьшение толщины этого участка при вытяжке приводит к еще более легкой его вытяжке, по сравнению с окружающими участками. В результате возникает неравномерность толщины. Следовательно, для получения стабильной и неизменной толщины пленки необходимо растягивать равнотолщинную, равномерно прогретую заготовку с гладкой поверхностью, аналогично тому, как это делается на ширильной раме. Иные причины вызывают относительно низкие механические свойства рукавной пленки. Они связаны с малой степенью ориентации макромолекул, и обусловлены высокой температурой пленки при вытяжке и сравнительно невысокой скоростью вытяжки. Известно, что вытяжка и ориентация макромолекул повышает прозрачность, прочностные свойства, модуль упругости полимеров, снижает их проницаемость в отношении жидкостей и газов [17-20]. Чем сильнее вытянуты и ориентированы макромолекулы, тем значительнее изменение указанных свойств. Степень ориентации макромолекул при вытягивании полимера зависит от ряда параметров. При одинаковой кратности вытягивания степени ориентации тем больше, чем выше скорости вытяжки и ниже температура полимера [18, 19]. Дело в том, что при вытягивании расплава полимера идет два противоположных процесса, разворачивание и ориентация макромолекул под действием внешних механических сил, и обратный процесс, сворачивание и дезориентация макромолекул под действием внутримолекулярного взаимодействия [10, 11]. В итоге степень ориентации и развернутости макромолекулярных цепей определяется соотношением скоростей этих процессов. Чем выше температура полимера, тем меньше требуется внешняя сила для вытягивания полимера, но тем свободнее и быстрее идет процесс сворачивания макромолекул. Поэтому с повышением температуры полимера степень ориентации макромолекул уменьшается при прочих равных условиях. Но сильное влияние температуры на степень ориентации макромолекул наблюдается только при переходе от стеклообразного или кристаллического состояния к высокоэластическому или расплаву [18, 19]. Из этого следует, что для достижения высокой степени ориентации макромолекул необходимо вести процесс его вытягивания при температуре ниже температур стеклования или плавления и с большой скоростью. Из описанного выше анализа причин разнотолщинности и пониженной прочности рукавной пленки следует, что для их устранения необходимо растягивать равнотолщинную заготовку с гладкой поверхностью, имеющую равномерную и сравнительно невысокую

температуру. Однако, чем ниже температура полимера, тем большее усилие необходимо для его растяжения и тем больше вероятность порыва пленки при этом. Экспериментально установлено, что оптимальная для достижения высокой степени ориентация температура вытяжки лежит несколько ниже температуры плавления или стеклования полимера, когда усилия вытяжки небольшие, а скорости релаксационных процессов дезориентации макромолекул невелики [18, 19]. Однако, вышеперечисленные требования ведения технологического процесса несовместимы с основным принципом получения пленки методом раздува рукава – растягивание расплава полимера сразу после его выдавливания из фильеры. Для реализации в рукавном процессе вышеперечисленных требований были введены дополнительные стадии [21-22] – охлаждения и калибрования выдавленного из фильеры расплава с повторным нагревом и раздувом. Такой процесс получил название двойной раздув, или double bubble. Рис. 3 - Схема получения пленки по методу двойного раздува

По технологии двойного раздува (рис. 3) выдавленный из кольцевой фильеры расплав полимера подвергают быстрому охлаждению и калиброванию для получения ровной трубки с гладкой поверхностью. Благодаря калибратору удастся получить весьма точные размеры трубки, а благодаря быстрому охлаждению добиваются мелкокристаллической структуры полимера и даже пониженной степени кристалличности, что очень важно для повышения прозрачности пленки. Вышедшая из калибратора трубка непрерывно подается в печь, нагревается до температуры вытяжки, а затем подвергается быстрому раздуву воздухом и вытягиванию в продольном направлении за счет разности скоростей подающих и тянущих валков. Полученная по технологии двойного раздува пленка имеет меньшую разнотолщинность, шероховатость поверхности и меньшее число включений, чем при раздуве непосредственно расплава. Технология двойного раздува позволяет получить значительно более высокие прочностные свойства, модуль упругости, повышенную прозрачность и блеск поверхности, повышенную величину термической усадки, пониженную паропроницаемость и газопроницаемость по сравнению с пленкой полученной раздувом расплавленного рукава [20-22]. Улучшение перечисленных свойств обусловлено большей степенью ориентации макромолекул, что стало возможным благодаря понижению температуры полимера при раздуве и увеличению скорости вытяжки. Огромное значение для получения гладкой и равнотолщинной пленки имеет качество трубчатой заготовки, которое должна обеспечивать конструкция калибратора и устройства охлаждения трубки. Дальнейшим способом улучшения ряда свойств многослойных барьерных пленок, и особенно повышения степени термической усадки и напряжения усадки, является сшивка пленки перед раздувом. Сшивку пленок производят, как правило, облучением при помощи электронно-лучевых пушек. Поперечные сшивки создают еще большее сопротивление растягиванию, чем физические

внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия в полимере. Поэтому в сшитой и растянутой полимерной пленке сохраняются еще более высокие внутренние напряжения, чем в не сшитой. Это вызывает высокие усилия сжатия пленки при ее нагревании. Метод получения двухосно-ориентированных пленок на ширильной раме так же постоянно совершенствуется. Как уже отмечалось, недостатком метода поочередной ориентации является значительная анизотропия механических свойств, а для многослойных пленок с барьерным слоем часто наблюдаются низкие оптические свойства [20]. Анизотропия возникает вследствие невозможности в широких пределах регулировать степень этой ориентации [20]. Продольная вытяжка может меняться от пяти до семикратной, а поперечная – от восьми до десятикратной. Это ограничение продиктовано стремлением получить пленку с оптимальными механическими характеристиками при высокой стабильности процесса. Уменьшение указанных значений степени вытяжки вызывает снижение механических, оптических и других свойств, а увеличение степени вытяжки более 10 приводит к большой вероятности разрыва пленки. Оптическую мутность многослойных пленок с барьерным слоем, полученных поочередной ориентацией на ширильной раме, связывают со сложностью процесса растяжения и ориентации полимеров, используемых для барьерных слоев, таких как сополимер этилена с виниловым спиртом, сополимер винилацетата с винилиденхлоридом. При большой степени вытяжки эти полимеры рвутся, а при последующей переориентации под углом 90° к первоначальной вытяжке происходит фибрилляция полимера с образованием отслоений от других слоев пленки. Очевидно, что для устранения этих недостатков требуется одновременная вытяжка пленки по двум перпендикулярным осям. Такие машины были созданы и достаточно давно [23, 24]. Однако из-за конструктивных сложностей производительность такой линии оказалась существенно ниже по сравнению с поочередной ориентацией. При высокой скорости наблюдался разрыв полотна. Из-за низкой скорости растяжения снизилась степень ориентации макромолекул со всеми вытекающими из этого последствиями. Низкая скорость лишила линию основного преимущества рамной технологии - высокой производительности. В итоге такие линии не нашли широкого применения [20]. Дальнейшим шагом по пути усовершенствования рамной технологии явилось создание линий одновременной вытяжки пленки при больших скоростях [12, 20, 25]. Для того чтобы пленка не рвалась при очень высокой скоростной одновременно осуществляемой продольной и поперечной вытяжки, необходимо строго линейное нарастание скорости движения клуппов (зажимов) в продольном направлении. Этого можно достичь, если управлять каждым клуппом отдельно [25]. Для реализации такого подхода были созданы машины, в которых каждый зажим имел свой собственный электропривод, а управление приводами всех зажимов осуществлял компьютер [20]. Это заметно усложняет конструкцию

растягивающего устройства и удорожает линию, но позволяет добиться сочетания высокой производительности линии с очень высокими механическими, оптическими и барьерными свойствами пленок (табл. 1). Технология такой рамной двухосной вытяжки является более гибкой, чем линии с поочередной вытяжкой на раме. Одновременная технология позволяет в широких пределах регулировать степень вытяжки, от 4 до 9 раз в каждом направлении [20], и получать более широкий спектр полимерных пленок, чем на раме с поочередной вытяжкой. Таким образом, качественные многослойные барьерные двухосно-ориентированные пленки получаются при одновременной двухосной вытяжке. Иногда такую вытяжку называют многоосной в плоскости. Благодаря такой вытяжке исключается фибрилляция барьерного слоя. Таблица 1 – Сравнение механических свойств многослойных пленок, полученных по методу поочередной и одновременной вытяжки (пленка на основе полипропилена, сополимера этилена с виниловым спиртом и адгезионных слоев) [20]

	Поочередная вытяжка	Одновременная вытяжка	Степень вытяжки
(продольная/поперечная)	5´9	8´8	10´5
Прочность при растя-жении, МПа	Вдоль 140	258	310
Вдоль Попе-рек	290	252	208
Относительное удлинение при разрыве, %	Вдоль 200	78	52
Вдоль Попе-рек	55	82	110
Модуль упругости при растя-жении, МПа	Вдоль 2000	3060	4070
Вдоль Попе-рек	3500	3130	2680

Рамная технология из-за высокой производительности установки и высокой цены линии больше подходит для крупнотоннажного производства при небольшом ассортименте продукции. Рукавная технология предпочтительнее при широком ассортименте продукции.