

УДК 678.027.3

**ИЗУЧЕНИЕ АДГЕЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ
МНОГОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ
МЕТОДОМ СОЭКСТРУЗИИ**

Загидуллин А.И.¹, Гарипов Р.М.¹, Новиков А.А.¹, Ситдигов И.И.²

¹*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Казанский национальный исследовательский
технологический университет», 420015, Российская Федерация,*

Республика Татарстан,

г. Казань, ул. К.Маркса, 68

²*ООО «Научно-производственное предприятие «Тасма», 420095, Россий-
ская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Восстания, 100*

e-mail: b-110lab@mail.ru

Показана взаимосвязь межслоевой адгезии с удельной поверхностной энергией соединяемых материалов при производстве многослойных полимерных пленок. Для создания прочного адгезионного соединения необходимо, чтобы разность удельных поверхностных энергий соединяемых материалов была минимальна.

ВВЕДЕНИЕ

Многие пленочные упаковочные материалы из полимеров не выдерживают предъявляемые к ним требования, если изготовлены из одного единственного материала. В таких случаях одним из возможных решений является получение многослойной конструкции, сочетающей в себе свойства различных материалов. Это позволяет получить новое изделие, обладающее положительными характеристиками каждого из отдельных компонентов [1]. Одним из примеров таких изделий являются соэкструдирован-

ные многослойные пленки, используемые в упаковочной промышленности.

Требования, предъявляемые к многослойным пленкам, могут быть разные: защита от водяного пара, кислорода, углекислого газа; селективная проницаемость; высокая прочность; выдерживание низких или высоких температур; прочность при высоком напряжении, при ударах, при разрывах; высокая прозрачность; защита от посторонних запахов, удерживание вкусовых качеств и запахов и т.д. [2].

Столь широкие требования предполагают использование различных сочетаний полимерных материалов для обеспечения требуемых свойств в многослойных полимерных пленках [3]. В таких пленках адгезионный контакт слоев происходит при параллельном течении потоков расплавов полимеров в экструзионной фильере, при этом перемешивание потоков в формирующем канале не происходит [4]. Структуры многослойных полимерных пленок имеют широкое разнообразие, которое подразумевает большое количество различных сочетаний отдельных полимеров, используемых для их производства. С другой стороны, для многослойных пленок, полученных из несовместимых полимеров, характерно низкое адгезионное взаимодействие между слоями, и поэтому межслоевая прочность таких материалов оказывается низкой, что приводит к легкому расслоению и разрушению многослойного пленочного материала в целом и вызывает трудности в обеспечении заданных свойств полимерных пленок. В связи с этим целью данной работы является определение роли удельной свободной поверхностной энергии полимерных поверхностей при формировании межслойной адгезии в многослойных пленках, полученных методом соэкструзии.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования нами были выбраны полиэтилен

низкой плотности (ПЭНП) марки 15313-003, полиамид (ПА) марки Terpalex 6434 и сополимер этилена с виниловым спиртом (СЭВС) марки EVAL SP292B.

Свойства исследуемых материалов приведены в таблице 1.

В некоторых сочетаниях полимеров изготовленные методом соэкструзии многослойные структуры изначально имеют высокую межслоевую адгезию, что препятствует определению адгезионной прочности данных пленок. Поэтому, кроме изготовления двухслойных образцов с различным сочетанием полимеров методом соэкструзии, нами было изготовлено образцы двухслойных пленочных материалов путем сварки из однослойных пленок в различном сочетании полимеров, что моделирует процесс межслойного адгезионного контакта в расплаве.

Таблица 1. Свойства исследуемых материалов.

Свойство	Материал		
	ПЭНП марки 15313-003	ПА марки Terpalex 6434	СЭВС марки EVAL SP292B
Температура плавления, °С	105	186	160
Плотность, г/см ³	0,919	1,14	1,12
Показатель текучести расплава, г/10 мин	2,0	-	6,9

Таблица 2. Структуры полученных пленок.

№ рецептуры	Состав	Содержание, масс. %
Однослойные пленки		
1-1	ПЭНП	100
1-2	ПА	100
1-3	СЭВС	100
Двухслойные пленки		
2-1	ПЭНП	50
	ПЭНП	50
2-2	ПЭНП	50
	ПА	50
2-3	ПЭНП	50
	СЭВС	50
2-4	ПА	50
	ПА	50
2-5	ПА	50
	СЭВС	50
2-6	СЭВС	50
	СЭВС	50

Образцы одно- и двухслойных полимерных пленочных материалов различных структур, представленных в таблице 2, были получены на лабораторной соэкструзионной установке модели LF-400-COEX (производства LabTech, Таиланд) [5]. Технологические параметры производства пленок представлены в таблицах 3-5.

Полученные однослойные пленки были сварены с помощью сварочного аппарата HSG-C (Brugger, Германия) в различном сочетании слоев. Варианты сочетания свариваемых пленок и технологические параметры сварки представлены в таблице 6.

Таблица 3. Температура нагрева по зонам экструдеров, °С.

Температурная зона экструдера (1-4) и адаптера (5, 6)	Экструдруемый материал		
	ПЭНП	СЭВС	ПА
1	60	60	80
2	190	180	220
3	210	190	240
4	230	200	250
5	230	210	260
6	230	220	260

Таблица 4. Температура нагрева по зонам фильеры, °С.

Для рецептур: 1-1, 1-3, 2-1, 2-3, 2-6								
Температурная зона фильеры	1	2	3	4	5	6	7	8
Температура, °С	200	200	200	200	210	220	230	230
Для рецептуры: 1-2, 2-2, 2-4, 2-5								
Температурная зона фильеры	1	2	3	4	5	6	7	8
Температура, °С	200	200	200	210	220	250	260	260

Таблица 5. Технологические параметры выдувной башни при производстве пленок.

Параметр	Значение
Скорость отвода пленки, м/мин	1,5
Скорость намотки пленки, м/мин	2,5
Коэффициент раздува	2
Коэффициент вытяжки	10
Производительность линии, кг/ч	1,2-1,5

Как видно из данных таблицы 6, условия сваривания были выбраны с учетом температур плавления отдельных свариваемых материалов. Для ПЭНП температура сварки была выбрана равной 120 °С независимо от того, с какими материалами они сваривались. А в случае ПА и СЭВС, температура составляла 150 °С, иначе пленки просто не сваривались при выбранных условиях.

Таблица 6. Параметры сварки пленок.

Сочетание материалов	Температура сварки, °С	Усилие прижима сварных губок, Н	Время сваривания, С
ПЭНП/ПЭНП	120	50	1
ПЭНП/ПА	120	50	1
ПЭНП/СЭВС	120	50	1
ПА/ПА	150	50	1
ПА/СЭВС	150	50	1
СЭВС/СЭВС	150	50	1

Прочность при расслаивании под углом 180° при нормальных температурных условиях определяли с помощью разрывной машины TEST (TEST GmbH, Германия). Краевые углы смачивания водой и этиленгликолем полимерных поверхностей определяли с использованием гониометра ЛГ-1.

Удельную свободную поверхностную энергию полимерной пленки γ_s , которая состоит из дисперсионной γ_s^d и полярной γ_s^p составляющих, оценивали по формуле Оуэнса-Вендта [6]:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$$

Значение дисперсионной составляющей γ_s^d поверхностной энергии определяли методом Оуэнса-Вендта-Кабли, в котором учитываются полярные и дисперсионные составляющие удельной свободной поверхностной энергии тестовых жидкостей, использованных для определения краевого угла смачивания:

$$(\gamma_s^d)^{0,5} = \frac{\gamma_e(\cos \theta_e + 1) - \sqrt{\frac{\gamma_e^p}{\gamma_w^p}} \gamma_w(\cos \theta_w + 1)}{2 \left[\sqrt{\gamma_e^d} - \sqrt{\gamma_e^p \frac{\gamma_w^d}{\gamma_w^p}} \right]}, \quad (12)$$

где γ_e – удельная свободная поверхностная энергия этиленгликоля,
 θ_e – краевой угол смачивания этиленгликолем,
 γ_e^p – полярная составляющая удельной свободной поверхностной энергии этиленгликоля,
 γ_w^p – полярная составляющая удельной свободной поверхностной энергии воды,
 γ_w – удельная свободная поверхностная энергия воды,
 θ_w – краевой угол смачивания водой,
 γ_e^d – дисперсионная составляющая удельной свободной поверхностной энергии этиленгликоля,
 γ_w^d – дисперсионная составляющая удельной свободной поверхностной энергии воды.

Значение полярной составляющей γ_s^p поверхностной энергии можно оценить по формуле Оуэнса-Вендта-Кабли, также учитывающей полярные и дисперсионные составляющие удельной свободной поверхностной энергии тестовых жидкостей:

$$(\gamma_s^p)^{0,5} = \frac{\gamma_w(\cos \theta_w + 1) - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_w^d}}{2\sqrt{\gamma_w^p}}, \quad (13)$$

где γ_w – удельная свободная поверхностная энергия воды,
 θ_w – краевой угол смачивания водой,
 γ_w^d – дисперсионная составляющая удельной свободной поверхностной энергии воды,
 γ_w^p – полярная составляющая удельной свободной поверхностной энергии воды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты испытаний на прочность при расслаивании слоев двухслойных пленок представлены в таблицах 7-8.

Как видно из данных таблицы 7, определить прочность при расслаивании материалов, полученных методом соэкструзии, можно только в случае сочетания полярный/неполярный полимер (во всех остальных случаях получаются достаточно прочные сочетания материалов, которые не удается расслаивать для проведения испытаний). При этом прочность при расслаивании не превышала 1 Н/15 мм.

Таблица 7. Прочность при расслаивании образцов соэкструдированных пленок.

№ п/п	Сочетание материалов	Прочность при расслаивании, Н/15 мм	Характер разрыва
1	ПЭНП/ПЭНП	-	не удалось расслоить
2	ПЭНП/ПА	0,79	адгезионный
3	ПЭНП/СЭВС	0,99	адгезионный
4	ПА/ПА	-	не удалось расслоить
5	ПА/СЭВС	-	не удалось расслоить
6	СЭВС/СЭВС	-	не удалось расслоить

Аналогичные данные для сочетания полярный/неполярный полимер получаются и в случае испытания образцов полученных путем сваривания материалов между собой (таблица 8). Сочетания полярный/полярный (ПА/ПА и СЭВС/СЭВС) и неполярный/неполярный полимер (ПЭ/ПЭ) дают более высокие значения прочности при расслаивании, которая зачастую определяется прочностью самого материала. Причину такого поведения, как нам кажется, следует искать в удельной поверхностной энергии полимеров.

Таблица 8. Прочность при расслаивании сварных образцов.

№ п/п	Сочетание материалов	Прочность при расслаивании, Н/15 мм	Характер разрыва
1	ПЭНП/ПЭНП	8,08	когезионный (рвалась пленка вблизи сварного шва)
2	ПЭНП/ПА	0,66	адгезионный
3	ПЭНП/СЭВС	0,74	адгезионный
4	ПА/ПА	19,41	когезионный (рвалась пленка вблизи сварного шва)
5	ПА/СЭВС	6,59	адгезионный
6	СЭВС/СЭВС	6,81	когезионный (рвалась пленка вблизи сварного шва)

В объеме полимерного материала каждая макромолекула находится в равновесном состоянии с минимальной энергией по отношению к соседним макромолекулам, окружающим ее со всех сторон. На поверхности при контакте с другим полимером, из-за отсутствия контакта с такими же молекулами с одной стороны, молекула выходит из оптимального состояния, приобретая внутреннюю энергию, в основе которой дисбаланс межмолекулярных сил (именно они притягивают одинаковые молекулы друг к другу, сохраняя макроскопическую структуру материала). Эту составляющую поверхностной энергии называют «дисперсионной» [6]. За оставшуюся часть поверхностной энергии отвечают электростатические силы, источником которых являются полярные группы, образованные молекулярными структурами, которые лишились части атомов и за счет химических связей. Атом кислорода формирует химическую связь с углеродом и водородом, образуя полярные группы на поверхности полимерных пленок: карбоксильные, карбонильные, кетоновые.

Результаты расчетных значений полярной и дисперсионных составляющих и удельной свободной поверхностной энергии изучаемых полиме-

ров по результатам измерений углов смачивания этиленгликолем и водой представлены в таблице 9.

Таблица 9. Расчетные значения полярной и дисперсионных составляющих поверхностной энергии, удельной свободной поверхностной энергии.

№	Материал	Угол смачивания, °		Дисперсионная составляющая поверхностной энергии γ_s^d , мДж/м ²	Полярная составляющая поверхностной энергии γ_s^p , мДж/м ²	Удельная поверхностная энергия γ_s , мДж/м ²
		этиленгликолем	водой			
1	ПЭНП	75,707	93,888	13,560	5,454	19,014
2	ПА	51,382	80,381	27,098	6,421	33,519
3	СЭВС	48,941	78,575	27,514	7,106	34,620

Из данных таблиц 8 и 9 становится очевидным, что в том случае, когда удельная поверхностная энергия соединяемых материалов совпадает или близки, то прочность на расслаивание имеет наибольшее значение, во многом определяемое прочностью материала (таблица 10).

Таблица 10. Связь прочности при расслаивании с удельной поверхностной энергией соединяемых материалов.

Сочетание материалов	Модуль разности удельных поверхностных энергий $ \gamma_{s1} - \gamma_{s2} $, мДж/м ²	Прочность при расслаивании, Н/15 мм
ПЭНП/ПЭНП	0	8,08
ПА/ПА	0	19,41
СЭВС/СЭВС	0	6,81
ПА/СЭВС	1,101	6,59
ПЭНП/ПА	14,505	0,66
ПЭНП/СЭВС	15,606	0,74

Чем больше разность удельных поверхностных энергий соединяемых при контакте расплавов полимеров, тем меньшую прочность имеет межслоевая адгезия между ними.

Таким образом, при изготовлении многослойных полимерных пленок методом соэкструзии на формирование межслоевой адгезии значительное влияние оказывает разность удельных поверхностных энергий соединяемых материалов. Для создания прочного адгезионного соединения необходимо, чтобы разность удельных поверхностных энергий соединяемых материалов была минимальна.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Микаэли В.* Экструзионные головки для пластмасс и резины: Конструкции и технические расчеты / Пер. с англ. яз.; Под. ред. В.П. Володина.- СПб.: Профессия, 2007.- 472 стр.
2. Аналитический обзор по рецептурам многослойных барьерных термоусадочных пленок и технологиям их изготовления: Научно технический отчет / Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»; рук. Гарипов Р.М.; исполн.: Гарипов, Р.М., Стоянов О.В., Вольфсон С.И. [и др.].- Казань, 2013.- 156 с.
3. EVAL EVOH adds valuable function to food packaging: брошюра [Электронный ресурс] / Kuraray Co., Ltd. – 2011. URL: <http://www.evalevoh.com/media/15462/eval%20-%20food%20packaging.pdf>
4. *Раувендааль К.* Экструзия полимеров: пер. с англ. под ред. А.Я. Малкина. – СПб.: Профессия, 2006. – 768 с.
5. *Загидуллин А.И., Гарипов Р.М., Хасанов А.И., Софьина С.Ю., Темникова Н.Е., Русанова С.Н., Гаделишина А.И., Слесарева А.А., Гараев Р.Р., Демеев П.Ю.* /Влияние толщины барьерного слоя на газопроницаемость и физико-механические характеристики многослойных полимерных пленочных материалов/ Вестник Казанского технологического университета. - 2015. - Т.18, №16. С.176-180.
6. Адгезия в полимерных композиционных материалах: методические указания / Саратов: 2011 – 26 с.