

А. А. Ефремова, Р. М. Гарипов, В. В. Носов,
А. Ф. Пешкин

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ТЕРМОСВАРКИ И СОСТАВА АДГЕЗИОННЫХ КЛЕЯЩИХ СЛОЕВ НА ПРОЧНОСТЬ СВАРНОГО ШВА ДЛЯ ТРЕХСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Ключевые слова: полимерные термоусадочные многослойные пленки, полиэтилентерефталат, полиэтилен, термоконтактная сварка.

Изучено влияние технологических параметров термоконтактной сварки трехслойных пленок на основе полиэтилентерефталата и полиэтилена с адгезионными слоями из модифицированных сополимеров этилена с винилацетатом на прочностные характеристики сварного шва. Определены оптимальные режимы сварки. Установлена зависимость прочности T-образного сварного соединения от толщины адгезионного слоя при дублировании полярного и неполярного полимеров.

Keywords: polymeric laminate films, polyethylene terephthalate, polyethylene, heat contact welding.

The effect of process parameters of heat contact welding of three-layer films based on polyethylene terephthalate and polyethylene with adhesive layers of modified ethylene-vinyl acetate copolymers on the strength properties of the weld is studied. The optimum welding conditions are determined. The dependence of the strength of the T-shaped weld on the thickness of the adhesive layer when duplicating the polar and non-polar polymers is established.

Для упаковки пищевых продуктов широкое распространение за последнее время получили гибкие полимерные упаковочные материалы, содержащие в своей структуре большое количество слоев из неполярных полимеров используемых для крайнего защитного и термосвариваемого слоев и полярных полимеров, предназначенных для внутренних барьерных слоев.

При создании многослойных полимерных материалов основная трудность заключается в обеспечении хороших адгезионных свойств между полимерными слоями. Материалы с резким отличием в химическом строении, сильно различающиеся полярностью, плохо совмещаются друг с другом, и требуют проверки на устойчивость. Это особенно необходимо, когда компоненты соприкасаются только по поверхности раздела фаз. Поэтому особенно важна проверка устойчивости и термостабильности адгезионных и сварных швов многослойных пленочных материалов.

Многослойные термоусадочные барьерные пленочные полимерные материалы производятся на основе различных полимеров (полипропилена, полиэтилена, полиамида, полиэтилентерефталата, поливинилиденхлорида, сополимеров этилена с виниловым спиртом и пр.) путем соэкструзии или ламинирования [1-3]. Такие материалы имеют преимущества перед широко распространенными в качестве упаковки однослойными пленочными материалами, благодаря:

- увеличению срока хранения упакованной продукции;
- высоким механическим свойствам;
- возможности реализации межслойной печати;
- улучшению внешнего вида упаковки [4].

Целью данной работы являлось изучение влияния технологических параметров термосварки

(температура T , давление P , время сварки t) на прочность T-образного сварного шва пленок с модифицированным клеящим слоем. При получении многослойных термоусадочных барьерных пленочных полимерных материалов методом соэкструзии для обеспечения хорошего адгезионного соединения слоев на основе полярных и неполярных полимеров в качестве промежуточных слоев используют сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВА) с разным содержанием винилацетатных звеньев. Однако в связи с ростом требований к таким материалам все большее применение находят модифицированные сополимеры этилена с винилацетатом [5, 6]. Для модификации СЭВА в работе были использованы различные кремнийорганические соединения: (3-глицидоксипропил) триметоксисилан (ГС), малеиновый ангидрид (МА), аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9), [3-(2-аминоэтиламин) пропил] триметоксисилан (ДАС). Рецептура разработанных составов для адгезионного слоя представлены в таблице 1.

В работе исследованы трехслойные пленки, в которых в качестве барьерного слоя использовали пленку полиэтилентерефталата (ПЭТФ), толщиной 12 мкм, а в качестве термосвариваемого слоя – пленку из полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), толщиной 100 мкм. В качестве адгезионного клеящего слоя применяли различные составы на основе модифицированного СЭВА.

В работе были изучены следующие трехслойные пленки: ПЭТФ/СЭВА1/ПЭНП, ПЭТФ/СЭВА2/ПЭНП, ПЭТФ/СЭВА3/ПЭНП, ПЭТФ/СЭВА4/ПЭНП.

Для изготовления трехслойной пленки полимер для адгезионного слоя растворяли в толуоле в концентрации 10 мас. % при температуре 50 – 60°C. После охлаждения до комнатной температуры раствор фильтровали через фильтр Шотта № 16. Затем раствор наносили с использованием ракеля на лист

пленки из ПЭТФ размером 20x15 мм. Растворитель удаляли сушкой образцов при комнатной температуре в течение 24 часов. Затем полученную пленку дублировали второй пленкой из ПЭНП и подвергали прессованию при температуре 90-100°C в течение 5 минут. Затем образцы, находящиеся под давлением, охлаждали до комнатной температуры.

Таблица 1 - Состав адгезионного слоя трехслойных пленок

Маркировка адгезионного слоя	Исходный СЭВА	Модификаторы
СЭВА1	СЭВА20	1,5% ГС, 1,5 % МА
СЭВА2	СЭВА30	1,5% ГС, 1,5 % МА
СЭВА3	СЭВА20	1% АГМ-9
СЭВА4	СЭВА 30	1% ДАС

Полученные пленки сваривали с помощью сварочного аппарата HSG-C (Brugger Feinmechanik GmbH, Германия), позволяющего регулировать температуру сварного инструмента, давление при сварке, длительность контакта сварного инструмента с материалом. Ширина сварного инструмента составляла 10 мм.

Образование сварного шва при производстве упаковки из многослойных материалов является основной технологической операцией, обеспечивая герметизацию упаковки. Качество сварного шва во многом определяет качество упаковки. Даже самый хороший упаковочный материал при некачественной сварке не сможет обеспечить потребительские свойства упаковки. При эксплуатации многослойных структур наиболее важным показателем является прочность сварного шва. Высокая прочность сварного шва обеспечивает целостность упаковки в процессе фасовки, транспортировки и при использовании продукта потребителем. Выбор метода сварки, определение оптимальных параметров процесса определяется исходя из требований, предъявляемых к упаковке, теплофизическими и механическими слоев, входящих в состав многослойного полимерного материала.

Термосварка двухосноориентированных пленочных материалов имеет некоторые ограничения по технологическим параметрам. Эти материалы очень капризны в сварочных процессах, что связано с особенностями их получения. В процессе получения после ориентации материал подвергается термофиксации при определенной температуре, которую нельзя превышать в последующих процессах при использовании данного материала, в частности при сварке. Иначе происходит релаксация, приводящая к деформации сварного шва. Это становится особенно важным для термоусадочных пленочных материалов, которые подвергаются наиболее сильной ориентации в двух направлениях. Таким обра-

зом, предельная температура сварки должна быть ниже температуры термофиксации.

Качество сварного шва определяется его прочностью. Прочность сварного шва – это сила, требующаяся для разделения образцов, скрепленных или сваренных вместе. Для испытания из каждого образца трехслойной пленки ножом вырезали не менее трех образцов шириной 15±0,2 мм, длиной не менее 150 мм в продольном направлении и не менее трех образцов указанных размеров в поперечном направлении. Прочность сварного соединения оценивали после его полного остывания, но не ранее, чем через 10 минут.

Испытание на разрыв проводили на разрывной машине системы Ray-Ran (фирма-изготовитель Ray-Ran Test Equipment LTD), позволяющей проводить измерения величины нагрузки на образец с погрешностью не более 3 % от величины измеряемой нагрузки. Испытания проводили со скоростью передвижения зажимов разрывной машины 150±10 мм/мин. Фиксировали максимальное значение нагрузки, необходимой для разрушения сварного соединения.

Прочность сварного соединения $\sigma_{св}$ в Н/15 мм рассчитывали по формуле (1).

$$\sigma_{св} = P / b , \quad (1)$$

где P – сила, необходимая для разрушения сварного соединения, Н;

b – ширина испытуемого образца, мм.

Для сравнения эффективности адгезионного слоя с различными модификаторами образцы трехслойных пленок с разными адгезионными слоями были сварены при одинаковых условиях (T=140 °C, P=40 Н, t=0,5 с). Результаты изучения прочностных характеристик сварного шва представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики сварного шва для системы ПЭТФ/Адгезив/ПЭНП в продольном и поперечном направлениях. Условия термосварки: P=40 Н, T=140 °C, t=0,5 с

Адгезионный слой	Прочность сварного шва, Н/15мм	
	Продольное направление	Поперечное направление
СЭВА1	55	37
СЭВА2	45	40
СЭВА3	20	18
СЭВА4	35	30

Из таблицы 2 видно, что пленки с адгезионными слоями СЭВА3 и СЭВА4 обладают более низкими прочностными характеристиками сварного шва. Поэтому адгезивы СЭВА3 и СЭВА4 были исключены из дальнейших исследований.

На рисунке 1 представлены зависимости влияния температуры сварки на прочность сварного шва при усилии сваривания 40 Н полученного на основе трехслойной пленки ПЭТФ/СЭВА1/ПЭНП.

Установлено, что при температуре 110°C сварка полиэтиленового слоя между собой не происходит, так как температура плавления термосвариваемого слоя выше температуры сварки.

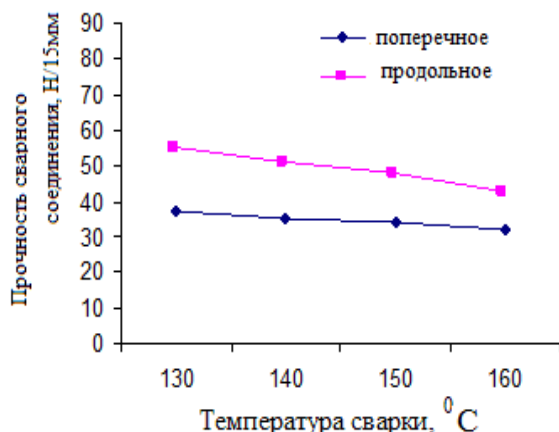


Рис. 1 - Влияние температуры сварки на прочность сварного шва в системе ПЭТФ/СЭВА1/ПЭНП при $P=40$ Н; $t=0,5$ с.

Повышение температуры сварки выше 130°C приводит к снижению прочностных характеристик сварного шва, что объясняется протеканием процессов термодеструкции с образованием продуктов деструкции, когезионная прочность которых ниже когезионной прочности исходного термосвариваемого полимера. Из представленных данных видно, что прочность сварного шва в продольном направлении выше, чем в поперечном. Это объясняется преимущественной ориентацией макромолекул в направлении экструзии исходных полимерных пленок. При оптимальной температуре сварки 130 °C, определенной для системы ПЭТФ/СЭВА1/ПЭНП, было изучено влияние усилия сварки на прочность сварного соединения при постоянном времени сварки 0,5 с (рисунок 2). Видно, что увеличение усилия сварки выше 50 Н приводит к незначительному уменьшению прочности сварного соединения. Причем, это характерно как для продольного, так и для поперечного направления. Такой факт объясняется вытеснением из зоны шва наименее вязкого расплава полимера адгезионного слоя в околошовные зоны под действием приложенной нагрузки. Значение прочности сварного шва в продольном направлении в среднем 1,5 раза выше, чем в поперечном направлении.

На рисунке 3 представлена зависимость прочности сварного шва от времени сварки для системы ПЭТФ/СЭВА1/ПЭНП при постоянном давлении $P = 40$ Н и оптимальной температуре.

При увеличении времени сварки до 0,5 с прочность сварного соединения в поперечном направлении увеличивается, а затем незначительно снижается.

Для продольного направления прочность сварного соединения наименьшая при минимальном времени выдержки, затем происходит резкое повышение

прочности и в дальнейшем от времени сварки изменений не наблюдается.

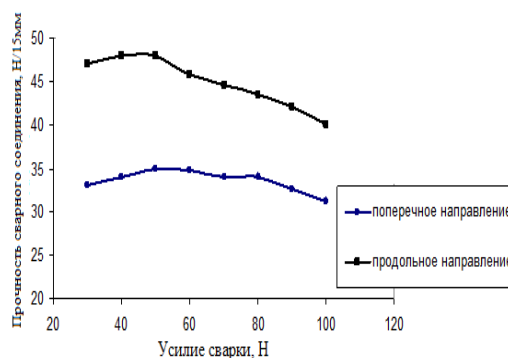


Рис. 2 - Влияние усилия сварки на прочность сварного шва в системе ПЭТФ/СЭВА1/ПЭНП

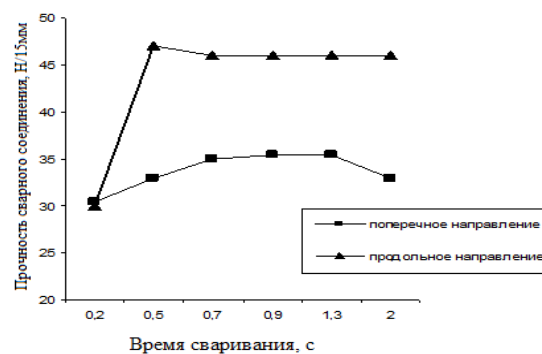


Рис. 3 - Влияние времени сваривания на прочность сварного шва в системе ПЭТФ/СЭВА1/ПЭНП

Для многослойных полимерных материалов особый интерес представляет изучение влияния типа модификации полимера для адгезионного слоя и его количества на прочность сварного соединения. На рисунке 4 представлена зависимость прочности сварного шва от толщины адгезионного слоя. Для систем с адгезионными слоями на основе СЭВА1 и СЭВА2 увеличение толщины слоя приводит к снижению прочностных характеристик. Это объясняется увеличением общей толщины трехслойной пленки, поэтому при одинаковых условиях термосварки температура прогрева термосвариваемого слоя уменьшается, что приводит к ухудшению процесса взаимной диффузии макромолекул полиэтилена. Большое влияние на прочность сварного шва будет оказывать адгезионная прочность между слоями многослойного полимерного материала. Видно, что сварной шов трехслойной пленки с адгезионным слоем СЭВА2 отличается более высокими прочностными характеристиками.

В результате проведенной работы опытным путем были установлены оптимальные условия для сварки изученных трехслойных пленок. При использовании пленки ПЭТФ/СЭВА1/ПЭНП

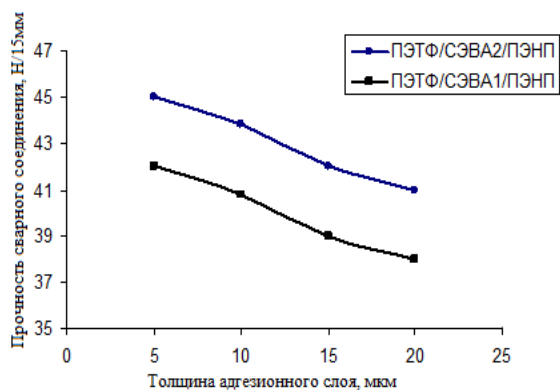


Рис. 4 - Зависимость прочности сварного шва от толщины адгезионного слоя для системы ПЭТФ/Адгезив/ПЭНП в продольном направлении

для получения качественного сварного шва необходимо соблюдать следующие технологические параметры: $T=130^{\circ}\text{C}$, $P=40\text{ Н}$, $t=0,5\text{ с}$, а для пленки ПЭТФ/СЭВА2/ПЭНП – $T=140^{\circ}\text{C}$, $P=40\text{ Н}$, $t=0,5\text{ с}$.

Таким образом, установлена зависимость прочности Т-образного сварного соединения от толщины адгезионного слоя при дублировании полярного и неполярного полимеров. С увеличением толщины адгезионного клеящего слоя при одинаковых условиях термосварки наблюдается снижение прочности сварного шва. Следовательно, при изго-

товлении многослойных барьерных пленок толщину адгезионного слоя необходимо минимизировать.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (Минобрнауки России), в рамках выполнения комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства по договору № 02.G25.31.0037, согласно постановлению Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 г. № 218.

Литература

1. Каган Д.Ф. Многослойные и комбинированные пленочные материалы / Д.Ф. Каган, В.Е. Гуль, Л.Д. Самарина. – М.: Химия, 1989 – 288с.
2. Зайцев К.И. Сварка полимерных материалов: Справочник/ К.И. Зайцев, Л.Н. Мацюк, А.В. Богдашевский и др.; Под общ. Ред. К.И. Зайцева, Л.Н. Мацюк. - М.: Машиностроение, 1988. – 312 с.
3. Волков С.С. Сварка пластических масс / С.С. Волков, Б.Я. Черняк - М.: Химия, 1987 - 168 с.
4. С.И. Вольфсон, Р.М. Гарипов, Н.А. Охотина, Л.Ю. Закирова, А.А. Ефремова, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 128-133, (2013);
5. Н.Е. Темникова, С.Н. Русанова, О.В.Стоянов, Г.А. Кораблев, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 131-137, (2012);
6. Н. Е. Темникова, С. Н. Русанова, С. Ю. Софьина, О. В. Стоянов, Р. М. Гарипов, А. Е. Чалых, В. К. Герасимов, *Клеи. Герметики. Технологии*, **7**, 18-22 (2013).

© **А. А. Ефремова** - к.т.н., доцент каф. ТППКМ КНИТУ, anet_e@mail.ru; **Р. М. Гарипов** - д.х.н., проф., зав. кафедрой ТППКМ КНИТУ, rugaripov@rambler.ru; **В. В. Носов** директор ООО "НПФ "ПолимерТех", p-tech116@mail.ru; **А.Ф. Пешкин** - д.т.н., эксперт-консультант ООО "НПФ "ПолимерТех", apeshkin@yandex.ru.