

5. Пленки и листы из ПЭТ

У. МакДональд, Д. МакКеррон, Д. Брукс

5.1. Введение

Более 40 лет назад двухосноориентированные пленки из ПЭТ стали одними из наиболее важных материалов на мировом рынке упаковки. В этой главе приведен обзор технологий, по которым производится упаковка, а также показано современное состояние науки и технологии при дальнейшем росте производства полиэфирных пленок, как современного упаковочного материала.

Двухосноориентированные полиэфирные пленки начали разрабатывать в 1950-х годах компании *ICI* в Европе и *DuPont* в США, причем последняя представила первую промышленную пленочную линию в конце 1950-х годов [1]. В 1960–70-х годах наблюдался постепенный рост числа пленочных производств, а в 1980–90-х годах пленки получили широкое распространение. Затем в конце 1990-х годов произошло глобальное объединение в промышленности: *DuPont* приобрела пленочный бизнес *ICI* и образовала совместное предприятие с компанией *Teijin*, фирма *Toray Rhone* приобрела компании *Poulenc* и *Chiel* и затем объединилась с фирмой *Saehan* и, наконец, компания *Mitsubishi* приобрела фирму *Hoechst*. Мировое производство ПЭТ-пленок в 1999 году составило 1,25 млн т. Сейчас в мире насчитывается около 30 производителей пленок из ПЭТ. Компании *DuPont Teijin Films* и *Toray Saehan Inc.* являются основными производителями с заявленной мощностью около 250 тыс. т и 220 тыс. т соответственно. Фирмы *Mitsubishi* и *SKC* образуют «второй эшелон», обладая примерно половиной мощности предыдущих двух компаний. Далее следует компания *Kolon* (Корея) с мощностью, составляющей примерно половину мощности *Mitsubishi* и *SKC*.

Необычный комплекс физических, химических, термических и электрических свойств ПЭТ-пленок сделал их пригодными для выполнения широкого ряда специфических инженерных функций — от использования в качестве подложки для обеспечения электрических, физических и термических барьерных характеристик до вспомогательных средств при производстве. Благодаря уникальному

комплексу свойств ПЭТ-пленки нашли применение во многих областях, включая отрасли, производящие компьютерные ленты или видеопленки, двигатели, конденсаторы, гибкие платы, материалы для черчения и рисования, текстильные материалы, карточки, этикетки и упаковку. Около 350 тыс. т полиэфирных пленок, производящихся в мире, используется в упаковочной промышленности. Отсюда очевидно, что процессы производства ПЭТ-пленок и способы модификации и расширения возможностей этих материалов являются предметом постоянного интереса и обзоров.

5.2. Процесс производства пленок

Двухосноориентированные ПЭТ-пленки производят исключительно с помощью процесса ориентации, в котором аморфная поливная пленка обычно растягивается в продольном направлении при прохождении ее через нагретые валки, и затем направляется к ширильной (тентерной) раме для достижения деформации в поперечном направлении. Схематически процесс представлен на рис. 5.1. Последовательность стадий обычно соответствует описанной выше, но может быть и обратной. Более того, процесс одновременной ориентации, в котором клуппы взаимно не связаны и, следовательно, растяжение может быть проведено путем ускорения движения клупп в продольном направлении с одновременным расхождением их в поперечном направлении, уже существует в промышленности. Переработка полимера в пленку включает пять стадий:

1. Подготовка полимера и кондиционирование.
2. Экструзия и полив.
3. Деформация или растяжение.
4. Термостабилизация.
5. Резка и намотка.

Более подробное описание и обсуждение каждой стадии содержится в следующих разделах.

5.2.1. Подготовка полимера и кондиционирование

Полимер на проведение процесса ориентации может подаваться из экструдера или напрямую из непрерывного полимеризатора (*continuous polymeriser, CP*). В обоих случаях исходный полимер должен иметь среднюю молекулярную массу около 20 000, хотя полимер с более высокой и более низкой молекулярной массой также может перерабатываться в пленку. В экструзионных пленочных линиях подготовка полимера включает смешение и сушку. Как описано в разделе 5.2.6, смешение необходимо из-за того, что в процессе изготовления пленки материал никогда не перерабатывается со 100 %-ной эффективностью, и исходный полимер, следовательно, смешивается с отходами полимера, получаемыми в процессе изготовления пленки. Будучи уже переработанным, вторичный полимер обычно имеет более низкую молекулярную массу, чем исходный полимер, поэтому соотношение исходного и регенерированного полимеров должно тщательно контролироваться для обеспечения достаточной

средней молекулярной массы смеси. Сушка является необходимой для замкнутых (одношнековых) экструзионных систем, так как ПЭТ чувствителен к гидролизу, приводящему к снижению молекулярной массы. В меньшей степени эти процессы происходят в вентилируемых (двухшнековых) экструзионных системах, где влага удаляется уже после плавления. На стадии сушки полимер вначале кристаллизуется для предотвращения спекания хлопьев, а затем сушится в течение нескольких часов при 160–180 °С для уменьшения уровня влаги до 10–30 частей на миллион (ppm).

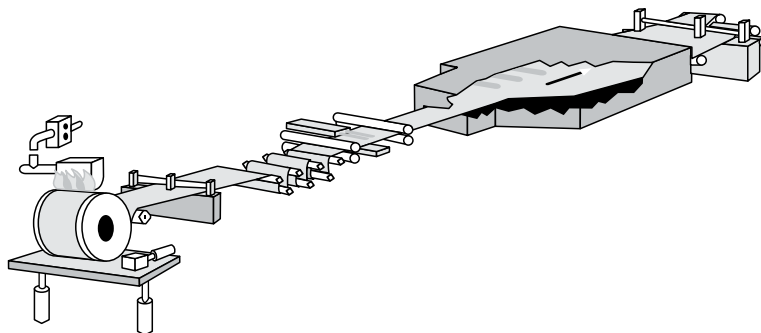


Рис. 5.1. Типичный процесс производства пленки

Соединенные с полимеризаторами пленочные линии не имеют этой стадии, и расплав впрыскивается напрямую через фильтр в головку.

5.2.2. Экструзия и полив

5.2.2.1. Экструзия

Гомогенизированный и высушенный полимер экструдирован через щелевую головку. Обычно перед головкой для удаления нагара, гелей, остатков катализатора и осадка производят фильтрацию расплава (*см. комментарий научного редактора*).

Комментарий научного редактора

Стадия фильтрации особенно важна при получении тонких пленок методом двухосной ориентации. Известны рекордные толщины пленок — до 0,5 мкм, и очевидно, что при этом расплав следует тщательно фильтровать. Фильтрация производится с помощью кассетных фильтров — пакетов калиброванных металлических сеток. Выбор фильтра обычно является компромиссом между эффективностью улавливания твердых включений и гидравлическим сопротивлением фильтра при течении расплава. Задача вычисления потерь при течении расплава полимера через заданный пакет сеток решена в статье: Дубинский М.Б., Сабсай О.Ю., Власов С.В. Определение расходно-напорных характеристик пакетов металлических фильтрующих сеток при течении расплавов термопластов / Пластические массы. — 1991. — № 8. — С. 31–34. Более подробное описание со-

держится в кандидатской диссертации М.Б. Дубинского «Реологические свойства ПЭТ и его экструзионное формование применительно к процессу получения тонких пленок». М., 1991.

Прежде всего экспериментально было доказано, что сопротивление пакета фильтрующих сеток — аддитивная функция, то есть просто является суммой сопротивлений отдельных сеток, входящих в пакет. Следовательно, достаточно уметь определять расходно-напорные характеристики отдельных сеток. Для дальнейшего анализа понадобились две рабочие гипотезы:

1. При затекании расплава в ячейку сетки расход равномерно распределяется по всем ячейкам (струйное течение).
2. Ячейка сетки представляет собой короткий канал, и поэтому течение расплава через сетку можно моделировать с помощью коротких фильер, где отношение длины к диаметру меньше единицы.

Потери давления в таких фильерах представляют собой потери на входе в канал и связаны с упругими свойствами расплава, потерями давления на течение внутри такого канала можно пренебречь. Соответствующие формулы и методики определения приведены в цитируемых работах.

Экструзионная система обычно позволяет стабильно производить до 2,5 т/ч в широком диапазоне условий переработки и производительности. В исключительных случаях возможна более высокая производительность до 3,5 т/ч на линиях для производства толстых пленок при использовании сложных tandemных или параллельных экструзионных систем. Требования к экструдерам для производства пленок отличаются от требований для большинства других изделий в том, что необходимо поддерживать очень стабильную производительность во избежание пульсаций, которые могут вызвать изменение толщины в направлении экструзии пленки. Высокая степень стабильности производительности часто достигается установкой после экструдера насоса расплава. Также должна быть разработана система поддержания температуры расплава на низком уровне, чтобы полимер не деградировал во время остановок процесса производства пленки.

Параметры экструзионной системы должны быть оптимальными для обеспечения требуемого расхода расплава при требуемой температуре. Это обычно достигается использованием специально разработанных одношнековых экструдеров, которые могут применяться только для сырья в узком диапазоне величин молекулярной массы и концентраций наполнителей (обычно менее 3 %, но в исключительных случаях до 15 %). Конструкция шнека одношнекового экструдера, непрерывно обеспечивающего однородность расплава при низких температурах, становится более сложной по мере увеличения производительности и повышения требований к гибкости процесса. Обычная практика преодоления этой проблемы — подавать расплав через фильтр или сетку в насос расплава, который дозирует однородный полимерный расплав в головку экструдера. Недавно в ряде пленочных линий были представлены двухшнековые экструдеры, расширяющие технологические возможности процесса и обеспечивающие высокую производительность при эффективности капитальных вложений. Они дают возможность работать с более широким диапазоном величин

молекулярной массы, повысить гомогенизацию и обеспечивают возможность экструзии при более низких температурах расплава. Другие комбинации, такие как сдвоенные одношнековые экструдеры с насосом расплава, также используют для получения стабильной производительности. Параллельные экструзионные системы обычно применяют для увеличения производительности, но при их использовании возникает проблема гомогенизации потока расплава. Какие бы экструзионные системы не использовались, их цель состоит в том, чтобы транспортировать поток вязкого расплава полимера в плоскую пленочную головку. Головка преобразовывает профиль расплава из круглого поперечного сечения на выходе из экструдера в профиль в виде полотна однородной толщины и требуемой ширины. Толщина пленки непрерывно измеряется поперек полотна после процесса ориентации, который обеспечивает толщину или размерный профиль. Данные, полученные по измерению профиля, используются для проведения тонкой корректировки профиля потока в головке с помощью нагревательных регуляторов (термоболтов) или механическими болтами, которые физическим образом регулируют профиль щели головки для получения однородного профиля толщины пленки. В некоторых случаях используется сочетание термо- и механической регулировки.

5.2.2.2. Процесс полива

Задача процесса полива — производство непрерывный однородной по толщине пленки из аморфного полимера без поверхностных дефектов, и это достигается путем подачи полотна расплава на охлаждающий барабан. Температура расплава полимера на выходе из экструдера обычно составляет 280–310 °С, и чтобы минимизировать кристаллизацию, которая увеличивает мутность пленки и ее хрупкость и возможно позднее вызовет разрушение пленки в процессе производства, расплавленная пленка должна охлаждаться как можно быстрее до температуры ниже T_g . Это достигается охлаждением поливочного (охлаждающего) барабана рециркулируемой водой, которую пропускают через теплообменник для обеспечения температуры воды обычно между 10 и 15 °С. Тонкую пленку можно удовлетворительно охлаждать на единственном барабане, обычно 600–900 мм в диаметре, но для более толстых пленок, где теплоизолирующие свойства пленки¹ препятствуют охлаждению воздухом (не барабаном) контактирующей стороны расплава, используется второй барабан для дополнительного охлаждения.

При вращении охлаждающего барабана воздух вовлекается в щель между расплавом пленки и барабаном, ухудшая контакт между двумя поверхностями и, следовательно, эффективность охлаждения. Это предотвращают путем создания электростатического заряда на поверхности пленки с помощью пробойного провода или плоского электрода, протянутого поперек барабана ниже поверхности головки. Это создает электростатическое поле вокруг провода или электрода, которое вызывает заряд на поверхности расплавленного полотна. Так как барабан заземлен, заряд прижимает полотно расплава к его поверхности. Заряженная пленка прижимается к заземленному барабану равномерно по ее ширине. Заряд, генерированный на поверхности пленки, зависит от скорости пленки и положения и формы электрода. Острый электрод дает

¹ Низкая теплопроводность ПЭТ.

более узкую область высокой плотности заряда, чем широкий электрод, и это важно для высоких скоростей полива. Низкая теплопроводность полимера также может быть причиной недостаточного охлаждения, поэтому для увеличения теплопроводности в сырье могут добавлять металлические соли, такие как соли магния.

Как упоминалось выше, значительная степень кристалличности в плоской пленке повлияет на более высокий уровень напряжений на последующих стадиях ориентации, которые влияют на профиль пленки и даже способствуют образованию микротрещин. Поэтому неудивительно, что огромные ресурсы выделяются на изучение явления кристаллизации ПЭТ, чтобы определить главные факторы для регулирования скорости кристаллизации на стадии формирования пленки. Кристаллизация состоит из двух основных процессов: стадии инициирования, известной как нуклеация (зародышеобразование, образование центров кристаллизации), которая так и упоминается в настоящем тексте, и последующего процесса роста. Скорости обоих процессов чувствительны к температуре, но зависимость каждого процесса от температуры различна. Нуклеация происходит быстрее при более низких температурах, тогда как кривая скорости роста кристаллов проходит через максимум при более высокой температуре. Для того чтобы из расплава ПЭТ получить пленку, которая будет совершенно аморфной, достаточно быстро должны происходить процессы теплопередачи или охлаждения для предотвращения обоих процессов.

На рис. 5.2 показана зависимость скорости изотермической кристаллизации ПЭТ от температуры. Величина скорости кристаллизации является результатом сложения скоростей образования зародышей и роста кристаллов, и кривая скорости проходит через максимум примерно посередине между T_g и T_m . Из диаграммы следует, что для того чтобы получить аморфную ПЭТ-пленку, тепло должно быть отведено из расплава по шкале времени намного раньше, чем начнется кристаллизация. Это легко реализовать для тонких пленок, но трудно для более толстых поливных

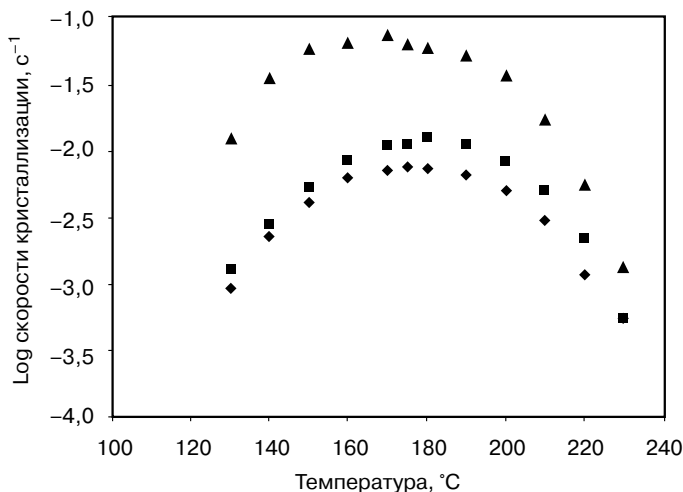


Рис. 5.2. Кристаллизация ПЭТ:

◆ — характеристическая вязкость 0,665; ■ — характеристическая вязкость 0,574; ▲ — характеристическая вязкость 0,518+0,1 % наполнителя

пленок. Однако, также из рис. 5.2 видно, что на первый план выходит влияние на скорость кристаллизации неорганического наполнителя, распределенного в ПЭТ. В этой системе наблюдается значительный рост общей скорости кристаллизации из-за более быстрой нуклеации, которая является гетерогенной по природе и представляет проблему при производстве абсолютно аморфной пленки. Практически некоторая кристалличность действительно присутствует в более толстой плоской ПЭТ-пленке, либо пленке, содержащей большое количество неорганической добавки.

Поскольку наличие кристалличности изменяет поведение плоской пленки на последующей стадии процесса ориентации и практически увеличивает риск разрушения пленки [2], важно понять и предсказать предел, который можно установить на этой ранней стадии процесса. Это достигается объединением простой модели теплопередачи на стадии формования с кинетической моделью кристаллизации. Обе модели широко известны, и часто простое уравнение Авраами достаточно точно описывает фазовое превращение в материале. Модель Авраами была принята в одном из ранее опубликованных обзоров по кристаллизации ПЭТ [3, 4]. Более сложные кинетические модели могут иметь предпочтение для представления процесса кристаллизации сложных систем на основе ПЭТ, содержащих наполнитель, агент зародышеобразования или другую технологическую добавку [5, 6].

Попытка характеризовать и моделировать процесс кристаллизации, который может проходить в реальной пленке при определенных условиях полива, оказалась успешной, и большинство производителей пленок и оборудования имеют возможность этим воспользоваться. Однако стоит отметить, что модели, основанные на расчетах теплопередачи и измерениях кинетики кристаллизации в лаборатории, все еще являются только идеальной оценкой превращений, которым пленка подвергается на охлаждающем барабане. Например, центр кристаллизации может уже заранее существовать в экструдированной пленке либо в виде большого нерасплавившегося кристалла, либо как результат сдвиговых нагрузок в головке. По аналогии, микрочастицы, такие как остатки катализатора, могут сохраняться в полимере и действовать в различной степени как гетерогенные нуклеаторы [7]. Некоторые последствия этого явления были хорошо описаны [8–10], и они могут быть источником отклонения от ожидаемой кинетики кристаллизации во время процесса охлаждения пленки.

Фактически невозможно в количественном виде выразить влияние всех этих параметров на пленку на стадии полива; однако понимание их влияния важно и подчеркивает значение фундаментальной науки в управлении материалом на этой стадии процесса. Наконец, также необходимо в общих чертах описать сам охлаждающий барабан.

Охлаждающий барабан должен иметь очень высокое качество поверхности для предотвращения отпечатывания какого-либо рисунка или «зернистости» на поливной пленке. Кроме того, поверхность должна быть твердой для предотвращения повреждений и стойкой к коррозии во избежание точечной коррозии. Поэтому обычно предпочтителен барабан, который имеет твердое хромированное покрытие и высокий класс полировки. Охлаждающий барабан не должен вибрировать, вращение его должно быть плавным, чтобы свести к минимуму любое изменение толщины пленки в продольном направлении.

5.2.3. Вытяжка

5.2.3.1. Продольная вытяжка с предварительным подогревом

Зону предварительного подогрева при продольной вытяжке стоит рассмотреть отдельно, поскольку любая стадия, в которой природа пленки может измениться, будет влиять на свойства пленки.

В зоне предварительного нагрева температура поливной пленки повышается за счет прохождения через ряд контактных роликов, нагретых обычно на $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ выше T_g , при которой материал уже может ориентироваться. Расчеты теплопередачи показывают, что пленка может находиться выше T_g , самое большое — только в течение нескольких секунд, но это опять же может вызвать кристаллизацию. Например, неразвитые центры кристаллизации, которые эффективно образуются на заключительных стадиях процесса охлаждения, будут способствовать росту кристаллов сразу после повторного нагрева. Другие факторы, которые упоминались ранее, также могут влиять на скорость роста кристаллов во время отжига [8, 9, 11]. Еще одна проблема состоит в том, что не может быть достигнуто идеальное тепловое равновесие по всей пленке. Схема предварительного подогрева и более толстые кромки пленки, образующиеся при выходе расплава из головки, приводят к тому, что на стадии продольной вытяжки с предварительным подогревом получают пленку с градиентом температуры по толщине и по краям. Эти локальные изменения приведут к формированию дискретной морфологии, различной вдоль направления потока; таким образом, на стадии предварительного нагрева решающим фактором становится быстрый нагрев пленки и минимизация колебания температуры в материале. Опять же, простые модели теплопередачи могут быть весьма полезны при оптимизации схемы процесса.

5.2.3.2. Растяжение в продольном направлении

Стадия растяжения в продольном направлении, в которой нагретая полиэфирная пленка физически растягивается между двумя зазорами валковых систем, разработана для улучшения деформационных свойств в продольном направлении. Применяют коэффициент вытяжки около $3,5 : 1$, который оказывает разрушающее влияние на макро- и микроскопическую структуру пленки и увеличивает модуль упругости и прочность при растяжении приблизительно в три раза. Однако при этом могут возникать и неблагоприятные эффекты. Могут произойти дополнительное изменение толщины пленки и дальнейшая кристаллизация, и по-этому должны быть предприняты усилия для ограничения этих процессов.

Для того чтобы добиться желаемых физических и размерных характеристик пленки после процесса растяжения в продольном направлении, необходимо использовать высокий уровень знаний о свойствах и поведении ПЭТ. Для разработки основополагающих моделей для описания деформации при высоких степенях вытяжки необходимо использовать в моделях теплопередачи теплофизические свойства, изучать деформацию под нагрузкой и вязкоупругое поведение и измерять кинетику кристаллизации, чтобы позднее предсказать морфологию пленки и физические свойства либо в процессе производства, либо в готовом изделии.

Сейчас, зная схему одноосного растяжения, условия процесса и молекулярную структуру полиэфира, возможно вычислить изменение физического состояния пленки [12–14] и возникшие в ней напряжения на этой стадии процесса. Более того, можно предсказать развитие сопутствующей молекулярной ориентации [15–18] и кристаллизации в ПЭТ. Это является существенным достижением, так как некоторые параметры процесса, а именно температура, напряжение и скорость растяжения, совместно влияют на скорость и степень кристалличности пленки.

По программе систематических исследований, использующей методы дифракции рентгеновских лучей с помощью изучения на синхротроне с высоким разрешением, недавно были измерены [19] очень высокие скорости кристаллизации, наблюдаемые в ПЭТ, в течение и после процесса быстрой деформации. Фактически, поведение ПЭТ во время одноосного растяжения при нагреве может быть определено для всех температурных условий, нагрузок и скоростей растяжения с помощью двух основных кривых, показанных на рис. 5.3. Эта работа продемонстрировала две главных особенности в кристаллизации ПЭТ: во-первых, при высоких скоростях растяжения процесс кристаллизации начинается только после завершения физического растяжения и является кинетическим процессом первого порядка; во-вторых, скорость этого процесса определяется температурой и степенью молекулярной ориентации после растяжения [20]. На рис. 5.3, б показано количественное представление о зависимости кристаллизации от температуры пленки и молекулярной ориентации после растяжения; на рис. 5.3, а — описан процесс, поскольку дает характеристику молекулярной ориентации ($P_2(\cos \theta)$). Она управляется с помощью таких параметров процесса, как температура, скорость вытяжки и общая степень вытяжки. Анализ основной кривой подтверждает общее представление о том, что низкая температура, большая скорость и высокая степень вытяжки благоприятны для эффективной молекулярной ориентации вдоль направления вытяжки [21]. Однако экспериментальные данные полностью могут быть объяснены только с учетом роли молекулярной релаксации. Исследования показали, что движение сегментов позволяет ориентационной сетке релаксировать до и после деформации, и при определенных условиях она способна полностью потерять эффект ориентации. Процессы взаимной перестройки молекул под напряжением и релаксации были количественно выражены с помощью известной модели релаксации полимеров [22], и было показано их влияние на конечную морфологию одноосноориентированной пленки [20].

Описанные выше работы иллюстрируют природу и степень преобразований, которые могут произойти на молекулярном уровне и во времени на каждой стадии процесса получения пленки. Ясно, что подобные механизмы будут действовать, но с различными результатами на последующих стадиях процесса производства пленки. Из этих знаний может быть извлечена реальная выгода путем сопоставления кинетических данных с моделями теплопередачи в пленках в реальном процессе одноосной вытяжки. Стало возможно точно предсказывать конечную степень молекулярной ориентации и кристалличности в ПЭТ после первой стадии вытяжки в реальном процессе ориентации пленки [23]. Таким образом, инженер-технолог может сделать фундаментальные сравнения между различными производственными линиями и может даже изменить схему стадии одноосной вытяжки в пользу конкретных свойств готовой пленочной продукции.

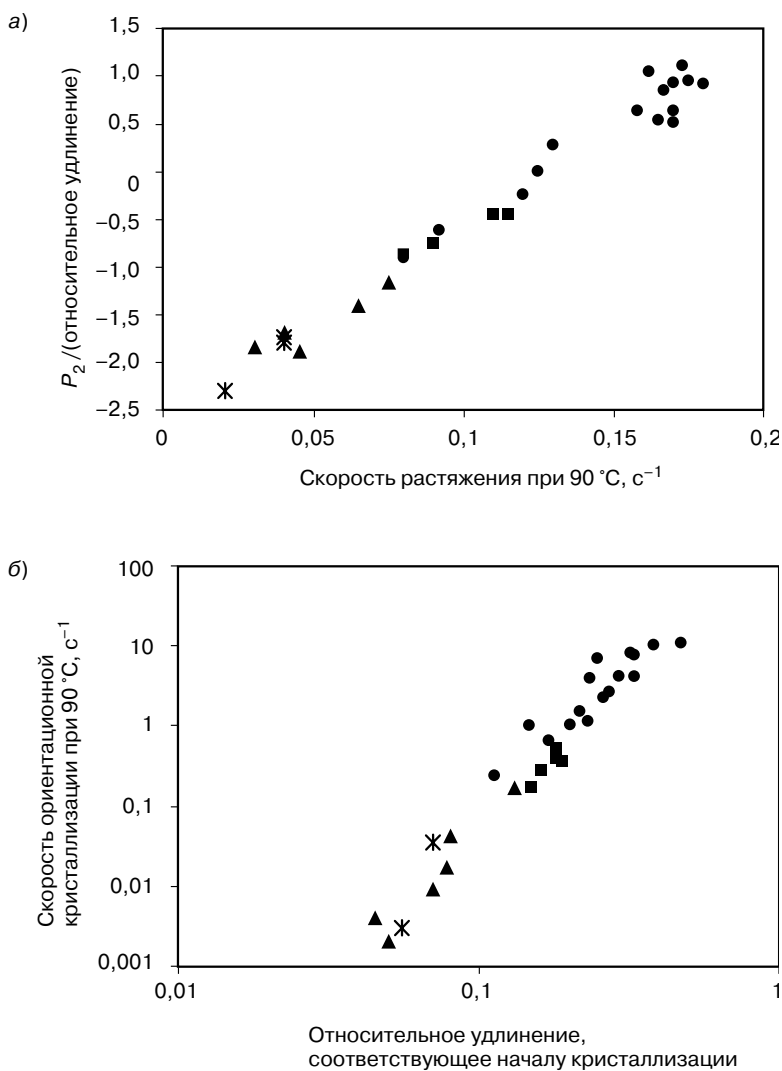


Рис. 5.3. Ориентация и кристаллизация ПЭТ после одноосного растяжения: а — ориентация; б — кристаллизация:
 ● — 90 °С; ■ — 100 °С; ▲ — 110 °С; ✱ — 120 °С

Тщательный контроль структуры пленки на стадии одноосной ориентации также является определяющим для последующих стадий процесса производства, где наблюдается косвенное влияние созданной в продольном направлении хорошей или дефектной структуры пленки. При растяжении в поперечном направлении (*Sideways draw, SWD*), например, серьезные изменения профиля могут возникнуть из-за несовместимой морфологии, полученной на стадии одноосной вытяжки в продольном направлении, в то время как явление коробления, возникающее на стадии термостабилизации в тентере, также чувствительно к тому же самому параметру.

5.2.3.3. Поперечная вытяжка с предварительным нагревом

Тентерная печь включает ряд зон, в которых температура воздуха строго контролируется, и которые выполняют различные задачи по приданию пленке определенных свойств. Первая зона, известная как поперечная вытяжка с предварительным нагревом, разработана, чтобы обеспечить температуру пленки обычно между 90 и 110 °С и с однородной морфологией структуры поперек ее ширины и по длине, на стадии процесса поперечной вытяжки. Фундаментальные исследования подтверждают, что когда одноосноориентированный ПЭТ повторно нагревают выше его температуры стеклования, начинает происходить значительная структурная реорганизация в виде вторичной кристаллизации [24], которая влияет на его физическое поведение [25, 26]. Поэтому в зоне предварительного нагрева также необходимо обеспечить строгий контроль температуры пленки в поперечном направлении для того, чтобы не только реализовывать минимальный разброс конечной температуры в выходной зоне, но также обеспечить одинаковую скорость нагрева в каждой точке пленки в поперечном направлении.

Для того чтобы все части пленки имели одинаковый профиль температуры во всей зоне предварительного нагрева, толщина пленки и эффективность локальной теплопередачи должны быть всегда одинаковыми в поперечном направлении. Теплопередача будет зависеть от локальной температуры воздуха и скорости, которая также должна быть одинаковой во всех областях зоны. Практически это трудно обеспечить, и вместо этого осуществляют в некоторой степени компенсацию путем достижения теплового равновесия перед выходом из зоны (рис. 5.4, пленка А). Однако рис. 5.5

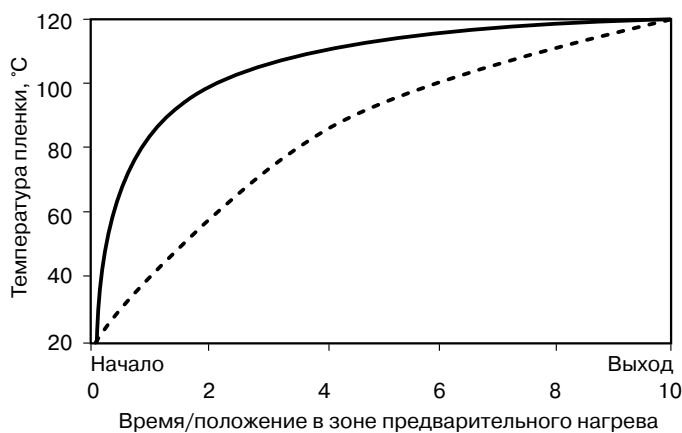


Рис. 5.4. Температура предварительно нагретой пленки поперек вытяжки:
— пленка А; - - - пленка Б

показывает, что степень кристалличности и микроструктура пленки в поперечном направлении изменяются неадекватно.

Кристаллизация одноосноориентированной пленки является функцией предыстории одноосной ориентации и времени пребывания в зоне предварительного нагрева. Для пленки 2 (рис. 5.5) это означает, что участки полотна, которые достигают тепло-

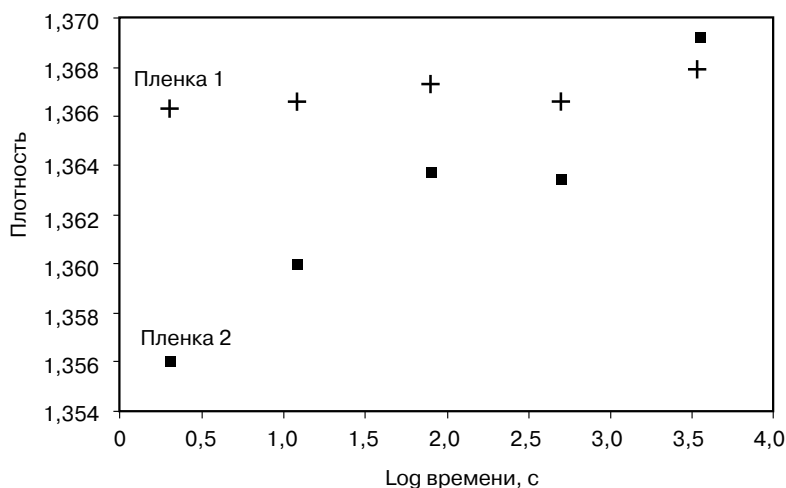


Рис. 5.5. Кристаллизация одноосноориентированной пленки:

■ — степень вытяжки при продольной ориентации $\times 3$; температура при продольной ориентации $85\text{ }^\circ\text{C}$; двойное лучепреломление 0,114; + — степень вытяжки при продольной ориентации 4; температура при продольной ориентации $100\text{ }^\circ\text{C}$; двойное лучепреломление 0,111

вого равновесия раньше, чем другие, будут иметь на выходе из зоны предварительного нагрева более высокую степень кристалличности, которая, в свою очередь, по-разному проявляется в последующей зоне поперечной вытяжки. Аналогично, если на выходе из зоны конечная температура пленки изменяется поперек ее ширины, то это также будет определять ее локальный модуль, предел текучести и деформационное поведение на следующей стадии поперечного растяжения.

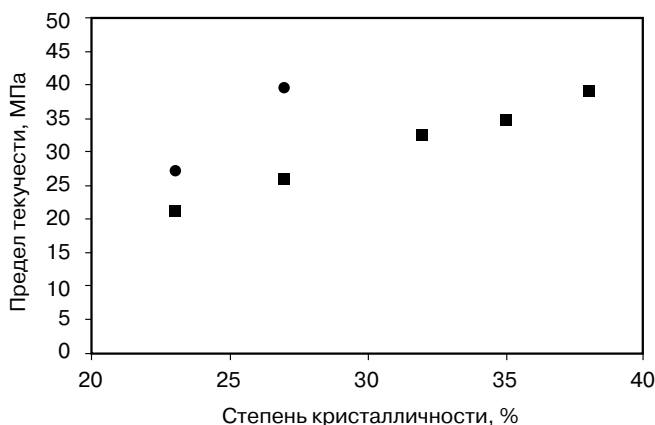


Рис. 5.6. Влияние кристалличности, возникшей в зоне предварительного нагрева при поперечной ориентации:

● — температура при поперечной ориентации $100\text{ }^\circ\text{C}$; ■ — температура при поперечной ориентации $110\text{ }^\circ\text{C}$

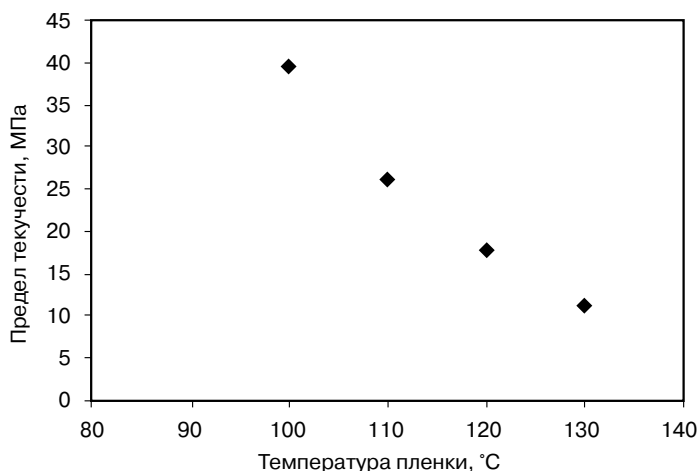


Рис. 5.7. Влияние температуры пленки на выходе из зоны предварительного нагрева при поперечной вытяжке на величину предела текучести

Рис. 5.6 показывает зависимость предела текучести одноосноориентированной ПЭТ-пленки от степени кристалличности при вытяжке в поперечном направлении. Очевидно, что если степень кристалличности в пленочном полотне значительно меняется по ширине, исчезнет условие даже для гомогенного растяжения в поперечном направлении, что приведет к проблемам, касающимся качества пленки. Это подтверждено экспериментально и расчетами методом конечных элементов. Более того, прочность при разрыве одноосноориентированной пленки при растяжении в поперечном направлении может составлять около 75 МПа при 100 °C; это показывает, что, в худшем случае, слабый контроль кристалличности в зоне предварительного нагрева может иметь катастрофические последствия в последующей зоне ориентации. Как показано на рис. 5.7, предел текучести также напрямую зависит от температуры.

Подобная логика применяется, когда контроль температуры поперек полотна в зоне предварительного нагрева связывают с качеством вытяжки в зоне поперечной вытяжки, достаточно независимой от степени кристалличности. Фактически колебания температуры пленки должны быть менее 10 °C, а предпочтительнее менее 5 °C, в любой точке зоны предварительного нагрева. Практически это является проблемой, так как многие особенности tenterной схемы процесса и ее управления вызовут изменение реальных условий в зоне.

5.2.3.4. Поперечная вытяжка

На второй стадии в tenterной печи кромки полотна проходят вдоль расходящихся рельсов, которые заставляют материал растягиваться в два раза, а фактически в три-четыре. Задача стадии поперечной вытяжки состоит в том, чтобы путем ориентации на молекулярном уровне придать пленке свойства в поперечном направлении (TD) до той точки, где она достигает равновесия или приблизительного равновесия по отношению к ориентации в продольном направлении (MD). Как и на первой стадии ориентации, пленка растягивается при температуре выше температуры стеклования.

Требуемая температура из-за ограниченного молекулярного движения составляет теперь более $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ [27, 28]. Однако, в отличие от продольной вытяжки, выполняемой при постоянной нагрузке, растяжение в поперечном направлении протекает с постоянной скоростью. Поперечная вытяжка обычно продолжается за пределами точки первоначального нагружения, что помогает минимизировать любые дополнительные изменения профиля поперек полотна [29, 30].

Более интересное и сложное явление — влияние коэффициента Пуассона¹, которое возникает под действием напряжений в пленке на этой стадии процесса и действует перпендикулярно направлению вытяжки, а именно, в продольном направлении. В результате скорость пленки в центре мгновенно становится ниже, чем по краям, и физическое замедление центральной части полотна по отношению к краям приводит к остановке процесса. Классическая демонстрация этой особенности включает простую маркировку поверхности пленки поперечными линиями, перед входом в tenterную печь, как показано на рис. 5.8. Затем выявляется коробление пленки с помощью линий поверхностной маркировки, которые кажутся изогнутыми или «волнообразными» на пленке при ее выходе из tenterа [31]. Пленка, следовательно, испытывает комплексное влияние полей напряжений в зоне поперечной вытяжки, от простого удлинения в ее центре до сочетания удлинения и сдвига ближе к ее краю. Неудивительно, что основная структура на микроскопическом уровне, формирующаяся в результате этого процесса, очень сложна [32–34].

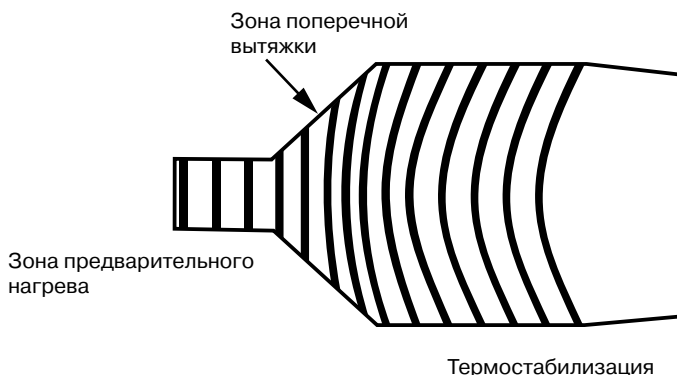


Рис. 5.8. Распространение макроскопических волн в пленке

Один из наиболее мощных методов для решения этой проблемы — измерение дифракции рентгеновских лучей (XRD). На рис. 5.9 представлена серия кривых интенсивности рассеивания X-лучей под большим углом (WAXS), которые были получены при использовании образцов, выбранных из середины ПЭТ-пленки из различных точек стадии поперечной вытяжки. Каждая кривая — это график интенсивности при $2\theta = 17,7^{\circ}$, который соответствует отражению (010) грани в кристаллической решетке ПЭТ и показывает относительную плотность кристаллов при конкретной де-

¹ Разницы механических свойств в продольном и поперечном направлении. — *Примеч. науч. ред.*

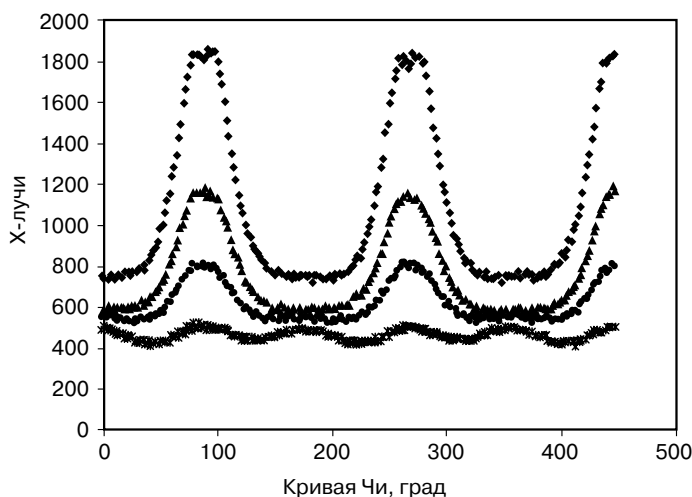


Рис. 5.9. Плоскости ориентации кристалличности при поперечном растяжении (степень продольной ориентации пленки $\times 3,6$):
 ◆ — степень поперечной вытяжки $\times 1$; ▲ — степень поперечной вытяжки $\times 1,8$; ● — степень поперечной вытяжки $\times 2,5$; ✕ — степень поперечной вытяжки $\times 3,5$

формации [35, 36]. При вращении образца в луче получается так называемая кривая Чи (*Chi*), которая показывает распределение ориентаций в ПЭТ кристаллах в поперечном сечении пленки. Как правило, при вращении на 360° видно четыре максимума, соответствующих преимущественным ориентациям кристаллов в продольном и поперечном направлениях.

Исходя из этих данных и зная, что общая степень кристалличности остается относительно постоянной во время процесса поперечной вытяжки [37], а средний размер кристаллов увеличивается в этой зоне, был установлен вероятный механизм, по которому развивается морфология двухосноориентированной ПЭТ-пленки.

В механическом поле поперечной вытяжки присутствуют большие кристаллы, пережившие первую стадию продольного растяжения, в то время как более мелкие, менее совершенные кристаллы разрушаются. Перемещение кристаллов из продольного в поперечное направление не вызывает появления новых кристаллов, ориентированных в поперечном направлении. Вернее, вторичное образование кристаллов генерируется по механизму, подобному механизму образования их в продольном направлении, а именно путем нуклеации, которая усиливается за счет очевидного усиления переохлаждения при ориентации и растет.

Влияние коробления пленки на ее основную микроструктуру может быть продемонстрировано похожим образом при использовании кривой Чи. На рис. 5.10 показан результат, полученный для образца пленки в трех точках поперек ее ширины [38]. Принципиальная ориентированная упаковка двух кристаллических образований, очевидно, переходит из продольного в поперечное направление в результате сдвиговых нагрузок, описанных ранее. На практике степень этой ротации, как мы видим, увеличивается поперек пленки от центра к краю.

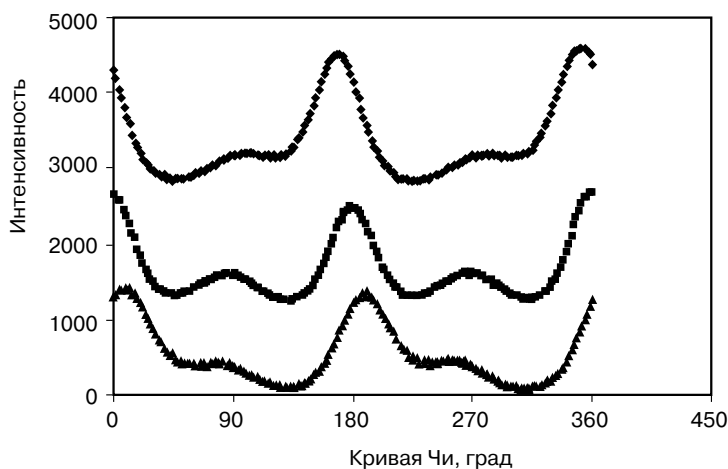


Рис. 5.10. Ориентация кристаллов поперек пленки (степень вытяжки пленки $\times 3,4$ и $\times 3,6$): \blacklozenge — около левого края; \blacksquare — центр пленки; \blacktriangle — около правого края

Хотя это качественное описание развития микроструктуры при поперечном растяжении, большая часть механизма была выявлена в количественном отношении последующим анализом пленки [39–41], и продолжается работа по установлению кинетики преобразований с использованием метода разрешения во времени рентгеновских лучей на синхротроне. Первые результаты, представленные в табл. 5.1, показывают, что константа скорости кристаллизации в двухосноориентированной пленке непосредственно после растяжения меньше, чем для одноосноориентированной пленки. Однако скорость кристаллизации является существенной по шкале времени процесса и критической при повышенных температурах, которым система будет подвергаться в конечной зоне термостабилизации в тентерной печи.

Таблица 5.1. Кристаллизация двухосноориентированного ПЭТ*

Температура, °C	Конечная степень вытяжки (продольная \times поперечная)	Скорость кристаллизации, s^{-1}
90	3,3 \times 1,0	8,9
90	3,4 \times 2,8	8,3
90	3,5 \times 3,5	7,0
120	3,7 \times 1,0	18,6
120	3,0 \times 2,1	17,6
120	3,3 \times 3,0	10,1
120	2,7 \times 3,4	9,5
120	3,4 \times 3,2	8,1

*Процесс двухосной ориентации проводился в одну стадию.

Снова стоит напомнить, что фундаментальные знания поведения полиэфира, его молекулярной ориентации, молекулярной релаксации и кристаллизации могут быть

объединены с моделями теплопередачи и конструктивными моделями переработки пленки. Это дает инженеру-технологу законченное представление о поведении материала во время прохождения и после стадии поперечного растяжения и обеспечивает прогноз поведения и свойств для разработки конечного продукта.

5.2.4. Термостабилизация

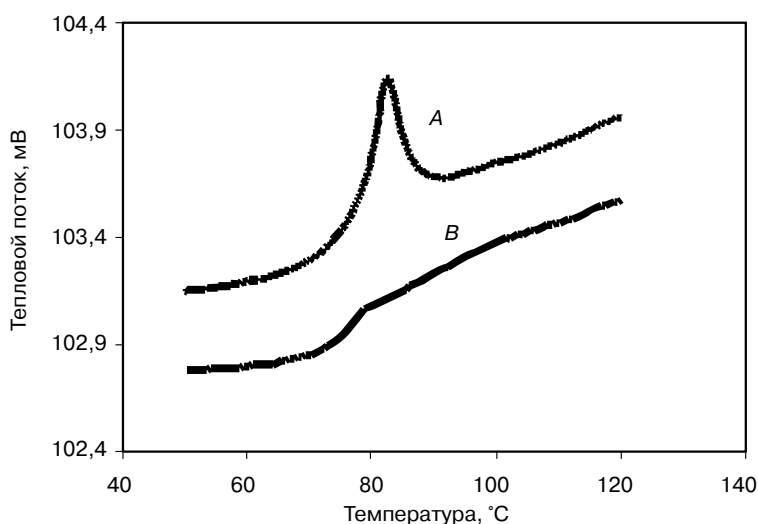
Заключительная стадия в tenterной печи предназначена для формирования кристаллической структуры в пленке, которая будет сохранять повышенные механические свойства, полученные на стадии растяжения, и является более стабильной во времени и при разной температуре.

Стадия процесса термостабилизации или кристаллизации включает три или более областей в tenterной печи, причем каждая с независимым регулированием температуры и возможностью корректировать поперечные размеры полотна. Так, пленка может подвергаться воздействию тепла и деформации по нескольким программам для оптимизации ее конечных свойств. Температура пленки может превышать 230 °C и, хотя время пребывания может быть только несколько секунд, этого достаточно для изменения плотности, эквивалентной 30–40 % росту степени кристалличности. В то же самое время в некристаллических (аморфных) областях пленки может происходить существенная молекулярная релаксация, которая может протекать вместе или без макроскопической релаксации напряжений, и могут даже происходить химические реакции, такие как переэтерификация [42].

Было много сообщений относительно природы и механизма структурных изменений в полиэфирной пленке при типичных условиях на стадии термостабилизации, и некоторые статьи предлагают превосходные обзоры для дополнительной информации [37, 43–48]. Однако следует признать, что поведение пленки в зоне термостабилизации промышленной линии часто трудно воспроизвести в лабораторных условиях. Множество факторов, таких как релаксация напряжений в продольном и поперечном направлениях, деформация на выходе из экструдера и скорость охлаждения, накладываются на поведение двухосноориентированной пленки, и их взаимодействие может вызывать сложное и часто трудно учитываемое влияние на структуру и свойства изготовленной в промышленных условиях пленки.

Например, кривая *A* на рис. 5.11 получена дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) ПЭТ-пленки приблизительно через два года после изготовления. Кривая показывает ярко выраженный эндотермический пик в области температуры стеклования, вызванный уменьшением свободного объема во времени. Кривая *B* (рис. 5.11) показывает соответствующую кривую для похожей пленки непосредственно после изготовления, пока не начался процесс старения [49]. Поэтому пленка, которая выходит после стадии термостабилизации, является метастабильной [50]. Менее заметное и часто более важное поведение как следствие стадии термостабилизации, которое демонстрирует пленка, приведено в табл. 5.2.

Если вся физическая анизотропия не может исчезнуть из некристаллической (аморфной) фракции двухосноориентированной ПЭТ-пленки, она будет давать остаточную усадку при повышенных температурах. Управляя температурой пленки и релаксацией напряжений во время стадии термостабилизации, можно достигнуть



Дифференциальная сканирующая калориметрия промышленной ПЭТ-пленки

Таблица 5.2. Остаточная усадка в ПЭТ-пленке

Температура термостабилизации, °С	Релаксация напряжений	Остаточная усадка при 150 °С	
		Продольное направление	Поперечное направление
210	Нет	1,90	2,30
220	Нет	1,78	1,59
230	Нет	0,92	1,39
210	Только вдоль	-0,32	2,40
210	Только поперек	1,76	0,16

значительного регулирования этой характеристики пленки. Однако это регулирование не может осуществляться при всех температурах во время выхода из tenterной печи, и на практике в конечной пленке будут в некоторой степени существовать замороженные напряжения. Оба явления подчеркивают то, что процесс термостабилизации не может привести к истинному структурному равновесию в пленке. При высоких температурах в tenterной печи можно приблизиться к стабильной структуре, но это не даст равновесной структуры в условиях окружающей среды. После выхода из зоны термостабилизации и быстрого охлаждения материал пленки не способен достигнуть структурного равновесия при комнатной температуре и, следовательно, будет иметь свойства, зависящие от времени и температуры. Тем не менее пленка, которая выходит после стадии термостабилизации в tenterной печи, — готовый продукт, и все знания о ее структуре и составе на этой стадии являются ценными для предсказания или обеспечения ее конечных свойств. Таким образом, была собрана богатая информация о взаимосвязи «структура–свойство» полиэфирной пленки. Кроме того, модели процесса и материала, которые являются все более и более убедительными, также дают

способы предсказания определенных свойств. Например, понимание, предсказание и регулирование размерной точности промышленных полиэфирных пленок всегда имели ключевое значение [51–54], и эта характеристика наиболее сильно зависит от условий производства на конечной стадии термостабилизации. Аналогично ряд других свойств готовой пленки, которые в сильной степени зависят от степени кристалличности или ориентации аморфной фазы, будет в большой степени зависеть от условий процесса термостабилизации [55–59].

Однако существующие и перспективные области применения требуют все более точной детализации процесса получения пленки. Следовательно, становится более важным учитывать совокупное влияние всех стадий процесса производства на конечную структуру и свойства пленки для изготовления ее в соответствии с необходимыми стандартами. Очевидно, что стратегия рассмотрения процесса в целом осуществляется с помощью статистических и феноменологических моделей. Однако поскольку это выявляет и подчеркивает то, как многие свойства полиэфирной пленки главным образом коррелируют с ее химическим составом, становится также необходимым расширить модель «процесс–свойство» за счет включения информации о природе полиэфира. Более подробно это описано в разделе 5.3.

5.2.5. Продольная резка и намотка

Можно утверждать, что производство высококачественных, плотных и прочных рулонов пленки зависит от успешного регулирования полотна пленки, начиная с ранней стадии на пленочной линии. Во время процесса необходимо сохранять натяжение пленки, чтобы исключить провисание, появление складок или обертку вокруг валков. Поэтому важен хороший контроль скорости двигателей. Общая скорость определяется скоростью охлаждающего барабана, поэтому должна быть предусмотрена автоматическая регулировка всех двигателей при изменении скорости охлаждающего барабана. На практике каждый двигатель связан с предыдущим двигателем так, чтобы изменение скорости в любой точке линии привело к регулированию скорости всех последующих двигателей. В критических точках линии, особенно между стадиями полива пленки и продольного растяжения, продольного растяжения и ширильной рамой, рамой и намоткой, измеряют натяжение пленки и регулируют скорость двигателей последующих стадий процесса — обычно автоматически — для поддержания заданного уровня натяжения. Когда пленка выходит из тентера, необходим тщательный контроль натяжения для сохранения хорошей плоскостности пленки. Пленка вытягивается из тентера с помощью зазора «оттяжного зажима» (рис. 5.12). Непосредственно перед этим зажимом пленка проходит над неприводным валком, установленным на станине для измерения натяжения в пленке, проходящей над валком. В качестве альтернативы используется «танцующий» валок, от смещения точки равновесия которого зависит определение отклонения от заданного натяжения.

При запуске — первоначальной заправке пленки — приемное устройство (натяжной зажим) является индикатором первоначального контроля натяжения. В то время как пленка не натянута вокруг тянущего валка, зажимы приемного устройства будут ускоряться, чтобы убрать провисание и восстановить натяжение пленки. Во время

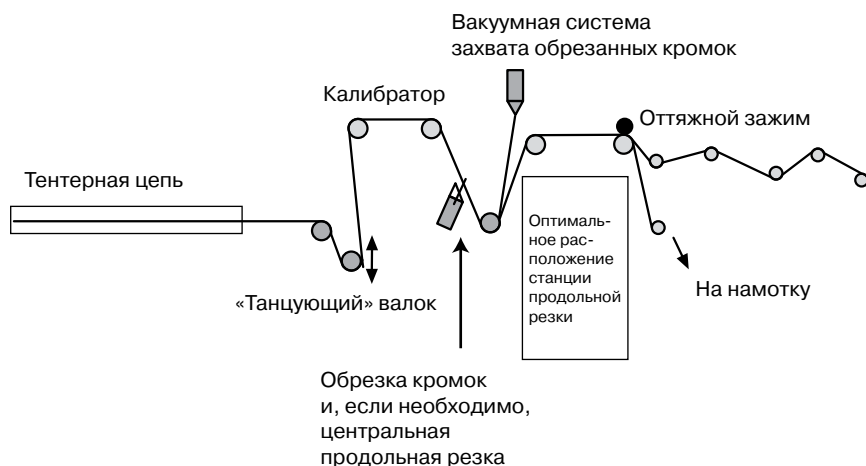


Рис. 5.12. Приемная (транспортирующая полотно) часть

нормальной работы используется валок натяжения для регистрации натяжения полотна, и он может использоваться для контроля натяжения при отводе пленки. Натяжной зажим состоит из двух валков: ведомый хромированный стальной валок и покрытый резиной стальной тянущий валок, расположенный на пневматически управляемом прижимном рычаге. Прижим создается для предотвращения проскальзывания пленки по поверхности резинового валка. Чтобы избежать искажения поверхности пленки и возможного коробления, пленка должна быть однородной по ширине.

5.2.5.1. Поточная (*in-line*) продольная резка и утолщение (или тиснение) кромок

Некоторые линии имеют единственный намотчик на полную ширину пленки, выходящей из тентера, наматывающий по принципу валковой мельницы на стальном сердечнике для последующей продольной резки. На большинстве линий, производящих пленку толщиной больше 23 мкм или широкие более тонкие пленки шириной более 3 м, выполняют продольную резку непосредственно на линии и последующую намотку двух или более бобин на отдельных намоточных устройствах. Вообще (но не всегда) на более толстых пленках перед намоткой делают тиснение на кромках. Создание тиснения делает более плотной область у кромки пленки, так что это поддерживает тисненую часть в напряжении во время намотки пленки. Это также позволяет создавать прослойку воздуха между соседними слоями пленки, предотвращать любое поверхностное повреждение при движении одного слоя по следующему слою. Головки для нанесения тиснения смонтированы на поперечной балке и могут быть установлены поперек полотна пленки в месте, где оно будет впоследствии разрезаться (рис. 5.13). Они состоят из тиснильного валка, опорного валка и устройства удаления любых произведенных обрезков.

Производящий тиснение валок — обычно узкое стальное колесо патентованной конфигурации. Оно вдавлируется в пленку, которая с другой стороны опирается на

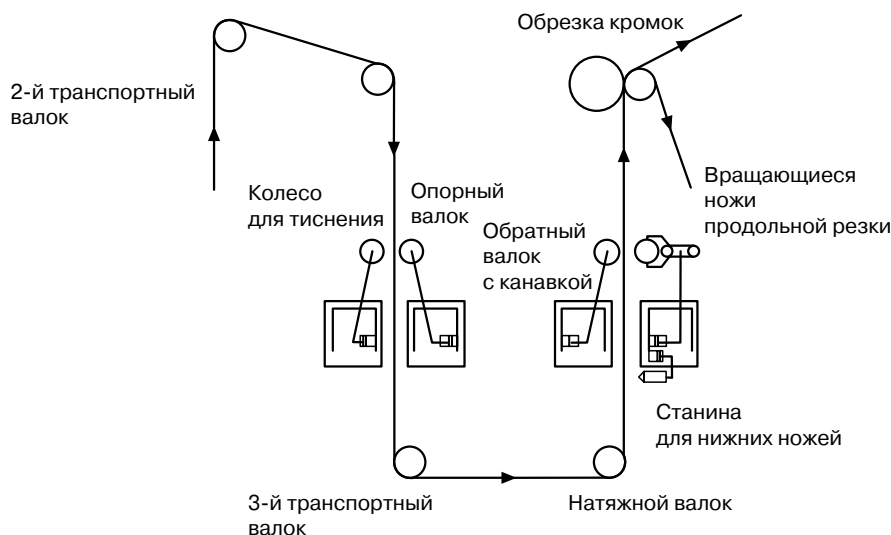


Рис. 5.13. Установка для нанесения тиснения и продольной резки

более широкий опорный валок. Заостренная поверхность вала деформирует пленку за счет определенной величины врезания шаблонов, и, следовательно, поднимает ранее плоскую поверхность. Тиснильный и опорный валки приводятся в действие пневматическими цилиндрами. Давление тиснения контролируется пневматикой в соответствии с высотой требуемой деформации пленки. Если происходит прерывание процесса, такое как разрыв пленки, тиснильный и опорный валки останавливаются и отводятся в сторону для предотвращения механического повреждения при последующей перезаправке.

Установка продольной резки располагается после приспособления для тиснения и разработана для разрезания основного полотна пленки шириной, требуемой для каждого намотчика. Режущие головки и иногда держатели ножей или валки поддерживаются поперечными опорами аналогично головкам для нанесения тиснения. Их ставят в определенное положение поперек полотна. Системы нанесения тиснения, продольной резки и подложек должны устанавливаться в точное положение поперек полотна и обычно соединяются вместе.

Пленку разрезают различными методами, обычно используя бритвенные лезвия для более тонких пленок и вращающийся нож для более толстых пленок. Важно, чтобы пленка с обрезанной кромкой была плоской для предотвращения наращивания «высокого края», и чтобы образование обрезанных отходов сводилось к минимуму. Бритвенное лезвие является самой простой конструкцией и иногда колеблется, чтобы положение надреза передвигалось вдоль отрезаемой кромки. Вращающийся нож более сложен для настройки. Он состоит из двух круглых лезвий, которые совместно прижимаются к полотну с помощью пневматики. Небольшое перекрытие и угловое смещение между лезвиями должны быть точными; однако качество и чистота обрезной кромки при этом для более толстых пленок значительно выше.

Заключительная стадия продольной резки — цикл утилизации и регенерации. Пленка в зажимах или вблизи от них в tenterной печи является очень толстой и не может быть намотана. Она разрезается на намоточном устройстве и кромка отправляется на регенерацию. Здесь она соединяется с отходами пленки и режется на пластинки, или уплотняется до формы макрочастиц, или повторно экструдирована с образованием гранул. Этот регенерированный полимер подается вместе с исходным полимером в начало процесса получения пленки или в процесс непрерывной полимеризации.

5.2.5.2. Условия намотки

После выхода из tenterа пленка может либо наматываться в бобины на картонные шпули, которые будут посланы непосредственно потребителю как «прямая передача» (*direct hand-over, DHO*), либо на бегуны, на которых она разрезается впоследствии за пределами линии на отдельном «перемоточно-режущем устройстве». На большом количестве пленки *DHO* делают тиснение перед намоткой, чтобы условия намотки были менее жесткими. Часть пленки *DHO* и почти вся пленка, порезанная на «перемоточно-режущем устройстве», наматываются без тиснения. В этом случае условия намотки и поверхностные свойства пленки оказывают решающее влияние на качество бобин. Условия намотки должны тщательно контролироваться для производства бобин без дефектов и в достаточной степени стабильных для переработки в процессах упаковки, распределения и потребления.

Для намотки пленки на бобину и предотвращения рыхлости и биения пленки машине требуется незначительное натяжение. Слои части гладкой пленки прилипают (или «блокируются») друг к другу, заставляя пленку «складываться» на бобине и приводя к деформации пленки при намотке. По этой причине применяют тиснение на пленке.

Когда отбортованная пленка наматывается на бобину, воздух проникает между слоями, поскольку поверхностные неровности держат слои на небольшом расстоянии друг от друга. Это создает «подушку», позволяющую проходить некоторой релаксации напряжений, снижает возможность образования складок, и также уменьшает влияние разнотолщинности пленки, которые могут локально деформировать пленку на бобине. При увеличении скорости намотки больше воздуха переносится с пленкой и захватывается между слоями. Когда захватывается слишком много воздуха, слои пленки могут смещаться в стороны по отношению друг к другу, образуя «телескоп» или «вздутие» на бобине. Для предотвращения этого пленка наматывается с помощью «разравнивающего вала», который пропускает пленку по кругу перед тем, как она коснется наматывающей бобины (рис. 5.14). Давление на поверхность наматывающей бобины, создаваемое разравнивающим валом, может изменяться для варьирования количества захватываемого воздуха. Обычно это давление сохраняют постоянным во время намотки на шпулю, но оно будет увеличиваться, если, например, увеличится скорость намотки.

Натяжение, создаваемое для пленочного полотна во время намотки, также является важным для формирования хорошей бобины с тиснением. Обычно применяется форма «сужающегося» натяжения, где натяжение уменьшается контролируемым способом по мере увеличения диаметра. Практически, хотя натяжение называют сужа-

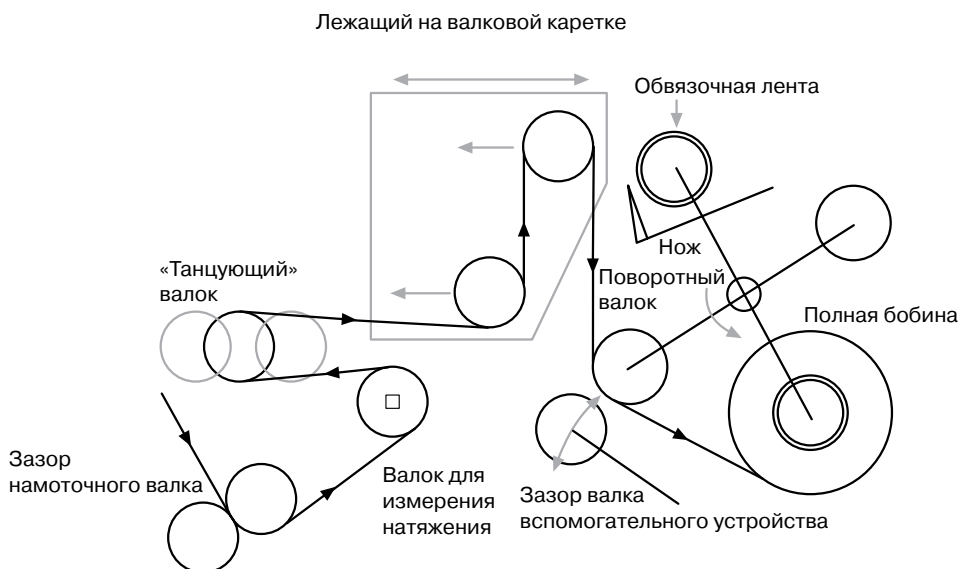


Рис. 5.14. Типичная схема намотки

ющимся, используют контроль крутящего момента открытой петли, когда мощность двигателя наматывающего устройства увеличивается по мере увеличения диаметра, но не до той степени, которая требуется для постоянного натяжения намотки. Также обычно производят некоторую компенсацию влияния инерции и скорости при ускорении и замедлении в начале и конце намотки шпули.

5.2.6. Утилизация и регенерация

Пленка в зажимах и вблизи них очень толстая и не может быть намотана. Она отрывается на наматывающем устройстве и направляется на регенерацию. Здесь она смешивается с отходами пленки и либо режется на хлопья, либо уплотняется до формы макрочастиц, либо повторно экструдирована с образованием гранул. Этот вторичный полимер загружается с исходным полимером в начале процесса изготовления пленки или подается на процесс полимеризации.

5.3. Полимер, процесс и свойства

Качество и вязкость сырья могут оказывать значительное влияние на эффективность процесса получения пленки, а именно, на сложную взаимосвязь между полимером, процессом и свойствами [60, 61]. Незначительные изменения полимерного сырья могут сделать полимер перерабатываемым в пленку, пока параметры процесса производства пленки не будут подогнаны под это изменение, и эти проблемы усугубятся, если изменения произошли в составе полимера для различных марок производимой пленки. Из-за того что требуется междисциплинарная квалификация для понимания

и управления этими изменениями в процессе производства пленки, взаимосвязь между полимером, процессом и свойствами часто опускается в обсуждениях такого типа. Поэтому лучше это рассматривать отдельно, чем включать в описание процесса.

5.3.1. Полимер

Структура полимера, прежде всего, контролируется с помощью состава, который устанавливает основной класс полимера и, соответственно, химические и физические свойства. На это, однако, накладывается ряд нюансов, которые могут иметь существенное влияние на свойства полимера. Молекулярная масса полимера, молекулярно-массовое распределение, является ли полимер линейным или разветвленным, наполненным или ненаполненным, тип наполнителя и степень наполнения и тип концевых групп — все вносит свой вклад в характеристики полимера.

Структура полимера и состав определяют, является ли полимер кристаллизующимся или аморфным, и если кристаллизующимся, то важны скорость кристаллизации и степень кристалличности. Структура полимера также влияет на конформационные изменения, которым полимер может подвергнуться, и таким образом влияет на температуры стеклования и плавления. Эти изменения молекулярной морфологии вносят свой вклад в поведение полимера в расплаве и реологию полимера.

5.3.2. Процесс

Как уже упоминалось выше, структура и реология полимера глубоко взаимосвязаны. Проще говоря, эти факторы определяют условия переработки. Кроме того, как описано в разделе 5.2, в дальнейшем накладывается влияние самого процесса на морфологию полимера и уровень ориентации и кристалличности готового изделия.

5.3.3. Свойства

Полимер и процесс на основании взаимосвязи, описанной выше, по существу определяют свойства готового изделия, а именно механические свойства, прозрачность, размерную точность, атмосферостойкость, температуру эксплуатации, барьерные свойства и так далее.

Перечень факторов, описанных выше под этими тремя заголовками, ни в коем случае не является полным, а предназначен для иллюстрации того, как незначительное изменение в полимере может иметь разрушающее влияние на процесс и свойства. В экстремальных случаях эти незначительные эффекты могут сделать полимер неперерабатываемым. Взаимосвязь этих факторов может быть более подробно показана при повторном возвращении к анализу процесса получения пленки, описанному выше.

Экструзия. Задача экструзии состоит в том, чтобы расплавить полимер и обеспечить постоянный приток полимера к головке. Любое изменение условий экструзии вызовет колебания производительности и приведет к изменениям толщины при охлаждении пленки. Эти изменения толщины будут сохраняться во время всего процесса и проявляться в готовой пленке, что, без сомнения, нежелательно. Кроме описанного процесса, влияющего на изменение толщины, параметры полимера,

определяющие реологию, будут также влиять на толщину по той же самой причине. Поэтому изменения молекулярной массы и молекулярно-массового распределения и незначительная перестройка структуры ПЭТ, влияющие на температуру стеклования и плавления, такие как степень сополимеризации или содержание диэтиленгликоля, могут потенциально влиять на толщину. Реакции деструкции, которым может подвергаться ПЭТ, влияют на состав полимера и условия экструзии: они могут приводить к обесцвечиванию и поверхностным дефектам на пленке. Изменение молекулярной массы и разветвление вследствие деструкции и увеличение содержания деструктированного полимера в экструдере также будут влиять на поведение полимера в расплаве и на стабильность процесса экструзии.

Полив. Как обсуждалось в разделе 5.2, характеристики полимера, такие как степень сополимеризации, степень разветвленности и молекулярная масса, которые влияют на скорость кристаллизации, также будут иметь существенное влияние на процесс полива.

Протяжка. Процесс протяжки проводится выше температуры стеклования ПЭТ, и характеристики полимера, отмеченные выше, которые влияют на температуру стеклования, будут тонко влиять на процесс протяжки и, следовательно, механические свойства пленки.

Термостабилизация. Характеристики полимера, которые влияют на особенности кристаллизации, также будут иметь существенное влияние на процесс термостабилизации, и, следовательно, на конечные свойства пленки, такие как низкая усадка и размерная точность, химическая стойкость, плоскостность и расслаивание.

Намотка. Готовая пленка наматывается после процесса термостабилизации. Важно получить однородную плотно намотанную бобину. Эта стадия процесса определяется условиями процесса, но даже здесь на технологичность намотки пленки будет влиять изменение внутренней жесткости полимера, например, присутствие сомономеров.

В некоторых случаях на взаимосвязь между полимером, процессом и свойствами решающее влияние оказывают характеристики полимера, в других случаях — характеристики процесса. Более того, особенности процесса или свойства полимера могут оказывать положительный эффект на некоторые конечные свойства и отрицательный эффект на другие свойства, например, увеличение степени вытяжки приводит к увеличению предела прочности при растяжении, но отрицательно сказывается на усадке, а увеличение кристалличности полимера увеличивает модуль упругости пленки, но может привести к разрывам полотна во время процесса производства пленки. Эти факторы нужно понимать и регулировать для успешного внедрения новых видов процессов производства пленки или при изменении условий процесса.

5.4. Поверхностные и объемные свойства

5.4.1. Свойства пленки

В результате описанного процесса производят рулоны ПЭТ-пленки, которая имеет требуемые для стандартной ПЭТ-пленки свойства, а именно: высокую механическую

прочность, хорошую гибкость, превосходные оптические свойства, плоскостность и размерную стабильность и толщины 0,6–500 мкм. Температурные характеристики ПЭТ-пленки (табл. 5.3) позволяют сохранять физические, химические и электрические свойства в широком температурном интервале при хорошей стойкости к тепловому старению до 150 °С¹.

Механические свойства ПЭТ-пленок представлены в табл. 5.4. ПЭТ сохраняет свои физические свойства, включая предел прочности, прочность при многократном изгибе и прочность на раздир в широком температурном интервале (от –70 °С до 150 °С). Твердость пленки определяет очень высокую износостойкость. ПЭТ-пленка не содержит пластификаторов, что является главным преимуществом в области упаковки потребительских товаров, и в большинстве случаев не становится хрупкой со временем.

Химические свойства ПЭТ-пленки (см. табл. 5.5 и 5.6) включают превосходную стойкость к большинству химикатов. ПЭТ-пленка практически непроницаема для большинства химических реагентов, растворителей, пропитывающих веществ и лаков. ПЭТ-пленка растворяется гексафтор-2-пропанолом, метакрезолом и ортохлорфенолом и разрушается при воздействии 35 % азотной кислоты, 10 % гидроксида аммония и *n*-пропиламина. ПЭТ-пленка также имеет очень низкую влагопроницаемость и абсолютную стойкость к загрязнению различными химикатами и продовольственными продуктами. Барьерные свойства по отношению к газу и пару могут быть значительно улучшены путем нанесения барьерного покрытия, такого как поливинилиденхлорид, или вакуумной металлизацией.

Таблица 5.3. Температурные свойства пленки *Mylar*[®] толщиной 23 мкм

Свойства	Типичное значение	Метод испытания
Температура плавления	253–255 °С	<i>ASTM D3418-82</i>
Усадка (150 °С, 30 мин):		
продольное направление	1,5 %	<i>ASTM D1204-78</i>
поперечное направление	1,2 %	
Коэффициент термического расширения при 30–50 °С	$1,7 \cdot 10^{-5}$ см/см/°С	<i>ASTM D696-44</i>
Термосвариваемость	Без покрытия или обработки отсутствует	
Теплоемкость, 25 °С	1,32 Дж/г/°С	
Теплопроводность	0,15 Ватт/(м · К)	

ПЭТ-пленка имеет превосходные электроизоляционные свойства (табл. 5.7).

Из-за ее превосходных термических, изоляционных и влагостойких свойств ПЭТ-пленка широко используется в электротехнике. Однако для многих специальных областей требуется дальнейшая модификация поверхностных или объемных свойств, как показано в разделах, приведенных ниже.

¹ Типичные свойства пленки общего назначения марки *Mylar*[®] толщиной 23 мкм приведены в табл. 5.3–5.7 только в демонстрационных целях и не предназначены для использования в качестве расчетных данных.

Таблица 5.4. Механические свойства пленки *Mylar*[®] толщиной 23 мкм

Свойства	Типичное значение	Метод испытания
Прочность при разрыве	29 000 psi	ASTM D882-80
Продольное направление при 25 °С	200 МПа	
Модуль упругости при растяжении	565 500 psi	ASTM D882-80
Продольное направление при 25 °С	3900 МПа	
<i>Относительное удлинение при разрыве</i>		
Продольное направление при 25 °С	130%	ASTM D882-80
Напряжение при относительном удлинении 5 %	15 200 psi	ASTM D882-80
Продольное направление при 25 °С	105 МПа	
Плотность при 25 °С	1395 г/см ³	ASTM D1505-66
<i>Стойкость к многократному изгибу</i>		
При нагрузке 1 кгс и 25 °С	100 000 циклов	ASTM D2176-63
<i>Прочность на раздир</i>		
Исходная при 25 °С	294 Н/мм	ASTM D1004-66
С надрезом при 25 °С	7,4 Н/мм	ASTM D1922-67
Коэффициент трения (кинетический) при 25 °С	0,33	ASTM D1003-61
Коэффициент преломления (AB 8E при 25 °С)	1,64 ND25	ASTM D542-50
Коэффициент гигроскопического расширения	1,0 × 10 ⁻⁵ мм/мм % относительной влаж- ности	

Таблица 5.5. Химические свойства пленки *Mylar*[®] толщиной 23 мкм

Свойства	Типичное значение	Метод испытания
Абсорбция влаги (выдержка 24 часа при 23 °С)	Менее 0,8 %	ASTM D570-63
<i>Газопроницаемость</i>		
Двуокись углерода при 25 °С	6 cc/(м ²) (24 ч) (атм)/(мм)	ASTM D1434-72
Водород при 25 °С	39 cc/(м ²) (24 ч) (атм)/(мм)	ASTM D1434-72
Азот при 25 °С	0,4 cc/(м ²) (24 ч) (атм)/(мм)	ASTM D1434-72
Кислород при 25 °С	2,3 cc/(м ²) (24 ч) (атм)/(мм)	ASTM D1434-72
<i>Паропроницаемость*</i>		
Ацетон при 40 °С	0,87 г/(м ²) (24 ч)/(мм)	Мод. ASTM E96-80
Бензин при 25 °С	0,14 г/(м ²) (24 ч)/(мм)	Мод. ASTM E96-80
Тетрахлоруглерод при 40 °С	0,03 г/(м ²) (24 ч)/(мм)	Мод. ASTM E96-80
Этилацетат при 40 °С	0,03 г/(м ²) (24 ч)/(мм)	Мод. ASTM E96-80
Гексан при 40 °С	0,05 г/(м ²) (24 ч)/(мм)	Мод. ASTM E96-80
Вода при 37,8 °С	0,70 г/(м ²) (24 ч)/(мм)	Мод. ASTM E96-80

* Паропроницаемость при частичном давлении пара при температуре испытания.

Таблица 5.6. Химическая стойкость пленки *Mylar*[®] толщиной 23 мкм

Свойства	Прочность при разрыве, % сохранения	Относительное удлинение при разрыве, % сохранения	Износостойкость, % сохранения
<i>Химическая стойкость</i>			
Уксусная кислота, ледяная*	100	100	100
Соляная кислота (10 %)*	100	100	100
Гидроксид натрия (2 %)*	100	100	70
Гидроксид аммония (10 %)*	0	0	0
Трихлорэтилен*	100	100	100
Минеральное масло (выдержка в течение 24 ч при 100 °С)	92	88	87
Этанол*	100	100	100

* Выдержка в течение 31 дня при 23 °С.

Таблица 5.7. Электрические свойства пленки *Mylar*[®] толщиной 23 мкм

Свойства	Типичное значение	Метод испытания
Диэлектрическая прочность 25 °С, 50 Гц, 50 мм электрод	6400 В	<i>ASTM D149-64</i>
Диэлектрическая постоянная 25 °С, 1 КГц	3,2	<i>ASTM D150-81</i>
Фактор диссипации 25 °С, 1 КГц	0,005	<i>ASTM D150-65</i>
Объемное удельное сопротивление 25 °С	10^{18} Ом · см	<i>ASTM D257-78</i>
Поверхностное удельное сопротивление 25 °С 30 % относительная влажность	10^{16} Ом · см ²	<i>ASTM D257-78</i>
Стойкость к коронному разряду 1000 В	5 ч	<i>ASTM D2275-80</i>

5.4.2. Покрытие

ПЭТ является достаточно инертным полимером и для многих применений поверхность пленки изменяется путем нанесения покрытия или адгезионного ламинирования другими материалами, например, пленка для упаковки будет лакироваться для восприятия чернил или адгезивов, а пленка для фотографических применений будет протравливаться для нанесения фоточувствительных покрытий. Необработанная пленка будет требовать обработки адгезионными веществами для модификации поверхности настолько, чтобы позволить таким покрытиям склеиваться с ней. Также покрытия применяют для достижения других поверхностных эффектов, таких как антистатические свойства, барьерные свойства (по отношению к воде, кислороду,

углекислому газу, запахам), релаксационных и фрикционных характеристик. Химия и коллоидная химия этих применений обширна и сложна и находится за пределами рассмотрения настоящей книги. Однако можно сказать, что покрытие часто содержит материал с «первичным эффектом», главным для получения необходимого воздействия (может требоваться достижение нескольких воздействий). Например, в случае адгезионно-активированного покрытия этот материал — часто сополимер типа акрилового, винилового, полиэфирного или полиуретанового. В простейшем случае все другие компоненты этого покрытия должны, по существу, облегчить однородное распределение (и последующее сцепление) целевого полимера в пленке. Следовательно, смачивание, текучесть, сушка, формирование пленки и кинетика отверждения покрытия во время процесса поверхностной обработки — все являются важными факторами, которые следует рассматривать при формировании материалов покрытия. Обычный состав на водной основе может содержать раствор или дисперсию реакционного полимера вместе со смачивающим агентом (поверхностно-активным веществом или со-растворителем), сшивающий агент или катализатор, регулятор pH, пленкообразующее вещество (коалесцент, пластификатор), пеногаситель, антиблок и т. д. Очевидно, что отдельный компонент может оказывать влияние в нескольких областях. Смачивание поверхности ПЭТ (~43 дин/см) может быть уменьшено обработкой пламенем или коронным разрядом до нанесения покрытия. Сшивающий агент может быть одновременно реактивным по отношению к поверхности ПЭТ (гидроксильные и карбоксильные концевые группы) и влиять на полимер; обычно используются многофункциональные эпоксидные, азиридиновые, изоцианатные и меламинформальдегидные смолы.

ПЭТ-пленку обычно покрывают или в линии (*in-line*), или автономно (*off-line*). Для нанесения покрытия *in-line* обычно применяют материалы на водной основе и выполняют это между стадией продольной вытяжки и перед входом в тентер, в то время как покрытие *off-line* включает размотку и обработку поверхности предварительно намотанных бобин пленки покрытиями на водной основе или на основе растворителя. В обоих случаях покрытие может быть нанесено с одной или с обеих сторон, и некоторые пленки имеют различные покрытия с разных сторон. Покрытия в основном наносятся путем офсетной глубокой печати или глубокой печатью. Важно обеспечить непрерывность и однородность покрытия для получения необходимых свойств. Однородное сухое покрытие толщиной 10 нм и менее обычно может производиться *in-line*, в то время как покрытия *off-line* могут быть в 10–100 раз более толстыми. Необходимо избегать слишком большого слоя покрытия на пленке в процессе *on-line*, так как вода должна испаряться в тентере в секции предварительного подогрева, и пленка должна нагреваться до необходимой температуры для стадии поперечного растяжения, только когда она полностью высушена. Избыток толщины влажного покрытия может привести к тому, что пленка находится при слишком низкой температуре в начале вытяжки, что приводит к высокой разнотолщинности и возможности разрыва пленочного полотна. Избыток вещества покрытия также может привести к неприемлемым оптическим свойствам пленки, таким как неоднородность покрытия, мутность и желтизна. Более того, поскольку процесс в тентерной печи часто включает некоторое количество вторичного сырья, а часть этого сырья

может быть с покрытием, толстые покрытия могут неблагоприятно влиять на цвет, прозрачность и экструзионные характеристики расплава. Покрытие *off-line* не имеет ограничения по химической природе и толщине покрытия; процесс *off-line* лучше подходит для покрытия с повышенной температурой стеклования покровного материала (поскольку покрытие не деформируется) и в тех случаях, когда требуется более длительный путь отверждения.

5.4.3. Созэкструзия

Созэкструзия используется для производства пленок с двумя или более полимерными слоями, так чтобы одна или обе поверхности пленки имели различные свойства по отношению к «основному» полимеру. Кроме того, созэкструзия позволяет производить продукцию с более тонкими слоями, чем при индивидуальной переработке. Созэкструзия обеспечивает гибкость выбора широкого ряда пленочных ламинационных структур, которые отвечают требованиям рентабельности. Пример созэкструзионной пленки *Mylar*® 850, при производстве которой более низкоплавкий сополимер, содержащий изофталевую кислоту, экструдирован на стандартную основную пленку с получением пленки, которая может свариваться между собой и привариваться к термоформованным подносам из *APET/CPET* и плитам с покрытием из *APET*. Она будет также привариваться к различным другим подложкам, включая поливинилиденхлорид (ПВДХ), поливинилхлорид, бумагу и алюминиевую фольгу, но не сваривается с полиолефинами. Созэкструдированные слои составляют примерно 15 % от общей структуры. Путем подбора химии сополимера могут быть получены материалы с выдающимися свойствами для горячей сварки в широком интервале температур, от 140 до 220 °С. Сополимер, если его экструдировать как самостоятельную пленку, не имел бы достаточной прочности, а основной ПЭТ гомополимер обеспечивает требуемые механические свойства. Шершавая поверхность пленки также действует как превосходная грунтовка для сетки на основе воды. Эта пленка может эксплуатироваться различными способами, например, пленка может быть покрыта ПВДХ из водной дисперсии конвертерами для производства высокобарьерных ламинированных пленок. Дальнейшие примеры применения созэкструзионных пленок включают использование вторичного полимера в среднем слое пленки, чтобы более дорогой исходный полимер мог экономно использоваться для обеспечения необходимых поверхностных свойств.

Базовый процесс созэкструзии включает образования двух или более потоков расплава и их слияния в расплавленном состоянии. Количество отдельных экструзионных систем определяется количеством видов полимера, обычно двух, но иногда трех и в исключительных случаях до десяти. Каждый вид полимера, включенный в структуру, должен отдельно расплавляться, уплотняться и (необязательно) фильтроваться в параллельных экструдерах перед слиянием в созэкструзионном формирующем инструменте. Оптимальный метод соединения вместе отдельных потоков расплавов зависит, главным образом, от их соответствующего поведения в расплаве. Расплавленные слои должны оставаться отдельными, но хорошо соединенными в процессе переработки от точки слияния до затвердевания. Есть в основном две конструкции формирующего инструмента, использующегося для обычных полимеров: многоручьевая

(или многоканальная) головка и инжекторный блок. (Для сложных структур также возможно их сочетание.)

Многоканальная головка используется, когда вязкости расплавов значительно различаются или низки, или где соединяется много потоков. Потоки соединяются вместе в головке еще до затвердевания, таким образом практически более низковязкий расплав не имеет времени для искажения в короткой области ламинарного течения. Созкструзионный профиль (относительная толщина слоев поперек полотна) является главным требованием процесса для многих продуктов. Однако вообще многоканальные головки дороги, сложны и могут быть трудны для внедрения термовязких систем контроля профиля. В процессах производства полипропиленовых пленок обычно используют многоканальные головки из-за тенденции этого полимера инкапсулировать (что искажает форму) вторичный полимер в области ламинарного течения потока.

Вторым вариантом, в значительной степени используемым для ПЭТ, является технология инжекционного блока. Она ограничена применением двух или трех слоев. Система инжекционного блока состоит (в базовом виде) из основного канала для расплава с одним или двумя боковыми входами, через которые подается вспомогательный поток. Инжектированные расплавы затем текут бок о бок с основным полимером в том же самом канале к головке. Метод наиболее эффективен, когда вязкости расплава близки. Чем больше различие вязкостей, тем более явным будет искажение относительного профиля. Для многих применений в упаковке, однако, искажения профиля до 10 % приемлемы, и поэтому процесс имеет некоторую стабильность по отношению к изменению вязкости. Базовая инжекционная технология может быть улучшена с помощью дополнительных профилированных кулачков и ребер в месте бокового входа, которые потоки расплава огибают по пути, что приводит к более однородному профилю. Могут быть использованы передвижные кулачки, которые фактически обеспечивают оптимизацию потоков. Конструкция кулачка особенно важна для получения однородного профиля. Как правило, кулачкам придают форму прямоугольной щели. Часто специальным требованием для процессов с ориентированной пленкой является отсутствие липкости пленки под зажимами ширильной рамы и, следовательно, обеспечение кромок полотна, свободных от вспомогательного полимера. Могут быть разработаны кулачки, ограничивающие нанесение вспомогательного полимера только на центральную часть пленочного полотна. Однако сохранение однородного профиля в таких конструкциях очень затруднено, и компании, которые разработали хорошие конструкции, как правило, неохотно делятся этими разработками. Правильным будет сказать, что чем шире пленочная головка, тем труднее получить хороший профиль и чистые кромки. Дальнейшее усовершенствование технологии инжекторного блока — улучшить гибкость прохождения расплава через переналаженный переход блоки/фланец. Это дает возможность перенаправить полимерные потоки к любой точке входа многослойного блока просто по выбору оператора.

Созкструзионные пленки, имеющие низкую конверсионную рентабельность и содержащие возвратные отходы, могут иметь специфические проблемы. Во многих областях применения упаковочной пленки может допускаться включение вторичного полимера в основной полимерный слой, но только когда не требуется удаления отходов или дорогого химического разделения.

5.4.4. Наполнители

Существуют две основные причины, вызывающие необходимость добавления в ПЭТ наполнителей. Во-первых, чтобы модифицировать поверхностные свойства: чешуйчатые наполнители, такие как глины и кремний, обычно несколько микрон в диаметре, добавляют для создания поверхностной шероховатости во время процесса вытяжки пленки. Основная функция поверхностной шероховатости — уменьшить слипание и склонность к прилипанию изначально очень гладкой поверхности пленки во время намотки и формирования рулонов. Шероховатость также улучшает поведение при динамической обработке, особенно при высоких скоростях транспортировки и намотке очень тонких пленок. Поверхностные оптические свойства могут также регулироваться вызванной наполнителем поверхностной шероховатостью, например, можно контролировать глянец или устранять интерференционные полосы колец Ньютона между соседними слоями пленки. Для прогнозирования влияния наполнителя на шероховатость поверхности пленки в работе [62] был использован метод конечных элементов.

Во-вторых, наполнители применяют, чтобы изменить объемные свойства, и, хотя ссылаются на механические свойства, такие как мягкость, твердость и жесткость, самым обычным является модификация оптических свойств частицами наполнителя. Непрозрачность и белизну получают двумя отдельными методами. Простое окрашивание (легкое рассеивание света от межфазной границы частица–полимер) может быть получено при использовании похожей технологии с двуокисью титана, которую применяют в промышленности производства волокон и покрытий. Однако в случае ПЭТ-пленок наиболее часто применяется анатазная кристаллическая форма двуокиси титана, так как он менее абразивный пигмент, чем рутильная форма, имеющая более сильное рассеивание света. Второй метод включает использование добавки для получения микропустот во время процесса вытяжки пленки. Добавка может быть неорганической, например, сульфат бария или карбонат кальция, или полимерной, например, полипропилен. Этим методом непрозрачность получают за счет рассеивания света между полимером и пустотами. Использование микропустот дает потенциальное преимущество получения более мягкой пленки с пониженной плотностью.

5.4.5. Усадка

Стандартная ПЭТ-пленка после выхода из тентера обладает усадкой 1–3 % при выдержке в течение 30 мин при 150 °С. Для принтеров с мембранным контактным переключателем с высокой степенью точности требуется усадка 0,1–0,2 %. Чтобы выполнить это требование, пленку разматывают и пропускают через печь с тщательно контролируемой температурой, в которой почти нет натяжения пленки. Величина остаточной усадки пленки после этого процесса обычно 0,1 % в продольном направлении и 0,06 % в поперечном.

5.4.6. Комбинирование способов модификации

Как правило, для достижения широкого диапазона необходимых свойств полиэфирных пленок описанные ранее способы можно комбинировать, как показано на

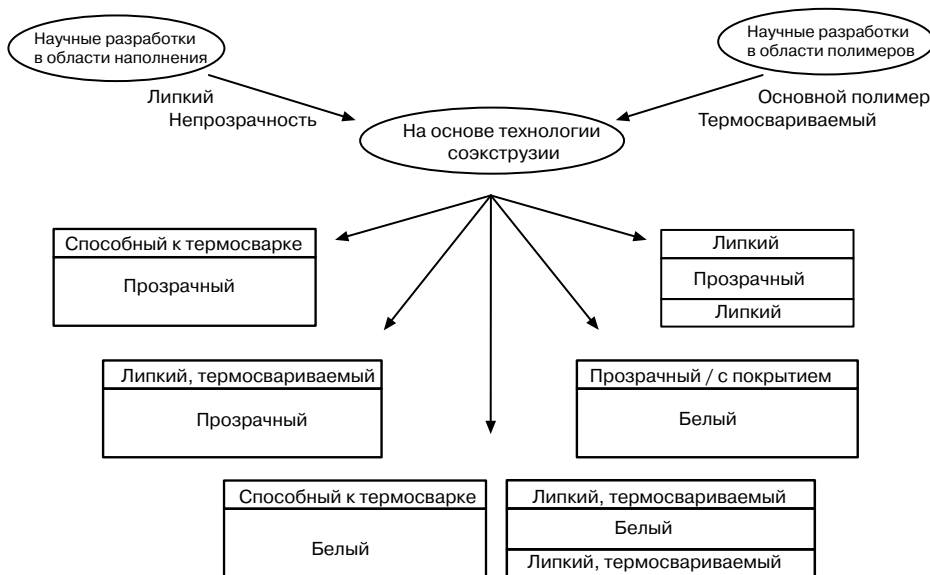


Рис. 5.15. Возможные комбинации пленок, полученных соединением полимера, наполнителя и соэкструзионных технологий

рис. 5.15. Структура пленки может быть в дальнейшем улучшена нанесением покрытия с одной или двух сторон. Это далее проиллюстрировано с помощью табл. 5.8, в которой делается акцент на главных свойствах, требуемых для упаковки и других применений пленки. Таблица дает возможность увидеть, каким образом сочетание основных свойств пленки, наполнителей, покрытий и технологии соэкструзии может использоваться для получения желаемых свойств. Для упаковочного рынка пленка в качестве подложки обычно ламинируется такими полимерами, как полиэтилен и полипропилен. Это показано на рис. 5.16 на примере пленки *Mylar® 813*, прозрачной пленки с предварительно нанесенным покрытием для улучшения адгезии к печати, которая обычно используется как часть ламината в гибкой упаковке. Покрытие в основном наносится на внешнюю сторону структуры, где превосходное качество печати делает продукты заметными в розничной торговле. Другими основными свойствами являются барьерные свойства по отношению к запахам, жесткость и стабильные характеристики ламината. Другие распространенные области применения для продукции, ламинированной полиэтиленом и полипропиленом, включают:

- стоячие пакеты для таких разнообразных продуктов, как супы и моющие жидкости, которые обычно имеют двухслойную структуру с обратной (внутренней) печатью (рис. 5.16, А);
- пакеты для напитков и пищевых продуктов, где требуются высокие барьерные свойства для необходимого срока хранения (рис. 5.16, В), и где пленка имеет обратную печать и ламинирована через адгезив с алюминиевой фольгой в трехслойной структуре;
- упаковка для кофе и других сухих продуктов, где пленка двухслойная металлизированная (рис. 5.16, С) с возможной поверхностной печатью.

Таблица 5.8. Примеры типичных применений пленок и требуемые основные свойства

Применение	Требуемые свойства пленки
Упаковка	Привариваемая (по всей поверхности) Широкая область тепловой сварки Барьерные свойства (кислород и запах) Белая, прозрачная Технологичность Предварительно обработанная для адгезии к металлу, лаку, герметик Жесткость 12–30 мкм
Этикетки	Прозрачная, белая, матовая, черная Долговечность Адгезия к лаку Адгезия к кремнийорганике 23–175 мкм
Изображение — монтаж — микрофильм — цифровая технология	Высокая непрозрачность, белая с очень прозрачным слоем, плоскостность Антистатические свойства Технологичность Размерная точность Адгезия к лаку 50–175 мкм
Полив и разьединение	Широкий ряд поверхностной текстуры, от высокого глянца до очень матовой поверхности Отделяемые покрытия 12–50 мкм
Конденсаторы	Тонкая пленка, низкая усадка, электрические и термомеханические свойства 0,9–23 мкм
Электроника — гибкие печатные платы, плоские гибкие кабели — мембранные контактные выключатели — акустические системы	Прозрачность бриллианта — белая пленка Электрические свойства Технологичность Низкая усадка Долговечность

Окончание табл. 5.8

Применение	Требуемые свойства пленки
	Адгезия к лаку 12–175 мкм
Внешнее покрытие пластмасы/наполненные волокном	Способность к тепловому соединению Стабильность к УФ Технологичность 12–125 мкм
Электрические изоляторы — двигатели — кабели	Высокая диэлектрическая прочность Тепловая выносливость при повышенных температурах Размерная точность Долговечность Химическая стойкость 12–350 мкм
Магнитная среда	Упрочненная пленка Качество поверхности Размерная стабильность Подложка для магнитного покрытия
Медицинские тестовые полоски	Размерная стабильность Высокая жесткость Инертность и отсутствие пластификатора Адгезия к лаку Гидрофильная поверхность Прозрачность (матовая или глянцевая поверхность), белая (высокая непрозрачность или полупрозрачная)
Карты	Долговечность Адгезия к лаку Способность к тепловому соединению Температурная стойкость 100–350 мкм

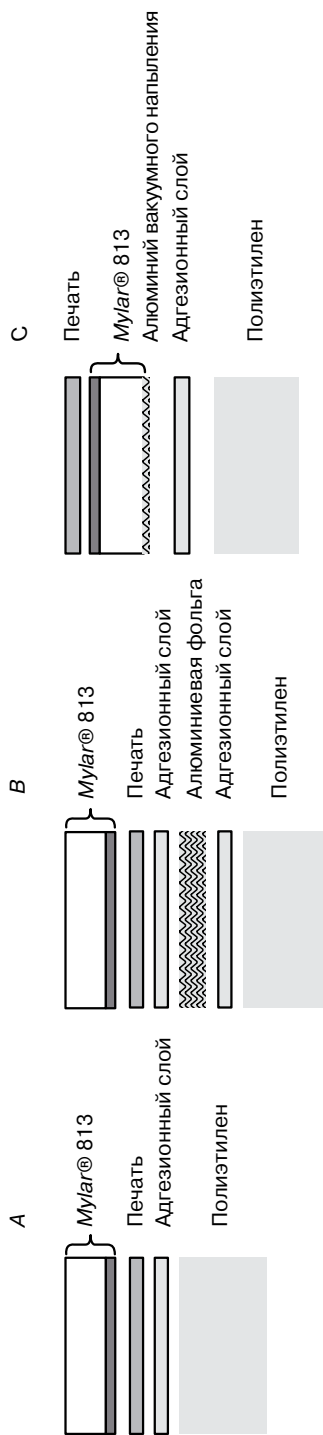


Рис. 5.16. Иллюстрация состава ламинатов в гибкой упаковке

Приведем следующие примеры использования ПЭТ-пленки в упаковке: покрывная пленка, где тонкий слой легко снимается с поверхности, приваренной по всей плоскости, для разнообразных типов тары, является основной особенностью применения для упаковки готовых блюд; пленки для свежести, такие как для упаковки мяса и сыра, где барьерные свойства и прозрачность — главные особенности, требуемые для модифицированной атмосферостойкой упаковки с превосходным сроком хранения продукта.

5.5. Листы из ПЭТ

5.5.1. Экструзия листов из ПЭТ

ПЭТ может легко перерабатываться в контейнеры, пригодные для широкого применения в упаковке, путем термоформования экструдированного листа. Рассматриваемая технология включает две стадии процесса [63].

На стадии экструзии гранулы ПЭТ расплавляют в шнековом экструдере непрерывного действия, и расплав проходит через листовальную головку — в идеале перед головкой имеется насос расплава для регулирования потока — а затем расплав попадает на охлаждаемый трехвалковый каландр, где его резко охлаждают, получая аморфный поливальный лист. Следующая стадия — повторный нагрев листа до необходимой температуры с использованием полностью интегрированной в линии системы (*in-line*) или отдельной машины, где лист термоформируется в готовый контейнер.

Для экструзии ПЭТ в лист используют стандартные условия процесса. Полимерные гранулы перед переработкой должны быть полностью высушены воздухом, имеющим точку росы ниже $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Рекомендуется обеспечить содержание влаги в гранулах полимера менее 10 ppm^1 , чтобы свести к минимуму деструкцию в расплаве за счет гидролиза.

Молекулярная масса полимера должна быть достаточно высокой для обеспечения повторной переработки кромок и полотна или отходов, полученных повторным измельчением листа. Все материалы, которые повторно измельчают, должны быть высушены перед повторной экструзией. Может быть использовано до 60 % вторичного полимера, но для переработки должен быть сохранен высокий уровень вязкости. Для ПЭТ наблюдается небольшое снижение вязкости во время экструзии, и добавление большого количества вторичного материала приведет к получению листа с низкой вязкостью. Добавление различного количества вторичного полимера может повлиять на характеристики выходящего расплава смолы. Гранулы ПЭТ пластицируются в шнековом экструдере непрерывного действия. Температура расплава должна быть $270\text{--}285\text{ }^{\circ}\text{C}$ и должна сохраняться по возможности низкой, чтобы избежать деструкции и выделения ацетальдегида (АА). Может возникнуть необходимость использовать насос расплава для обеспечения однородного выхода полимерного расплава и минимизации колебаний размеров листа. Иногда используют статические смесители

¹ См. примеч. науч. ред. к главе 3.

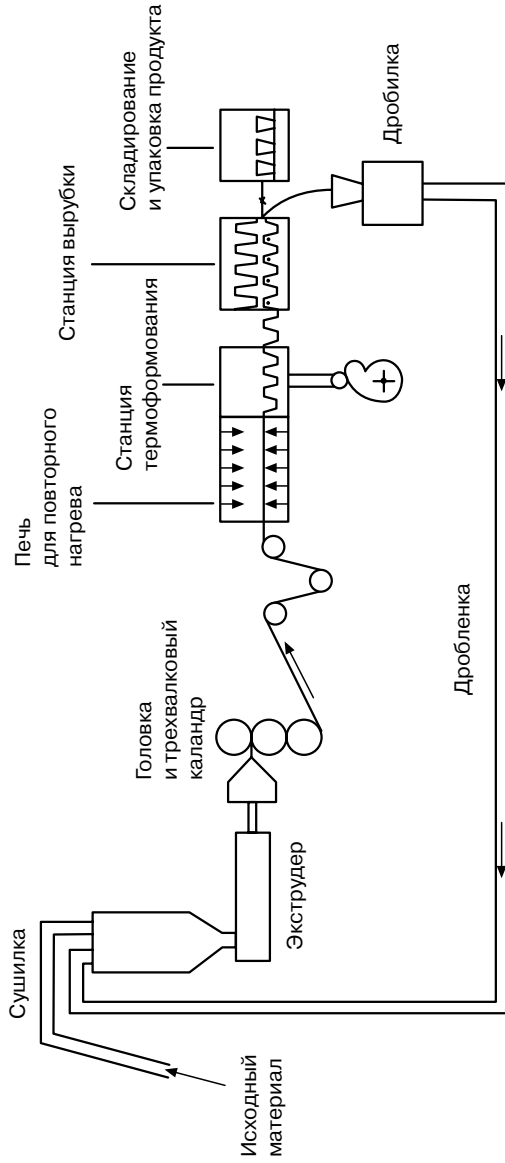


Рис. 5.17. Универсальная линия для термоформования ПЭТ in-line

для уменьшения изменения характеристической вязкости, возникающей вследствие недостаточного перемешивания исходного полимера со вторичным материалом. Применяют плоские листовальные головки с фиксированными или гибкими губками. Гибкие губки дают больший диапазон высоты щели для производства листа требуемой толщины, тогда как головка с фиксированной щелью имеет большие ограничения, но обеспечивает лучшую калибровку и температурный контроль.

Расплав ПЭТ должен быть подан из головки на трехвалковый каландр, валки которого охлаждаются проточной водой (рис. 5.17). Каландровая установка подает массу расплава в зазор между валками для получения однородного гладкого листа. Для получения аморфного листа с высоким блеском, прозрачностью и прочностью необходимо быстрое охлаждение расплава. Температура валков может меняться от 10 до 65 °С, в зависимости от производительности и толщины листа. Толщина листа определяется: производительностью экструдера, высотой щели головки и скоростью охлаждающих валков. После каландра лист может подаваться к револьверной головке намотчика через продольно-резательное устройство для обрезки кромок. Лист может поступать непосредственно с каландра в печь предварительного подогрева и термоформоваться в конечные изделия, или он может быть намотан и складирован для последующего формования. В прямом процессе кромки и обрезки полотна после формования обычно измельчают в линии и возвращают назад для повторной сушки.

5.5.2. Термоформование ПЭТ-листа

ПЭТ можно термоформовать на самом обычном оборудовании. Условия формования зависят от конкретной конструкции контейнера и степени вытяжки. Контейнеры, работающие при низком давлении, требуют небольшой вытяжки материала, тогда как для производства тары для газированных напитков, работающих под высоким давлением, и контейнеров с хорошими барьерными свойствами рекомендуется использование процесса с глубокой вытяжкой. Процесс глубокой вытяжки приводит к высокой степени ориентации стенок контейнера, что существенно для областей применения с более жесткими эксплуатационными требованиями. Контейнеры с небольшой глубиной вытяжки, с коэффициентом вытяжки приблизительно до 2,5 : 1 в осевом направлении, могут формоваться под вакуумом (10 миллибар) или при комбинировании вакуума и сжатого воздуха (10 бар). Для контейнеров с глубокой вытяжкой требуется метод вспомогательного пуансона. Тип пуансона и условия формования будут меняться в зависимости от толщины листа и степени вытяжки.

При степени вытяжки до 3 : 1 и толщине листа до 1,5 мм можно использовать холодный полиамидный пуансон или металлический пуансон, покрытый полимером. Для производства контейнеров с глубокой вытяжкой требуются медные пуансоны с масляным подогревом с температурой между 80 и 110 °С. Для переработки листа, произведенного из ПЭТ с высокой характеристической вязкостью, требуется пуансон с более высокой температурой. Лист должен быть нагрет с обеих сторон с использованием верхнего и нижнего нагревателей. Для неглубоких прозрачных контейнеров достаточно верхнего нагревателя. Температура нагретого листа должна быть между 90 и 110 °С; при более глубокой вытяжке и более высокой вязкости ПЭТ требуется более высокая температура предварительного нагрева.

5.5.3. Термоформование листа из кристаллического ПЭТ

ПЭТ может быть модифицирован нуклеирующими добавками, включая полимеры полиэтилена и полипропилена, такие как полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) и линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), которые являются несовместимыми с ПЭТ, но которые при низком их содержании (обычно около 5 %) могут вызвать быструю кристаллизацию ПЭТ во время предварительного нагрева и процесса формования. Быстро кристаллизующиеся марки ПЭТ, названные *CPET*, специально созданы для производства непрозрачной тары, наподобие жаростойких подносов и подносов для микроволновых печей. Марки *CPET* можно экструдировать на обычных листовальных линиях, но формование проводится на горячей форме, которая термостабилизирует тару из *CPET*. Температура формы должна быть около 160 °С для оптимизации кристаллизации *CPET*, время контакта с горячей формой около 2 с, что дает время цикла около 5 с. Прозрачный лист становится молочно-белым и непрозрачным при нагреве 120–145 °С. Это показывает, что кристаллизация прошла и лист готов к формованию. Для получения готового контейнера с однородной кристаллической структурой необходимо однородное поле нагрева. Тара из материала с неоднородной кристаллизацией будет иметь тенденцию к деформированию и искажению формы при нагреве в печи. Перегретый лист также будет иметь высокую степень кристалличности, но будет плохо формоваться, в то время как недостаточная кристалличность вызовет прилипание к форме. Идеальный интервал величины степени кристалличности в готовом контейнере 25–35 %. Для формования требуются вакуум, давление и вспомогательный пуансон или комбинация этих методов. Контейнеры могут быть вырублены из листа при температуре ниже 65 °С с использованием тяжелых мощных прессов, соответствующего инструмента с жесткими допусками и посадками и острыми кромками ножей.

5.5.4. Материалы

Пластмассовая упаковка двойного назначения для приготовления в микроволновой и конвекционной печах появилась впервые на рынке в середине 1980-х годов. Марки *CPET* производятся фирмой *Eastman Chemicals*, так же как более термостойкий РСТА сополимер «*Thermx*». Другими крупными производителями являются компании *M&G*, *DuPont* и *Kosa*. ПЭТ включает нуклеирующий агент, который вводится для активирования очень быстрой кристаллизации, необходимой при изготовлении жаростойких контейнеров. Высокая кристалличность гарантирует хорошую размерную точность для формованных подносов при высоких температурах.

Регулирование степени кристалличности позволяет производителям изготавливать подносы, которые выдерживают экстремальные температуры. Высокая кристалличность приводит к низкой ударостойкости; производители компенсируют это путем изготовления соэкструзионного листа каландрованием. Для повышения ударной вязкости при низких температурах в ПЭТ могут быть добавлены модификаторы ударостойкости и нуклеирующие агенты. Подносы из *CPET* разработаны для эксплуатации в широком температурном интервале, от хранения в морозильнике (до –40 °С) до использования в печи (при 240 °С). Добавка модификаторов ударной вязкости может улучшить ударную вязкость по крайней мере в два раза при темпе-

ратуре окружающей среды и до пяти раз при температуре хранения в морозильнике по сравнению со стандартным *CPET*.

5.5.5. Новые разработки

Разновидностью *CPET* для упаковки является вспененный ПЭТ (*EPET*) для пищевых поддонов, которые могут иметь глубокую вытяжку и являются достаточно жесткими для большинства пищевых продуктов, включая замороженные. Внутренний слой сополимера этилена с виниловым спиртом (*EVOH*) в соэкструзионной структуре с *EPET* обеспечивает барьерную защиту, а слой адгезива соединяет их в законченную структуру. Вспененный материал получают при использовании патентованного метода, требующего модификации экструзионного оборудования для обеспечения однородного распределения вспенивающего агента. Применение *EPET* может сэкономить до 50 % веса по сравнению с обычным ПЭТ. Другие методы для увеличения срока годности включают введение добавок, поглощающих кислород. Компания *CIBA* теперь предлагает ряд неорганических адсорберов *Amosorb 2000*, разработанных фирмой *BP-Amoco*, и продает их под торговой маркой *Shelfplus*.

Потребность в упаковке двойного назначения быстро растет, а потребность в упаковке для использования в микроволновых печах растет еще быстрее. Поскольку температурные требования к пакетам для микроволновых печей не настолько высоки, выбор подходящих материалов здесь гораздо шире и конкуренция может быть достаточно высокой.

Технологические разработки за последние годы включают систему «*Melt-to-Mold*» (Раслав-в-Форму), предлагаемую компанией *Lawson Mardon Thermo-Plate Corp.* Этот процесс представляет собой ротационный процесс термоформования на барабане, где лист из *CPET* экструзируется до фазы расплава и подается напрямую на поверхность револьверного барабана, а затем на термоформование. Непрерывный процесс экономит энергию и тара имеет лучшую размерную точность. Предлагаемая технология включает добавку в *CPET* модифицирующих полимеров. Улучшение морфологии приводит к образованию маленьких кристаллов, которые способствуют улучшению барьерных свойств *CPET*-структур по отношению к газу по сравнению с обычными материалами. Данные относительно емкостей из *CPET*, произведенных по технологии «*Melt-to-Mold*», показывают, что проницаемость по кислороду приблизительно в пять раз лучше, чем для стандартных соэкструзионных *CPET/APET* структур, и на 20 % снижается толщина изделий. Также наблюдается четырехкратное увеличение ударной вязкости. Другими заявленными преимуществами являются более низкая усадка тары, улучшенная размерная точность, лучшая термосвариваемость и целостность двойной фальцовки [64].

Компания *Brown Machine* предлагает различные передовые системы, разработанные для быстрого изменения формы, прогрессивного контроля температуры печи, гибкости процесса при быстрой смене материала, программы охлаждения для снижения времени цикла, высокой скорости вертикального вырубного прессы для увеличения срока службы формующего инструмента и быстрой и легкой смены инструмента.

5.6. Заключение

Процесс изготовления двухосноориентированной полиэфирной пленки сложен и требует детального понимания взаимосвязи между свойствами полимера и технологией переработки, приводящими к получению желаемых свойств готовой пленки. Уникальный разброс свойств на рынке ПЭТ-пленок делает его предельно гибким. Предсказывают рост рынка в целом более чем на 5 % в год. Однако в некоторых областях применения, таких как упаковочная, промышленная и электрическая отрасли, рынок растет с гораздо большей скоростью, чем на традиционных рынках. Будет увеличиваться тенденция к дифференцированию применения новых технологических процессов и преимуществ регулирования процесса комбинирования базового полимера, наполнителей, покрытий и соэкструзионных технологий.

5.7. Благодарности

Авторы хотели бы поблагодарить коллег компаний *DuPont Teijin Films* и *ICI* за их помощь и комментарии.

Литература

1. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* (ed. H.F. Mark), 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York, Vol. 12, Polyester Films, p. 193 and references therein.
2. Aji, A., Guevremont, J., Cole, K.C. and Dumoulin, M.M. (1996) *Polymer*, **37**, 3707.
3. Keller, A., Lester, G.R. and Morgan, L.B. (1954) *Phil. Trans. Roy. Soc. (Land.)*, **A247**, 1.
4. Hartley, F.D., Lord, F.W. and Morgan, L.B. (1954) *Phil. Trans. Roy. Soc. (Lond.)*, **A247**, 23.
5. Tobin, M.C. (1974) *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **12**, 399.
6. Tobin, M.C. (1976) *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **14**, 2253.
7. Jog, J.P. (1995). *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C35**, 531.
8. Sheldon, R.P. (1963) *Polymer*, **4**, 213.
9. Zachmann, H.G. and Geumther, B. (1982) *Rheol. Acta*, **21**, 427.
10. Pilati, F., Toselli, M., Messori, M., Manzoni, C., Turturro, A. and Gattiglia, E.G. (1997) *Polymer*, **38**, 4469.
11. Guenther, B. and Zachmann, H.G. (1983) *Polymer*, **24**, 1008.
12. Gerlach, C., Buckley, C.P. and Jones, D.P. (1998) *Trans. IChemE.*, **76** Part A, 38.
13. Adam, A.M., Buckley, C.P. and Jones, D.P. (2000) *Polymer*, **41**, 771.
14. Boyce, M.C., Socrate, S. and Liana, P.G. (2000) *Polymer*, **41**, 2183.
15. Lorentz, G. and Tassin, J.F. (1994) *Polymer*, **35**, 3200.
16. LeBourvellec, G. and Beautemps, J. (1990) *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 329.
17. Lapersonne, P., Bower, D.I. and Ward, I.M. (1992) *Polymer*, **33**, 1266.
18. Salem, D.R. (1998) *Polymer*, **39**, 7067.
19. Blundell, D.J., *et al.* (1996) *Polymer*, **37**, 3303.
20. Mahendrasingam, A., *et al.* (2000) *Polymer*, **41**, 7803.

21. Blundell, D.J., *et al.* (2000) *Polymer*, **41**, 7793.
22. Blundell, D.J., *et al.* (1999) *Polym. Bull.*, **42**, 357.
23. Ashford, E., Bachmann, M.A., Jones, D.P. and MacKerron, D.H. (2000) *Trans. IChemE.*, **78** Part A, 33.
24. Rule, R.J., MacKerron, D.H., Mahendrasingam, A., Martin, C. and Nye, T.M.W. (1995) *Macromolecules*, **28**, 8517.
25. Biangardi, H.J. and Zachmann, H.G. (1977) *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **62**, 71.
26. Faisant de Charapchesnel, J.B., Tassin, J.F., Bower, D.I., Ward, I.M. and Lorentz, G. (1994) *Polymer*, **35**, 4092.
27. Gehrke, R., Riekel, C. and Zachmann, H.G. (1989) *Polymer*, **30**, 1582.
28. Moscato, M.J. and Seyler, R.J. (1994) *ASTM Spec. Tech. Publ*, **STP 1249**, 239.
29. Iwakura, K., Wang, Y.D. and Cakmak, M. (1992) *Intern. Polym. Processing VII*, **4**, 327.
30. Khan, M.B. and Keener, C. (1996) *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 1290.
31. Yamada, T. and Nonomura, C. (1994) *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1393.
32. Chu, W.H. and Smith, T.L. (1973) *Polym. Sci. Tech.*, **1**, 67.
33. Kim, G.H., Kang, C.-K., Chang, C.G. and Ihm, D.W. (1997) *Eur. Polym. J.*, **33**, 1633.
34. Jungnickel, B.-J. (1984) *Makromol. Chem.*, **125**, 121.
35. Heffelfinger, C.J. and Burton, R.L. (1960) *J. Polym. Sci.*, **47**, 289.
36. Blundell, D.J. and Pendlebury, R. (1991) 'The Status of X-Ray Characterisation of Crystal Orientation in Polyester Film', ICI Company Research Report, IC 12763.
37. Chang, H., Schultz, J.M. and Gohil, R.M. (1993) *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B32**, 99.
38. Pendlebury, R. (1977) PhD Thesis, University of Teesside.
39. Faisant de Champchesnel, J.B., Bower, D.I., Ward, I.M. and Tassin, J.F. (1993) *Polymer*, **34**, 3763.
40. Faisant de Champchesnel, J.B., Tassin, J.F., Monnerie, L., Sergot, P. and Lorentz, G. (1997) *Polymer*, **38**, 4165.
41. Tassin, J.F., Vigny, M. and Veyrat, D. (1999) *Macromolek. Chem. Macromol. Symp.*, **147**, 209.
42. Kugler, J., Gilmer, J.W., Wiswe, D., Zachmann, H.G., Hahn, K. and Fischer, E. (1987) *Macromolecules*, **20**, 1116.
43. Greener, J., Tsou, A.H. and Blanton, T.N. (1999) *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 2403.
44. Bower, D.I., Jarvis, D.A. and Ward, I.M. (1986) *J. Rheol.*, **30**, 1459.
45. Bower, D.I., Jarvis, D.A., Lewis, E.L.V. and Ward, I.M. (1986) *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **24**, 1481.
46. Gohil, R.M. and Salem, D.R. (1993) *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1989.
47. Gohil, R.M. (1994) *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 925.
48. Okazaki, I. and Wunderlich, B. (1996) *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **34**, 2941.
49. Wunderlich, B. (1976) *Macromolecular Physics*, Vol. 2, Academic Press, New York.
50. Greener, J., O'Reilly, J.M. and Contestable, B.A. (1997) *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **76**, 266.
51. Wilson, M.P.W. (1974) *Polymer*, **15**, 277.
52. Shih, W.K. (1994) *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1121.
53. Watanabe, H., Asai, T. and Ouchi, I. (1980) *Proc. Jpn. Congr. Mater. Res.*, **23**, 282.
54. Haworth, B., Dong, Z.H. and Davidson, P. (1993) *Polym. Int.*, **32**, 325.

55. Gohil, R.M. (1993) *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1635.
56. Gohil, R.M. (1993) *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1649.
57. Varma, P., Lofgren, E.A. and Jabarin, S.A. (1998) *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 245.
58. Tsou, A.H. and Tirrell, M. *ANTEC '93*, p. 1730.
59. Morel, J.F., Phung, N.D. and Joly, J.C. (1980) *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **15**, 335.
60. MacDonald, W.A. (1995) *Trends Polym. Sci.*, **3**, 212.
61. Mills, P.J. (1997) *Structure and Properties of Oriented Polymers* (ed. I. M. Ward), 2nd Edition, Chapman & Hall, London, chapter 9.
62. Gerlach, C.G.F., Dunne, F.P.E., Jones, D.P., Mills, P.D.A. and Zahlan, N. (1996) *J. Strain Anal.*, **31/1**, 65.
63. 'Melinar' PET 14: Sheet Extrusion and Thermoforming. ICI.
64. Freundlich, R. and Johnson, D.C. (1992) *New CPET containers at Therma-Plate*. Therma-Plate Corp. FoodPlas, Orlando, Florida, USA.