

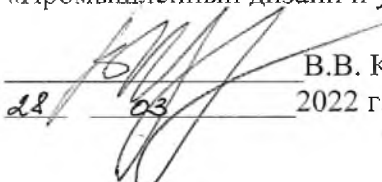
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ  
БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

Факультет технологий управления и гуманитаризации

Кафедра «Промышленный дизайн и упаковка»

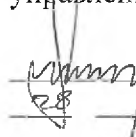
СОГЛАСОВАНО

Заведующий кафедрой  
«Промышленный дизайн и упаковка»

  
В.В. Кузьмич  
28 03 2022 г.

СОГЛАСОВАНО

Декан факультета технологий  
управления и гуманитаризации

  
Г.М. Бровка  
28 03 2022 г.

ЭЛЕКТРОННЫЙ УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС  
ПО УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ

**УПАКОВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ИХ  
ПРОИЗВОДСТВА**

для специальности 1 – 36 20 02 Упаковочное производство  
(по направлениям)

Направление специальности 1-36 20 02-01 Упаковочное производство  
(проектирование и дизайн упаковки)

Составители: Садовская Анна Викторовна, Степаненко Анна Борисовна

Рассмотрено и утверждено

на заседании Совета ФТУГ 28.03. 2022 г., протокол №8

Минск 2022

Электронный учебно-методический комплекс содержит данные о назначении и содержании дисциплины «Упаковочные материалы и технология их производства». В процессе изучения дисциплины студенты получают знания и умения необходимые для успешного освоения последующих специальных дисциплин, связанных с конструированием и проектированием упаковки. ЭУМК разработан для студентов, обучающихся по специальности 1-36 20 02-01 Упаковочное производство (проектирование и дизайн упаковки). ЭУМК предназначен как для самостоятельной подготовки студентов очной и заочной форм обучения.

Требования к системе: IBM PC-совместимый ПК стандартной конфигурации, дисковод CD-ROM, программное обеспечение для работы с файлами PDF.

Открытие ЭУМК производится посредством запуска файла `uprak_ftug.pdf`. Возможен просмотр электронного издания непосредственно с компакт-диска без предварительного копирования на жесткий диск компьютера.

Белорусский национальный технический университет  
пр-т Независимости, 65, г. Минск, Республика Беларусь  
Тел. (017) 290 78 05  
E-mail: [oup@bntu.by](mailto:oup@bntu.by)  
<http://www.bntu.by>

© БНТУ, 2022

© Садовская А.В., Степаненко А.Б., 2022

## **Перечень материалов**

Учебно-методический комплекс представляет собой комплекс систематизированных учебных и методических материалов и предназначен для использования в образовательном процессе для направления специальности 1-36 20 02-01 «Упаковочное производство (проектирование и дизайн упаковки)». ЭУМК разработан в соответствии с учебной программой по учебной дисциплине «Упаковочные материалы и технология их производства», утвержденной 09.11.2017 г., регистрационный № УД - ФТУГ 108-101/уч. Теоретический раздел представляет собой конспект лекций с основными терминами, определениями, классификациями и прочими материалами. Практический раздел предназначен для закрепления теоретических материалов на практике. Раздел контроля знаний включает перечень вопросов для подготовки к экзамену. Вспомогательный раздел представлен учебной программой по изучению дисциплины и списком рекомендуемой литературы.

### **Пояснительная записка**

Цель ЭУМК – информационно-методическое обеспечение учебного процесса по дисциплине «Упаковочные материалы и технология их производства», предназначенное для формирования студентами и педагогами целостной системы знаний в области упаковки, современных упаковочных материалов и технологий их производства. ЭУМК способствует успешному осуществлению учебной деятельности, дает возможность планировать и осуществлять самостоятельную работу студентов, обеспечивает рациональное распределение учебного времени по темам учебной дисциплины и совершенствование методики проведения занятий.

#### *Особенности структурирования и подачи учебного материала*

Учебно-методический комплекс по дисциплине «Упаковочные материалы и технология их производства» содержит четыре раздела: теоретический, практический, контроля знаний и вспомогательный раздел. В теоретическом разделе, обеспечивающем теоретический уровень освоения материала по дисциплине, представлено краткое содержание теоретического материала. Практический раздел содержит учебно-методические материалы для проведения практических и лабораторных занятий. Раздел контроля знаний включает перечень вопросов к экзамену. Вспомогательный раздел содержит учебно-программную документацию, список рекомендуемой литературы.

#### *Рекомендации по организации работы с ЭУМК*

Общий принцип построения работы с комплексом – последовательное изучение материала. Изучение каждой из тем предполагает сначала изучение теоретического материала, затем выполнение практического задания в соответствии с методическими рекомендациями. Материалы ЭУМК представлены в формате PDF. Учебные материалы структурированы по разделам.

## Оглавление

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ .....	6
Глава 1 Состояние и тенденции развития упаковочной отрасли Республики Беларусь.....	6
Тема 1.1 Основные правила техники безопасности при выполнении лабораторных и научно-исследовательских работ .....	6
Тема 1.2 Исторические этапы развития индустрии упаковки .....	7
Тема 1.3. Классификация и общая характеристика упаковочных материалов .....	24
Тема 1.4. Упаковка и ее функции .....	27
Тема 1.4 Требования к упаковочным материалам.....	29
Глава 2. Основные полимерные материалы для производства упаковки .....	36
Тема 2.1 Полимерные материалы для производства упаковки .....	36
Тема 2.2 Химическое строение, структура и физические состояния полимеров.....	72
Тема 2.3 Получение полимеров .....	79
Тема 2.4 Перерабатываемость полимерных материалов .....	87
Тема 2.5 Модификация полимерных материалов.....	92
Тема 2.6 Механические свойства полимерных материалов .....	99
Тема 2.7 Технологические свойства полимерных материалов .....	104
Тема 2.8 Барьерные свойства полимерных материалов.....	109
Тема 2.9 Влияние условий эксплуатации на прочность полимерных материалов. ....	115
Тема 2.10 Термомеханические и теплофизические свойства полимерных материалов .....	119
Тема 2.11 Компоненты, используемые при производстве пластмасс .....	123
Тема 2.12 Полимерные пленочные материалы .....	136
Тема 2.13 Многослойные полимерные материалы и особенности технологий их производства .....	141
Тема 2.14 Адгезия, адгезивы (клеи) и термосклеивание (термосваривание) .....	145
Глава 3. Экструзия полимерных пленок и листов .....	151
Тема 3.1 Входной контроль полимерного сырья .....	151
Тема 3.2 Оборудование экструзионной линии.....	155
Тема 3.3 Раздув и прием рукавной пленки .....	159
Тема 3.4 Оптимизация процесса экструзии.....	162
Тема 3.5 Производство плоских пленок и листов.....	163
Тема 3.6 Термоусадочные пленки .....	166

Тема 3.7 Стретч-пленки .....	169
Тема 3.8 Контроль качества готовой продукции .....	171
Глава 4. Бумага и картон - сырье, производство, свойства. ....	174
Тема 4.1. Бумага и картон для упаковки.....	174
Тема 4.2 Выбор сырья и производство бумаги и картона.....	191
Тема 4.3 Технические требования к упаковочным бумаге и картону .....	207
Тема 4.4 Гибкая упаковка на основе бумаги и картона .....	222
Глава 5. Использование металла, стекла и керамики в производстве упаковки .....	234
Тема 5.1. Металлическая упаковка.....	234
Тема 5.2. Стекло и керамика .....	245
Глава 6. Инновационные упаковочные материалы .....	253
Тема 6.1 Биоразлагаемые полимеры – альтернатива рециклингу. Нанотехнологии в упаковке. ....	253
2. ПРАКТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ.....	263
2.1 Практические задания.....	263
2.2 Лабораторные задания .....	272
3.РАЗДЕЛ КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ .....	306
4.ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ.....	309
4.1 Учебная программа .....	309
4.2 Список рекомендуемой литературы .....	342

# 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

## Глава 1 Состояние и тенденции развития упаковочной отрасли Республики Беларусь

### Тема 1.1 Основные правила техники безопасности при выполнении лабораторных и научно-исследовательских работ

Перед началом выполнения лабораторных работ студенты проходят вводный инструктаж по безопасным приемам проведения работ, устройству и применению защитных приспособлений, соблюдению санитарно-гигиенических правил и противопожарной техники.

После инструктажа и индивидуального опроса каждый студент расписывается в журнале по технике безопасности лаборатории, в которой проходят занятия.

Кроме того, приступая к выполнению очередной лабораторной работы, преподаватель знакомит студентов с правилами безопасного обращения с оборудованием и материалами, предупреждает о возможных опасностях.

Общие правила проведения работ:

- во время работы в лаборатории необходимо соблюдать чистоту, тишину, порядок и правила техники безопасности;
- к выполнению лабораторной работы допускаются студенты, прошедшие инструктаж на рабочем месте;
- каждый работающий в лаборатории должен знать, где находятся средства противопожарной защиты и аптечка;
- нельзя приступать к работе без разрешения преподавателя;
- приступая к выполнению работы, следует ознакомиться со свойствами применяемых в опытах веществ (токсичность, огнеопасность и т. д.);
- нельзя работать с реактивами без этикеток;
- нельзя брать реактивы руками, т. к. многие из них могут вызвать сильное раздражение кожи и в ряде случаев экзему;
- после окончания эксперимента посуду следует помыть, рабочий стол привести в порядок.

Правила работы с электрооборудованием:

- приступая к работе на оборудовании и приборах, имеющих электропитание напряжением свыше 36 В, следует проверить исправность изоляции, состояние электропроводки и заземления;
- в случае обнаружения повреждения изоляции прибор включать запрещается, об этом следует немедленно поставить в известность преподавателя;

– если во время работы электроприбора ощущается запах гари, происходит искрение, прибор следует немедленно отключать от сети и известить об этом преподавателя;

– категорически запрещается самостоятельно производить ремонт в электроустановках и приборах;

– при возникновении пожара следует немедленно обесточить электроустановку;

– запрещается тушить водой или пенными огнетушителями электроустановки находящиеся под напряжением. Тушение электроустановок необходимо производить с помощью углекислотных или порошковых огнетушителей, а так же сухим песком.

При работе с нагревательными приборами нужно принимать меры предосторожности, во избежание несчастных случаев и пожара:

1. Уходя из лаборатории, хотя бы ненадолго, нельзя оставлять включенные приборы или зажженные горелки.

2. При нагревании колб, пробирок и пр. пользоваться асбестовыми сетками.

3. При пользовании спиртовками соблюдать осторожность, чтобы не разбить, не опрокинуть.

За нарушение правил техники безопасности студенты отстраняются от выполнения лабораторной работы.

## **Тема 1.2 Исторические этапы развития индустрии упаковки**

Упаковка известна человеку с древнейших времен. Первыми упаковочными материалами, использовавшимися людьми, были листья, кожи, глина, травы и деревянные прутья, использовавшиеся для плетения корзин и т.д. Они применялись для завертывания продуктов (функция защиты) и для изготовления корзин, мешков, чаш и горшков (защитная и транспортная функции).

К старейшим упаковочным формам относятся формы естественного происхождения, такие как скорлупа кокосовых орехов, высушенная корка плодов, например тыквы, и пустые полости в стволах деревьев и скалах. Возможно, эти формы могли быть достаточными в эпоху палеолита (от 1,8 млн. лет до новой эры до Ледникового периода), когда люди ели пищу там, где ее находили. За исключением копирования пустот, образовавшихся в дереве или скале путем естественной эрозии, самые первые изготовленные продукты были произведены из меха, волос и кожи. Войлок, например, был впервые изготовлен из волос животных; гораздо позднее мы открыли синтетические волокна и превратили их в ткани. Аналогично, прутья и травы использовались для плетения рогож и корзин.

Первые закрытые корзины были сплетены в Древней Вавилонии. Раскопки показали, что в эпоху Мезолита (от Ледникового периода до 8000 лет до новой эры) люди использовали такие корзины для сохранения избытка

пищи. Научившись использовать огонь для обогрева жилища, люди открыли гончарное искусство в эпоху Неолита (между 8000 и 4000 годами до новой эры).

#### **6000 г. до н. э. Гончарное производство в древнем Египте.**

Первые горшки изготавливались путем размещения глиняных колец друг над другом. Позднее был изобретен гончарный круг, и примерно в то же самое время был разработан метод нагревания глины до "керамического" состояния. Этот метод стал известен в северных странах (будущей Европы) примерно в 5000 г. до н. э. (Рис.1)

**В 4-м тысячелетии до н.э. в Египте и Сирии появились первые сосуды из стекла.** Это были бутылочки и флаконы, предназначенные для помад, красок для лица и благовоний. Существовали бутылочки разной формы – круглые, овальные, плоские, высокие и тонкие. Древние египтяне изготавливали оригинальные флакончики в форме фигурки человека или животного, в виде овоща или фрукта.

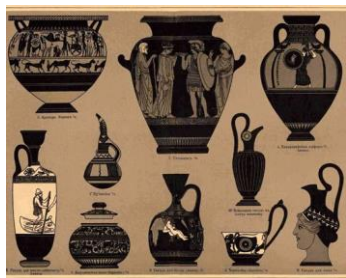


Рис. 1. Глиняные горшки древнего Египта

**Примерно 3000 лет до н.э. изготавливались стеклянные бутылки.** Наиболее древним из искусственных материалов является стекло. Шумеры (примерно 3000 лет до н.э.) были уже знакомы со стеклом; небольшие стеклянные бутылки, относящиеся к 18-й египетской династии (1580-1314 гг. до н.э.), показывают высокий уровень мастерства, опыта и знания материала. Римляне и греки также использовали бутылки и керамические кувшины, хотя, поскольку эти сосуды легко разбивались, они предпочитали кожаные мешки для упаковки больших количеств жидкостей (воды, вина, масла) или сыпучих продуктов (зерна). В Библии Христос из Назарета упоминает кожу как упаковочный материал. Из стекла в те времена изготавливали маленькие пузырьки для лекарств, бальзамов и благовоний. Наиболее древние стеклянные бутылки имели шаровидный корпус с вдавленным коническим дном и узкой горловиной.

**В 1500 г. до н. э. египтяне начали выдувать стеклянные чаши и тарелки.** По мнению сэра Э. Б. Пилкингтона - изобретателя флоат-процесса производства стекла, египтяне были первыми людьми, которые осознали, что можно сделать со стеклом в горячем и пластичном состоянии, и делали флаконы для косметических веществ и духов посредством, как считают, навинчивания расплавленного стекла вокруг сердечника определенной



формы.

**Около 1500 года до н.э. на амфорах появилась маркировка**, по содержательности не уступающая современным этикеткам. Так на поверхность винных амфор наносились подробные сведения о возрасте вина, сорте и месте произрастания винограда, а также о том сухое оно или сладкое. Это нововведение значительно упростило процесс купли-продажи, ведь маркировка стала безоговорочным обещанием качества, что актуально и поныне.

**I в. до н. э. техника выдувания стекла изобретена в Сирии.** Стеклодувная трубка, изобретенная сирийскими мастерами в Вавилоне в I веке до н.э., существенно упростила, а также удешевила процесс производства стеклянных сосудов. Стеклодувная технология получила широкое распространение в Древнем Риме. Темные времена, последовавшие за падением Римской Империи, стали не лучшим периодом для бутылочек и флаконов.

**500 г. до н. э. деревянные бочки в Галлии.** Во время захвата римлянами тех земель, которые занимают теперь Северная Италия, Франция и Бельгия, бочки использовались для хранения и транспортировки вина. Древнеримский ученый и историк Плиний Старший приписывает изобретение бочки жителями Пьемонта.

**105 г. н. э. Бумага в Китае.** Сырье для изготовления бумаги добывали из различных источников (папирус, шкуры овец и коз, тряпье, текстиль и др.). Первыми в Европе бумагу начали делать в 1150 г. в Испании и лишь в 1565 г. в России. В XVI-XVII вв., по документам, в Москве насчитывается 10 бумажных мельниц. Пятьдесят предприятий, делающих бумагу и картон, было основано в это время и несколько позже на территории современной Московской области.

**11 век бондари (бочары) появляются в северных странах.** Деревянные бочки появились в Северной Европе и положили начало новой профессии - бондаря. Скоро она стала всеми уважаемым ремеслом. Дуб использовался для влажных продуктов, а сосна - для сухих.

**В 1154 г.** первая бумажная мануфактура заработала в итальянском городе Фабриано. В 1189 г. бумажное производство появилось во Франции. В других странах Западной Европы с процессами бумажного производства познакомились в период крестовых походов. Первая в Германии бумажная мельница начала работать в Нюрнберге в 1389 г. Несколько позднее, в 1488 г. бумагу начали производить в Англии (Рис.2). В 1532 г. бумажная мануфактура появилась в Швеции, а в 1565 г. бумажная мельница заработала в Московии.



Рис. 2. Первые Бумажное производство в Западной Европе

**В 16 веке** в Германии появились четырехгранные бутылки с короткой горловиной. В России и на Украине их называли штофами.

**1589–1591 гг.** Бочка – один из древних видов деревянной упаковки. Древнеримский ученый и историк Плиний Старший приписывает изобретение бочки жителям Пьемонта. Большая бочка того времени была изготовлена Михтелем Варнером из Ландау в 1589 -1591 годах из 112 клепок и вмещала 130 тысяч литров виноградного сока.

**1611 г. запатентована печь для обжига стекла.** Прочные толстостенные бутылки и бутылки из темного стекла появились благодаря внедрению запатентованной в 1611 году в Англии печи для обжига стекла, работающей на каменном угле. Прежде стекло обжигалось на «древесном огне» - получавшиеся изделия были красивыми, но не прочными. Новая технология обжига стекла сделала его производство более дешевым и оперативным. В результате бутылки и флаконы из предмета роскоши превратились в удобные сосуды, пригодные для торговли разнообразными продуктами. Так в XVII веке в Лондоне в стеклянной упаковке с этикеткой стали продаваться «патентованные» лекарственные средства – эликсиры, бальзамы и пилюли. Именно упаковку «патентованных» лекарств принято считать началом современной упаковки.

**1665 г. использование бумаги для заворачивания продуктов.**

Бумагу впервые использовали для заворачивания продуктов в конце 16 века в Германии. Это были листы из непроданных книг. В 1665 г. изобретена голубая упаковочная бумага для заворачивания крупных кусков сахара.

**1670 г.** Большим толчком к развитию бумажного производства получило изобретение в 1670 году в Голландии для размолва бумажной массы ролла, который примерно в 3 раза был производительнее применявшейся до этого громоздкой толчеи. К концу 17 века роллы использовались уже во многих странах. С появлением роллов черпальщики уже не успевали отливать в бумагу приготовленную бумажную массу, так как этот процесс по-прежнему оставался ручным и очень трудоёмким. Для этого нужна была машина. И такая машина была создана в эпоху Великой французской революции в 1799 году французом Луи Робером. Эта машина имела на

деревянной станине чан с бумажной массой, над которой на двух валиках была натянута медная сетка. На эту сетку с помощью черпального колеса, изготовленного из тонких медных полос, подавалась бумажная масса, растекающаяся равномерно по сетке; вода опять возвращалась в чан, а на сетке образовывалось влажное полотно, которое уплотнялось и далее обезвоживалось между двумя валиками, обтянутыми сукном. Влажное бумажное полотно наматывалось на приёмный валик, а затем разматывалось и сушилось на воздухе. Производительность этой машины была около 100 кг бумаги в сутки.

**17 век.** История русского стеклоделия начинается в XVII веке. Первым, кто взялся в России за производство стекла, был швед Юлиус Койет в 1639 г. (по другим сведениям - англичанином Коэтом в 1635 г.) Завод, основанный им в России, работал по заказам Аптекарского приказа и частично для рынка. В ассортименте значились колбы, реторты, сулеи, стопы, а также скляницы двухфунтовые, фунтовые, полуфунтовые, четвертьфунтовые.

**17-18 век.** В Европе первым центром по производству стекла стала Венеция. Венецианские флаконы считались предметом роскоши. К концу первого тысячелетия производство стеклянных изделий было освоено и на территории Беларуси. В 17-18 веках центры формируются в Гродно, Новогрудке, Турове и Полоцке. Одновременно с бутылками появились и пробки из мха, коры, глины. Самое лучшее укупорочное средство, пришедшее к нам из древности, - пробка из коры дуба, произраставшего в Испании и Алжире. Из широко применяемых ныне металлических пробок известна кронен – пробка.

**1790 г.** во Франции обнаружено явление выталкивания газированного напитка из ёмкости.

**1795 г. изобретение Аппертом процесса консервирования.** Очередным замечательным событием стало изобретение процесса консервирования пищевых продуктов с помощью стеклянных и жестяных банок, так как в 1795 г французская Дирекция назначила награду в 12 тыс франков тому, кто решит эту проблему. Изобретатель уксуса Николас Апперт, бывший кондитер и воноторговец, высказал идею готовить прямо в банках и хранить без доступа воздуха. Однако это было лишь предположением, а открытие о микробных возбудителях было сделано Луи Пастером на полвека позже. Апперт экспериментировал 14 лет, пока не получил консервы. В 1809 г Наполеон лично вручил награду Апперту.

**1798г. Станки для изготовления бумаги.** Во Франции изобретен первый бумажный станок. Это положило начало цепной реакции новых изобретений, завершившейся первым станком для изготовления бумаги в рулонах, запатентованным в Англии в 1807 году.

**1798 г. Изобретение литографии.** В Германии А. Зенефельдером была изобретена литография, и стало возможным делать сравнительно недорогие цветные рисунки. Вначале литография использовалась для воспроизведения цветных иллюстраций.

**В 1810 году появилась консервная банка.** Англичанин Питер Дюранд

предложил использовать жестяную банку для упаковки консервированных продуктов. Так появилась консервная банка. Ноу-хау *Дюранда* заключалось в том, что жестяная крышка припаивалась к корпусу банки, обеспечивая абсолютную герметичность содержимого. Спустя пару лет «открытие» *Дюранда* было успешно внедрено в производство – в 1812 году в английском городе Бермодси было основано первое консервное производство с жестяными банками. А еще через год пробные партии консервов отправились для испытания в армию и на флот. **1818 г.** Питер Дюранд начал использовать жечь при консервировании в Америке.

**1815 г. Литография в России.** Первое литографское заведение в России основал Шиллинг фон Коншдадт, который служил при русском посольстве в Германии и был знаком с деятельностью Зенефельдера.

**1820 г. Первая бумажная этикетка.** Первая бумажная этикетка, напечатанная литографским способом, была изготовлена в Германии Теодором Брассом. До этого этикетки для вина надписывались вручную. Широкое применение этикеток началось во второй половине XIX века. Причем вначале, они часто изготавливались в одну черную краску и имели лишь надпись и порой изображение товарного знака. В России этикетки вошли в обиход в 80-х гг.

**1820 г. Первая консервная фабрика.** В Дартфорде, графство Кент, основана первая консервная фабрика.

**1821 г. Формы для выдувания бутылок.** Введены формы, позволяющие выдувать горлышко и корпус стеклянной бутылки вместе.

**1825 г. В России начинают консервировать мясные продукты.** Поначалу консервные банки изготавливались из довольно толстой жести. Печально прославилась четырехфунтовая жестянка с жареной телятиной, которая выдержала (в 1824 и 1826 году) два арктических путешествия капитана У. Пэрри и вернулась в порт невредимой, так как никто из членов экипажа корабля «Гекла» так и не сумел открыть ее. В качестве музейного экспоната банка простояла не открытой до 1938 года, когда ученые извлекли ее содержимое для исследования. Анализ содержимого показал, что мясо, законсервированное более сотни лет назад, не потеряло своей питательной ценности, и было пригодно в пищу. Подопытные крысы и кошка уплетали «столетнюю» телятину за обе щеки. Изобретение консервного ножа в 1865 году существенно упростило извлечение содержимого консервных банок, что значительно увеличило объем потребления консервированных продуктов.

**1825 г. Появление алюминия.** Еще в 1807 г. Хамри Дэви предсказал появление нового материала и назвал его алюминием. А в 1825 г. датский ученый Эрстед получил первый шарик алюминия. И лишь в 1855 г. получен первый слиток алюминия промышленным способом.

**1827 г. Барета изобрел "вощанку".** Француз Барета изобрел "вощанку" - дешевую упаковочную бумагу, покрытую с одной стороны олифой. А в 1852 –1853 гг. англичане изобретают непромокаемую упаковочную бумагу - пергамин.

**1843 г. Первая парфюмерная фабрика в Москве.** Француз Альфонс Ралле создает в Москве первое парфюмерно-косметическое производство (сейчас фабрика «Свобода»).

**1844 г. Бумажная революция.** Немец Генрих Вельтер (по другим источникам - Фридрих Келлер) разработал процесс получения целлюлозы из древесной массы.

**XVIII - XIX вв. Русская бутылка.** В начале 18 в. объем русской пивной бутылки составлял приблизительно 0,8 л. По указу Екатерины II емкость ведра была установлена как 12,8 л, а к концу XIX в - 12,3 л. Соответственно менялся и объем пивной или водочной бутылки (1/20 ведра) и винной (1/16 ведра). Торговая корзина бутылок состояла из 20 сосудов, т.е. вмещала ведро пива. В конце 19 века Россия была одним из лидеров в Европейских странах по производству стеклотары и поставляла стеклянные бутылки в страны Западной Европы.

**В 40-х годах XIX в.** саксонским ткачом Фридрихом Готлибом Келлером был создан прообраз измельчительного устройства, где для истирания волокон использовался абразивный камень. Изобретение было продано инженеру Генриху Фельтеру, который в 1847 г. построил дефибрер -машину для расщепления древесины на отдельные волокна. Огромный вращающийся жернов истирал деревянные щепки в волокнистую массу, смываемую водой. Дефибрер позволил производить механическую бумажную древесную массу, которая нашла широкое применение в производстве упаковочной бумаги и картона.

**1847 г.** Ален Тейлор, американец, запатентовал банку для консервирования изготавливаемую с помощью специального оборудования.

**1850 г. У упаковщиков появляется фольга.** Появилась обертка для шоколада "Cadbury", состоящая из внутреннего слоя из фольги и внешнего из бумаги.

**1850-е Спичечный коробок.** Был введен один из первых стандартных типов упаковки в мире. Сначала спичечные коробки изготавливались из дощечек, а затем из однослойной фанеры.

**1852 г. Станки для изготовления пакетов.** Первый станок для производства бумажных пакетов появился в Пенсильвании в 1852 году. Такая упаковка очень понравилась горожанам, поскольку существенно облегчала переноску покупок.

**1856 г. Изобретение гофрокартона.** В 1856 г. в Англии Э. Ч. Хилем и Э.Е. Алленом были впервые запатентованы гофрированные ленты, которые закладывали в шляпы для поддержания формы. В 1871 г. А. Джонс(он) получил патент на гофрированный картон без плоских слоев, который применялся для предохранения бутылок и флаконов. В 1874 г. О. Лонгу был выдан патент на изготовление гофрированного картона с покровными слоями

для упаковки бутылок, банок и т.д. Первыми фабрикантами, которые приступили в 1875 г. к выпуску изделий из трехслойного картона стали Р. Томпсон и Г. Норрис. В начале гофрированный картон применялся в качестве амортизирующего и оберточного материала, а затем, в 1859 г. – для изготовления легких почтовых ящиков. А после того, как Е. У. Бонфилд сконструировал оборудование для склейки, рилевки и высечки, ящики приобрели огромную популярность.

**1862 г. Идеи Луи Пастера использованы для упаковывания свежего молока и соков.** На них основана современная асептическая упаковка, при которой содержимое и тара одновременно стерилизуются по отдельности и сразу же происходит заполнение упаковки продуктом и герметичная укупорка.

**1870 г. Пакет с плоским дном.** Изобретатель по имени Лютер Чайльдс Кроуэлл запатентовал технику изготовления бумажных пакетов с плоским дном. Сначала пакеты были однотонными, но потом на них начали наносить рисунок, используя плоскую печать.

**В 1876 г.** американцем Александром Мичерлихом был предложен способ получения сульфитной целлюлозы. На базе этих разработок и изобретений осуществлялось строительство заводов по изготовлению сырья для заводов по производству бумаги.

**1879 г. Рождение картонной коробки.** Американец Роберт Гейр попробовал использовать отточенные штампы для разрезания картона, а тупые - для ровного сгиба. При этом он попытался совместить печатный процесс с процессом изготовления коробок.

**1879 г. Появление складной коробки.** В 1879 г в Бруклине Роберт Гейр, печатая надписи на бумажных пакетах для муки, обнаружил неполадки. Металлическая линейка печатного станка стала делать ровные прорезы в пакетах. Возникла идея: отточенными линейками прорезать картон, а тупыми наносить линии сгиба и сразу получать готовые развертки коробок. В результате Гейр совместил печатный процесс с процессом производства коробок, что позволило ему производить до 7 500 коробок в час.

**1880 г. Консервирование автоматизировано.** Создано полностью механизированное оборудование для консервирования (с запаиванием крышек).

**1886 г. Появились первые молочные бутылки с крышками.** И выпускались бутылки на заводе в г. Камберленд в штате Мэриленд (США). Эти бутылки имели фарфоровую крышку с проволочной защёлкой.

**1890-е гг. Упаковочное машиностроение.** Родиной упаковочного машиностроения по праву считается Германия. Однако, в конце 19 века упаковочное машиностроение интенсивно начинает развиваться и в Северной Италии. Здесь центром упаковочного машиностроения становится г. Болонья.

**1891 г. Алюминиевые тубы.** Еще в 1841 году алюминий проходил испытания в качестве упаковочного материала. Металлические тубы,

изобретенные еще в 1840-х гг. для масляных красок, начали новую жизнь. Д-р Уортингтон Шеффилд, дантист из Нью-Лондона, штат Коннектикут (США) попробовал использовать их для зубной пасты. А через 50 лет зубная паста уже во всю выдавливалась из алюминиевых тубиков.

**1892 г. Кронен-пробка.** Ее изобрел в 1892 г. американец Уильям Пейнтер. Именно ему принадлежит известное высказывание по поводу того, что наиболее выгодным товаром является тот, который необходимо выбрасывать сразу после использования. В Советском Союзе кронен-пробка впервые появилась лишь в 1947 г. (Рис.3).

**1896 г. Закон о товарном знаке в России.** В России 25 февраля 1896 г. обнародован закон о товарном знаке, действовавший до 1917 г. Первая статья закона гласила "Товарными знаками признаются всякого рода знаки, выставляемые промышленниками и торговцами на товарах или на упаковке и на посуде, в коих они хранятся, как отличия оных от товаров других промышленников и торговцев, как, например, клейма, печати, капсули, метки (вытканные и вышитые), этикетки, девизы, ярлыки, обложки, рисунки, оригинальных видов упаковки и т.п.



Рис. 3. Кронен-пробка

**Во второй половине XIX в.** Брамах и Дикинсон, независимо друг от друга, изобрели круглосеточные машины для изготовления бумаги, а Якоб Оехельхаузер - самосъемную пап-машину. В последующем развитие производства бумаги шло путем повышения производительности машин.

**1900г. Рождение целлофана.** Этот тонкий прозрачный пластиковый материал появился на свет благодаря неуклюжести некоего жителя Швейцарии. В 1900 г. аристократ и инженер-текстильщик Жак Бранденбергер (1872—1954) обедал в ресторане, а джентльмен за соседним столиком опрокинул стакан красного вина. У Бранденбергера, наблюдавшего за официантом, спешно менявшим скатерть, появилась идея: если на ткань наклеить прозрачную водонепроницаемую пленку, подобных инцидентов можно избежать. Он немедленно отправился домой и погрузился в эксперименты с химикатами и тканями. Момент истины настал в тот момент, когда Жак Бранденбергер опустил кусок ткани в жидкую вискозу, изготавливаемую из целлюлозы. В результате был создан жесткий материал,

абсолютно не пригодный для замены традиционных скатертей. Но, отделив покрытие от ткани, он получил прозрачную пленку, изготовленную из целлюлозы. (Слово «прозрачный» на французском звучит как «диафан», вот автор и назвал новый материал «целлофаном»). Восемь лет ушло на создание оборудования для эффективного и надежного производства целлофана. Бранденбергер понял, что создал стоящую вещь. Прошло совсем немного времени, и модные магазины начали использовать целлофан в качестве оберточного материала для дорогих товаров. Впервые покупатели получили возможность видеть сквозь упаковку, что именно они покупают. Дни коричневой бумаги и бечевки были сочтены.

К началу 20 века в упаковку приходят абсолютно новые материалы – пластмассы. Их появлением человечество обязано американцу Джону Уэсли Хиаггу, печатнику по профессии, изобретшему в 1868 г целлулоид – пластическую массу на основе нитрата целлюлозы, из которой изготовили пленку. В 1923 г французская компания Du Pont запатентовала производство целлофановой (вискозной) пленки. Обладая прекрасными эксплуатационными и технологическими свойствами пластмассы становятся одним из основных упаковочных материалов.

**1903 г. Станок для выдувания стеклянных бутылок.** Михаэль Дж. Оуэнс запатентовал полностью автоматизированный станок для выдувания стеклянных бутылок.

**В 1907 году** немецкий ученый *Фредерик Киппинг* открыл силикон, а его бельгийский коллега *Лео Хендрик Бэклэнд* изобрел фенолоформальдегидную смолу - эти открытия, перевернули мир, положив начало эре пластмасс.

**1908 г. Бумажные мешки.** Альдемар Бейтс изобрел мешок с клапанами. Это ознаменовало начало периода резкого роста потребления бумажных мешков. В СССР производство бумажных мешков началось в 1932 г.

**В 1916 г.** американский изобретатель Сефтон изготовил в г. Кокомо, штат Индиана, первый 5-слойный гофрокартон. Первая бумагоделательная машина в России была изготовлена русскими мастерами на Петербургском литейном заводе и в 1916 году пущена в работу на Петергофской бумажной фабрике.

**1920 г. Освоение полистирола.** Впервые полистирол (ПС) был получен в Германии в 1839 г. Однако, его промышленное производство термической полимеризацией стирола было освоено только в 1920 г. (по патенту Н.И. Остромысленского). Большим стимулом для увеличения объема производства стирола и ПС послужила организация в США во время Второй мировой войны производства бутадиен-стирольного каучука. В Советском Союзе исследования в области синтеза и полимеризации стирола проводились в 30-40-х гг. Залкиндом, Зелинским, Ваншейдтом и др. Промышленное производство ПС развернулось лишь в послевоенные годы. По объему производства ПС занимает третье место, уступая в этом отношении только полиолефинам и полвинилхлориду.



**1922 г.** Эрик Розейм из Осло, Норвегия разрабатывает современную аэрозольную упаковку.

**1927 г.** Француз Барета изобрел дешевую упаковочную бумагу.

**1933 г.** Англичане создают полиэтилен. Английская фирма Imperial Chemical Industries (ICI) создает полиэтилен (ПЭ). Хотя коммерческое использование его началось лишь в послевоенное время. Сегодня ПЭ широко применяется во всем мире.

**1935 г.** Изготовлена в США (штат Вирджиния) первая металлическая пивная банка для пива. После успешного начала продаж "баночного пива" на американском рынке в банки начинают разливать газированные безалкогольные напитки. К баночному буму подключается компания "Кока-Кола" и другие лидеры рынка. Вскоре банки появляются в Великобритании и других странах Европы. С началом продаж напитков в банках, в мире происходит постепенный переход к одноразовой упаковке. Появляется удобная и практичная упаковка, которая меняет стереотипы потребителей и теснит на рынке доминирующую оборотную стеклянную бутылку.

**1937 г.** Появление поливинилхлорида (ПВХ). Отто Байр в Германии изобретает полиуретан. BF Goodrich разрабатывает пластификаторы, закладывает основы рынка гибкого ПВХ.

**1940-е годы.** Пакеты (с ручками). Пакет с ручками, часто с цветной рекламой, играет роль упаковки. Бумажные или пластиковые, они давно стали неотъемлемой частью повседневной жизни человека. Тем не менее, в СССР, еще в 80-е годы они были в диковинку. Их до конца 80-х гг. повсеместно заменяла веревочная авоська. Широкое применение в России получили лишь с начала 90-х годов.

**1941 г.** Полиэтилентерефталат (ПЭТ), впервые полученный в 1941 году английскими химиками Уинфилдом и Диксоном, в упаковочных целях начал использоваться лишь в начале 60-х годов. Из ПЭТ в эти годы стали производить ткани для мешков и мягких контейнеров, растягивающиеся и липкие ленты, неориентированные и ориентированные пленки, а затем и гибкие материалы для термоформования. В конце 70-х гг. специалисты фирмы «Du Pont Company» (США) научились делать из ПЭТ «преформы» и выдувать из них бутылки для газированных напитков (Рис.4). В России производство ПЭТ-бутылок было освоено лишь в середине 90-х годов



Рис. 4. ПЭТ бутылки и преформы

Во время второй мировой войны появились термоформованные блистеры – упаковки для лекарств.

**1944г.** швед Рубен Раусинг запатентовал идею дешевого четырехгранного пакета, изготавливаемого из рулона (патент №. 131599), который привел к появлению фирменного наименования Tetra Pak в 1950 г.

**1952 г.** АВ Tetra Pak – это дочерняя фирма компании Akerlund & Rausing (Швеция), совершившая настоящую революцию в упаковке молока и молочных продуктов. Упаковка "Тетра-Пак" из ламинированной бумаги, треугольной (пирамидальной) формы быстро завоевала ведущее место среди других упаковок для молока и молочных продуктов. Официальная информация о ней появилась в СССР лишь в начале 60-х гг. Выпуск "треугольных" пакетов типа "Тетра-Пак" (без лицензии) был начат в СССР в конце 60-х годов.

**1954 г. Создана теория пенополимеров.** Проф. А.А. Берлин (СССР) в книге "Основы производства газонаполненных пластмасс и эластомеров", одним из первых в мире дает описание получения пенополимеров, широко используемых для упаковки многих видов пищевых продуктов и товаров народного потребления.

**1955 г. Полиэтилен низкого давления (ПЭНД).** Фирма Hoechst в Германии начинает производство полиэтилена низкого давления на основе процесса Циглера.

**1958 г. Алюминиевая пивная банка.** В 1958 году появилась алюминиевая пивная банка. Дно и стенки ее делались как одно целое, без шва. Прикреплялась (прифальцовывалась) только крышка. И в 1963 году впервые появилась крышка с алюминиевым колечком, для которой не нужен был консервный нож.

**1960 г. Появляются фильтрующие пакетики для чая.** Возможно они были изобретены чуть раньше. Но именно в 1960 г. итальянец Андреа Романьоли основал фирму IMA в Болонье, производящую машины для расфасовки чая в фильтрующие пакетики. Такую машину можно и сейчас увидеть в "Музее промышленного наследия", который находится в г. Болонье. В Советском Союзе чай в фильтрующих пакетиках появился лишь в конце 70-х.

**1960-е годы Самоклеящаяся лента.** Упаковочная (самоклеящаяся) лента из полиэтилена приобрела популярность в качестве быстрого средства обандероливания ящиков из гофрокартона, других грузов.

**В 1964 г. в США была разработана двухкомпонентная алюминиевая банка,** которую начали изготавливать методом выдавливания (impact extrusion). Новая технология позволяла значительно уменьшить вес банки в сравнении с трехкомпонентными аналогами.

В 1964 г. на одном из химкомбинатов в Эстонии было налажено производство алюминиевых туб большого размера для упаковки продуктов питания советских космонавтов, но они имели маленькое выходное отверстие (6 мм) и были удобны только для продуктов пастообразной

консистенции, а для упаковки первых и вторых блюд не подходили. Чтобы питание на орбите стало полноценным, в 70-е годы Тираспольский завод металлолитографии освоил производство туб с 8 миллиметровым отверстием

**1964 год** – год появления нового типа металлической банки для консервирования, банки, состоящей из двух частей: корпуса, выполненного совместно с доньшком, и крышки. Такая банка стала называться цельной.

**1970-е годы Термоусадочная пленка.** Термоусадочная пленка из полиэтилена в начале появилась в качестве метода стабилизации штабелей с продуктами на поддонах и других транспортных единиц (в СССР - в конце 80-х – начале 90-х). В настоящее время широко используется для упаковки пищевых продуктов и некоторых товаров народного потребления.

**Самоклеющиеся этикетки.** В середины 70-х годов в США и Западной Европе начинают производить первые самоклеющиеся этикетки. К концу 90-х годов они, по своим объемам, начинают преобладать над т.н. "сухими" этикетками. В СССР первые самоклеющиеся этикетки появляются лишь во второй половине 80-х гг.

**1977 г. Первые ПЭТ- бутылки.** ПЭТ- бутылки впервые были созданы в 1977 г. специалистами фирмы Du Pont Company (США) для газированных напитков. Впервые ПЭТ стали использовать как основной материал в 1941 году в США в качестве полиэстера. Сейчас бутылки из полиэтилентерефталата занимают лидирующее положение среди упаковки для растительного масла, газированных напитков, воды и пива. Исходный материал для ПЭТ- бутылок - ПЭТ преформы из которых после предварительного разогрева растягиваются и выдуваются бутылки.

**1980 г. Первая жестебанка для пива в СССР.** В 1980 году, специально к Олимпийским играм, в Москве была впервые изготовлена жестебанка (паяная, с импортной крышкой) для пива "Золотое кольцо". Однако, в том же году она была снята с производства, как неудачная.

Производство банок для напитков из алюминия было начато в России лишь в конце 90-х гг. В 1986 г. было разработано оборудование, впрыскивающее в банку азот непосредственно перед укупоркой, что позволило использовать банку для негазированных напитков.

**1990 г. В Германии появляется "Зеленая точка".** Еще в начале 80-х гг. во многих европейских странах возникает проблема утилизации отходов упаковки. Тогда в СССР приходилось до 9 кг отходов упаковки на душу населения в год, а в странах Западной Европы – до 150, а в США и Японии до 200. Специалисты на Западе начинают усиленно искать возможности снижения объемов производства упаковки и превращения бытового мусора во вторичное сырье. В разных странах появляются различные теории борьбы с твердыми бытовыми отходами (ТБО). В основном, в этот период они или сжигаются на специальных мусоросжигательных заводах или вывозятся на специальные полигоны, за пределы городов, загрязняя в обоих случаях окружающую среду.

В Германии создается принципиально новая система раздельного (сепарированного) сбора отходов упаковки (макулатура, пластики, стекло,

металл) и переработка их во вторичное сырье. Все производители продукции, официально признающие эту систему, ставят на своей упаковке знак "Зеленая точка" (Рис.5).



Рис. 5. Экологический знак «Зеленая точка»

**1992 г.** в России введен в действие Закон о товарных знаках. В Беларуси аналогичный закон принят в 1993 году (Закон Республики Беларусь О товарных знаках и знаках обслуживания), в соответствии с которым регулируются отношения, возникающие в связи с регистрацией, правовой охраной и использованием товарных знаков и знаков обслуживания.

**Начало 90-х гг. Первые ПЭТ бутылки в России.** Появление на отечественном рынке ПЭТ-бутылки "зарегистрировано" в начале 90-х годов. К середине 90-х годов появилось довольно много малых предприятий, которые начали организовывать производства по розливу напитков в ПЭТ-тару. При этом они ориентировались на малопроизводительную и дешевую технику для выдувания ПЭТ-бутылок, позволяющую быстро наладить их мелкосерийное производство. Выдувные полуавтоматы китайского или корейского производства пользовались активным спросом.

**1990-е гг. Экологические упаковки, этикетки.** Минималистический подход к упаковке и, например, нанесение экологических этикеток, стали расхожими фазами нашей обыденной жизни. Упаковочные системы совершенствуются в целях удовлетворения требований к рециклингу и вторичному использованию ресурсов (в России системный подход до последнего времени отсутствовал).

**1990-е гг. Швед Оккэ Розен создает LEAN материал.** Шведский химик Оккэ Розен, работающий на одном из предприятий компании "Тетра Пак", изобретает на основе карбоната кальция экологически чистый упаковочный материал - LEAN, химический состав которого повторяет состав яичной скорлупы. Попав в открытый грунт этот материал, по сообщению его создателей, быстро разлагается и даже "удобряет" землю. В 1999 г. за создание этого материала автор был номинирован на Нобелевскую премию.

В настоящее время осуществимы самые сложные и замысловатые упаковочные формы, компоненты и печать на них, о которых только может мечтать упаковщик.

**В 1997 г. появляются первые рельефные банки и банки с тиснением.**

**С 2002 г.** при производстве крышек начинают использовать лазерную технологию нанесения знаков и изображений.

Основные направления современного развития упаковочных материалов.

Инфраструктура упаковочного производства в Беларуси представляет собой ряд разрозненных предприятий с различным уровнем технической оснащенности. Что касается развития собственного производства основных видов упаковочных материалов (полимеры, бумага и картон, стекло, металл), то все они производятся в нашей стране, и наиболее значимым в Беларуси на сегодняшний день является производство стеклянной и гофрокартонной упаковки, а также упаковки из бумаги и полимеров.

В настоящее время ассортимент отечественного упаковочного производства насчитывает десятки наименований пластмассовой упаковки, полимерной упаковки для пищевых продуктов, товаров бытовой химии, медицинских и парфюмерно-косметических изделий, а также пленочных материалов различного состава и назначения с широким спектром потребительских свойств. Относительная простота технологических процессов и сравнительная доступность типового оборудования для изготовления указанных видов упаковки позволяют наладить их выпуск не только на предприятиях-изготовителях, но и на предприятиях-потребителях.

Производство полимерной упаковки в Беларуси сосредоточено также на малых и частных предприятиях, в акционерных обществах, обществах с ограниченной ответственностью и др. Несмотря на ускоренное развитие упаковочной промышленности нашей страны в последние годы, запросы внутреннего рынка в качественной и привлекательной полимерной упаковке обеспечиваются пока лишь на 60–70 % , а остальной спрос удовлетворяется за счет импорта.

Стекольная промышленность Беларуси всегда характеризовалась довольно высоким уровнем производства стеклотары. Традиционно стекло является основным материалом для упаковки жидкой и полужидкой пищевой, фармацевтической и парфюмерно-косметической продукции. Однако этот сектор упаковочной индустрии характеризуется неритмичным спросом на стеклотару, обусловленным климатическими условиями и временами года. Тем не менее наблюдается стабильный рост ее производства в течение последнего десятилетия.

Можно предположить, что эта тенденция сохранится и в будущем, поскольку существует постоянная потребность в стеклянных бутылках для спиртных и безалкогольных напитков, пива. Однако для успешного удовлетворения нужд внутреннего рынка и увеличения экспортных поставок необходима дальнейшая модернизация производства за счет внедрения новых технологий, позволяющих, в частности, производить тонкостенные одноразовые бутылки и использовать в качестве основного сырья стекольный бой.

Одной из быстроразвивающихся отраслей отечественной бумажной промышленности является производство упаковочного картона и изделий из него. Одновременно с ростом производственных мощностей в этой области на внутреннем рынке увеличивается спрос и требования к внешнему виду и

совершенству конструкции тары и упаковки из гофрокартона. Это создает большие возможности для инвестиций, особенно в изготовлении микрогофрокартона, картона для глубокой печати, картонных упаковок, оформленных четырехкрасочной флексографической печатью, а также для дальнейшего роста использования макулатуры (особенно на гофрированные слои).

Имеются все основания предполагать, что производство полимерных упаковочных материалов и тары в Беларуси в дальнейшем будет увеличиваться за счет развития собственных производственных мощностей, а также интенсификации импорта. В первую очередь это связано с мировыми тенденциями развития упаковочного бизнеса, появлением полимерных материалов нового поколения категорий "active", "intelligent", "biodegradable" и прогрессивных технологий в области упаковки. К последним, в частности, относятся вакуумная и асептическая упаковка, упаковка в модифицированной и контролируемой среде, упаковка для стабилизации и обработки пищевых продуктов микроволновым методом, а также методом высокого давления и др. Упаковка, меняющая цвет при ухудшении качества.

Кроме того, прогнозируется дальнейший рост потребностей в полиолефиновых материалах, термоформованных упаковках, мешках, термоусадочной и растягивающейся пленке, а также в практически не представленных на рынке "активных" и саморазлагающихся упаковочных материалах, однослойных и многослойных бутылках из полипропилена и полиэтилентерефталата.

Таким образом, современная упаковка является обязательным компонентом развитой экономики. Она способствует разработке высококачественных изделий, рационализации их производства и распределения, облегчает маркетинговую деятельность и осуществление логистических операций, обеспечивает конкурентоспособность продукции. Состояние упаковки и ее качественные характеристики в определенной мере являются показателями культуры производства.

На сегодняшний день в стране наблюдается значительный рост количества предприятий и фирм, производящих материалы и оборудование для упаковочной индустрии, которые способны удовлетворить растущие потребности белорусских предприятий в качественной упаковке.

В производстве упаковочной продукции в наибольшей степени используются бумажно-картонные материалы – 39%, затем следуют твердые пластики – 19%, металл (алюминий, сталь) – 17% и гибкие пластики – 12%.

Большое развитие в упаковочной индустрии приобрела бумажная и деревянная тара и упаковка. В настоящее время производство данного вида упаковки находится на стадии подъема по причине того, что эти материалы являются одними из самых экономичных и экологически чистых. Сегодня, когда активно развивается брендинг и уделяется внимание не только качеству товара, но и качеству упаковки, ее дизайну, экологической чистоте, спрос на качественную потребительскую и транспортную тару среди производителей постоянно растет. Одновременно особенным и важным в

данном сегменте также является обширная область применения данных материалов.

Также в Республике Беларусь предприятия производят кроме деревянных поддонов ящики, коробки, упаковочные клетки, корзины и аналогичную деревянную тару и их части. Бумажная и деревянная упаковка являются перспективным направлением в упаковочной отрасли Республики Беларусь. Ее потребление в республике ежегодно растет на 20-30%.

Производство стеклянной упаковки в Республике Беларусь также представлено многочисленными предприятиями, к которым относятся «Белстеклопром», «Гомельагрокомплект», «Гродненский стеклозавод» и другие.

Тем не менее в упаковочной отрасли Беларуси наблюдаются те же тренды, что и на рынках большинства соседних стран. Это касается, прежде всего, бурного роста в сегменте полимерной упаковки. В некоторых отраслях промышленности ее доля даже выше, чем за рубежом.

Постепенно на белорусском рынке появляются новые виды современных упаковочных материалов. Данный факт прежде всего зависит от производителей и торговли, которые заинтересованы в увеличении сроков хранения и реализации своей продукции, снижении затрат при производстве и транспортировке.

Как отмечалось ранее, упаковочная отрасль Беларуси следует большинству существующих трендов глобального рынка упаковки. Рассмотрим некоторые из них:

-усложненные упаковки. Во многие упаковки встраивают дозаторы, различные индикаторы, наглядные инструкции по применению «умных» пленок, коробок и элементы микроэлектроники. Все это позволяет создать дополнительную ценность продукту и многократно повысить привлекательность товара в глазах потребителя. Примером усложненной упаковки выступает упаковка с градусником одного из белорусских производителей. Определить температуру продукта в любой момент, без всяких подручных средств и при этом весьма точно, помогает индикатор температуры, размещенный непосредственно на упаковке. Градусник не занимает места, почти не влияет на массу упаковки и никогда не разобьется. Он приклеен к коробке. Минимальный размер индикатора рассчитан на тепловой интервал по принципу «ниже нормы – норма – выше нормы». Данная упаковка поможет покупателю сориентироваться в том, что необходимо для сохранения данного вида продукта.

В большинстве магазинов парфюмерную продукцию представляют, распыляя духи, туалетную воду на полоски бумаги или выставляя на прилавок колпачки от флаконов. Трудно назвать данный процесс эстетичным, хотя он уже стал вполне привычным для многих. А истинные ценители парфюма пробуют новый запах исключительно на коже – только в этом случае можно ощутить весь букет. Для торговли дорого вскрывать и использовать товар, подлежащий продаже. Разработан способ, который позволить покупателю ощутить запах продукта, не вскрывая упаковку.

Достигается это путем расчленения парфюмированной эссенции на отдельные молекулы и «оборачивания» их в специальную капсулу. Ароматические капсулы внедряются в специальный бесцветный состав, который наносится поверх любого полиграфического изображения и на любую поверхность. Достаточно легким движением провести по рисунку – часть капсул разрушится, и появится возможность ощутить аромат как на руке, так и в воздухе. Эту процедуру можно проводить несколько раз, пока весь слой пахнущей «краски» не будет стерт.

Для того чтобы не менять сложившийся технологический процесс изготовления упаковки продукции, для которой запах имеет большое значение (это не только парфюмерия, но и чай, кофе, пряности и др.), чаще всего применяются отдельные наклейки, где рядом с пахнущей зоной располагается краткая инструкция о способе получения запаха.

Упаковка все меньше перестает рассматриваться как отдельный инструмент продажи товара и все больше подчиняется системе комплексного брендинга. Этот тренд характерен для всего мира, в т.ч. и для Республики Беларусь. Производители осознают необходимость всестороннего коммуникационного воздействия на потребителя и стараются создавать упаковку без отрыва от других составляющих брендинга.

-Экологичность в упаковке является одним из главных трендов последних лет и с каждым годом продолжает активно набирать обороты. Фермерская и деревенская тема уже сейчас активно используется в упаковках продовольственных продуктов. Природные фактуры плетенки и состаренной бумаги транслируют идеи натуральности, традиционности и вызывают ассоциации с качеством домашних сельских товаров.

-Доля гибкой упаковки на рынке и дальше будет расти. Связано это в т.ч. и с трендом, направленным на возрастающую заботу человека о здоровье. Кроме того, гибкая упаковка соответствует особым технологическим требованиям и готова к последующей переработке.

### **Тема 1.3. Классификация и общая характеристика упаковочных материалов**

Упаковка – это изделие, предназначенное для размещения, защиты, перемещения, доставки, хранения, транспортирования и демонстрации продукции (сырья и готовой продукции), используемое как производителем, пользователями или иным потребителем, так и переработчиком, сборщиком или иным посредником.

**Вид упаковки** – классификационная единица, определяющая упаковку по форме.

Виды упаковки: ящик, бочка, бочонок, барабан, канистра, фляга, баллон, мешок, банка, пакет, туба, ампула, флакон, ведро, поддон.

- Цилиндрическая – в эту группу входят всевозможные банки, баллоны, флаконы, бутылки, канистры, выполненные из стекла, металла, пластмассы,



комбинированных материалов, различного диаметра, с вогнутым или, чаще, плоским дном.

- Коробки – складываемые и склеиваемые, сплошные и решетчатые (ящики), с крышками или без, с замками или без, прозрачные и нет, герметичные и нет, в том числе и специфические (бонбоньерки, тусски и тому подобное).

- Мешки и пакеты – тканевые, полиэтиленовые, полипропиленовые, представляющие собой рукава с горловиной и дном; сюда же входят саше и кульки.

- Объемные оболочки – пленки, полностью покрывающие изделия и повторяющие все их изгибы.

**Тип упаковки** - классификационная единица, определяющая упаковку по материалу и конструкции.

Упаковку принято классифицировать по назначению, материалу, составу, конструкции и технологии производства.

По назначению упаковку можно разделить на потребительскую, производственную, транспортную и специальную (консервирующую).

Потребительская упаковка предназначена для продажи населению товара, является частью товара, входит в его стоимость, а после реализации товара переходит в полную собственность потребителя.

Производственная упаковка предназначена для выполнения внутризаводских – внутрицеховых и межцеховых, а также межзаводских перевозок и хранения сырья, материалов, полуфабрикатов, заготовок, деталей, сборочных единиц, готовых изделий и отходов.

Транспортная упаковка предназначена для перевозки, складирования и хранения продукции. Она образует самостоятельную транспортную единицу и может принадлежать любой организации, участвующей в процессе обращения.

Специальная упаковка предназначена для защиты от внешних воздействий, влияния влаги и климатических факторов при транспортировании, хранении и длительной консервации изделий.

По составу упаковку классифицируют в зависимости от вида и типа упаковки и применяемых вспомогательных упаковочных средств.

Упаковочный материал - материал, предназначенный для изготовления упаковки.

Вспомогательные упаковочные средства – элемент упаковки, который в комплекте с тарой выполняет функцию упаковки. Сюда относятся укупорочное средство, обвязочный материал, скоба, липкая лента, клей, катушка, бобина, амортизатор, фиксатор, вкладыш, прокладка, коррекс, решетка, лоток.

По размерам классифицируют упаковку : крупная и мелкая. По применяемым материалам: деревянная, картонно-бумажная, металлическая, полимерная, стеклянная, керамическая, полиметаллическая, текстильная, комбинированная и др.

По кратности использования: разовая (для однократного использования), возвратная (бывшая в употреблении и используемая повторно) и многооборотная (многократное использование).

По степени прочности (по способности сохранять свою форму): жесткая (не меняет своих форм и размеров — ящики из древесины, фанеры, шпона, гофрированного и сплошного картона, а также комбинированные; фляги, бидоны; бутылки стеклянные), полужесткая (менее устойчива и может частично менять свою форму) и мягкая (теряет свою форму после освобождения из-под продукта — упаковка из бумаги, искусственные и синтетические пленки).

Еще одна классификация упаковки – по типу упаковываемых товаров:

- для пищевой продукции;
- для жидкостей;
- для сыпучих продуктов;
- для непищевой продукции.

По способности противодействовать проникновению воздуха и влаги: герметичная (сборная банка цилиндрической и фигурной формы, штампованная банка и др.; разновидности герметичной упаковки – пыле-, свето-, жиро-, газо- и паронепроницаемая тара) и негерметичная.

По конструктивному исполнению: неразборная, разборная, складная и разборно-складная.

По наличию крышки или другого укупорочного средства: закрытая и открытая.

По соединению: плотная (детали соединены между собой без просветов) и решетчатая (с заданными просветами).

По функциональному назначению и особенностям конструктивных исполнений: изотермическая (внутри которой в течение определенного времени сохраняется заданная температура), изобарическая (внутри которой в течение определенного времени сохраняется заданное давление), аэрозольная (это изобарическая тара с распылительным клапаном, придающим продукции при ее потреблении аэрозольное состояние).

Существует штабелируемая упаковка, которая позволяет укладывать продукцию одну на другую несколькими рядами в устойчивый штабель с учетом ограничений по высоте и весу штабелирования, которые указаны на ней; и нештабелируемая.

Упаковка подразделяется по используемым материалам на следующие типы:

- металлическая,
- полимерная
- бумажная и картонная
- стеклянная
- деревянная
- из комбинированных материалов
- из текстильных материалов

-керамическая

#### Тема 1.4. Упаковка и ее функции

Важнейшая функция упаковки – сохранение товаров при неблагоприятных внешних воздействиях за счет собственной сохраняемости, безопасности для упакованных товаров, а также совместимости упаковки и товаров.

Вспомогательная функция упаковки — носитель маркировки или красочного оформления товара; в этом качестве она способствует созданию потребительских предпочтений и представляет наибольший интерес для производителей. Для многих непродовольственных товаров упаковка играет очень существенную роль, защищая их от механических повреждений в процессе хранения и транспортировки товара. Определение функции упаковки становится в нынешних условиях неотъемлемым элементом развития современных форм самообслуживания, организации общественного питания, продажи готовых изделий по каталогам и т. п. Такая подготовка продукта также превращается в элемент процесса его производства, становится продолжением и завершением его в сфере обращения. Основные функции упаковки представлены на рисунке 6.



Рис. 6. Основные функции упаковки

Дозировочная функция. Упаковка обеспечивает удобство дозирования и обуславливает практичное использование содержимого. Данная функция особенно характерна для различных видов потребительской упаковки с отмеряющими крышками, дозирующими устройствами, пульверизаторами и другими укупорочными приспособлениями. Под защитной функцией

понимают способность упаковки сохранять качество упакованного продукта в течение заданного времени в определенных условиях. Защитная функция должна предусматривать в конструкции упаковки меры по защите упаковываемого продукта от влияния климатических факторов, от повреждений и порчи при транспортировке и хранении, а также по защите окружающей среды и человека от негативного воздействия упакованного продукта.

Упаковка является эффективным средством защиты продукта от механических повреждений. Много опасностей ожидает упакованную продукцию во время перевозки с завода на склад, хранения, распределения по торговой сети, продажи и по пути в дом потребителя. Чаще всего повреждения встречаются во время распределения и хранения. Продукт может быть надежно защищен в случае оптимального сочетания первичной, вторичной и транспортной упаковок.

Упаковка может оказывать весьма значительное влияние на сохранность качества упакованного продукта, так как помогает продлить срок годности, оберегая продукт вплоть до момента потребления. Подобное удлинение срока сохранности особенно важно для продуктов питания, фармацевтических препаратов, некоторых продуктов косметики и личной гигиены.

Под транспортной функцией понимают способность упаковки к удобной перевозке упакованной продукции определенным видом транспорта на заданное расстояние в течение установленного времени в определенных условиях.

Транспортная функция предполагает оптимизацию конструкции упаковки с наиболее рациональным видом транспорта, маршрутом транспортировки и свойствами упаковываемого материала.

Упаковка, выполняя функцию маркетинга, эффективно используется как средство продвижения товара на потребительский рынок. Упаковка, представляя продукт, должна быть, прежде всего, привлекательного дизайна и высокого качества полиграфического оформления.

Экологическую функцию упаковки можно рассматривать как научное и практическое направление рационального использования обществом упаковки в свете взаимодействия с окружающей средой. Экологическая функция упаковки в последние годы приобретает все более важное значение.

Информационная функция упаковки приобрела важное значение в процессе развития формы самообслуживания в розничной торговле. Носящая достаточно информации о продукте, приятная на внешний вид упаковка часто служит единственным «продавцом» в магазинах самообслуживания. Информацию на упаковке можно разделить на произвольную и обязательную. К произвольной информации относят разнообразные элементы художественного оформления, рекламу и т. п. Обязательная

информация регламентирована нормативными документами на упаковываемый продукт.

## Тема 1.4 Требования к упаковочным материалам

К упаковке предъявляется целый комплекс требований. Она должна обеспечить выполнение операций специальной обработки продукции, ее дозирования и укупорки; длительное хранение продукции, удобство транспортировки, размещения на витринах, прилавках магазинов, складирования. Упаковке необходимы привлекательный внешний вид, способствующий повышению конкурентоспособности и облегчающий продажу, удобство использования покупателем. Ряд новых требований выдвигается к упаковке в процессе развития и совершенствования упаковочной индустрии.

Требования к упаковке устанавливаются производителями товаров, транспортными и складскими организациями, фиксируются в стандартах на продукцию, специальных стандартах на упаковку для определенных видов продукции (ГОСТ), технических условиях (ТУ) на производство упаковочных материалов и упаковки, в методических указаниях, инструкциях, нормах по определению гигиенических и микробиологических показателей упаковочных материалов и упаковки.

Совокупность требований, предъявляемых к упаковке, можно подразделить на три группы: основополагающие, дополнительные и маркетинговые (Рис.7).



Рис.7. Требования к упаковке

Основополагающие требования: безопасность, экологичность, надежность, совместимость, экономическая эффективность и взаимозаменяемость.

Дополнительные требования включают транспортабельность и складированность. Транспортабельность – возможность товара в упаковке подвергаться транспортировке определенными видами транспорта.

Складированность – важное требование, поскольку товары складываются не только у производителя, оптовиков и в магазинах розничной торговли, но и у экспедиторов в портах, и у самих потребителей. Поэтому перед тем, как выбрать приемлемое средство упаковки, рекомендуется изучить все обстоятельства, имеющие непосредственное отношение к хранению товаров, чтобы сделать упакованные единицы оптимальными для складирования.

К маркетинговым требованиям относятся информативность, эстетичность, узнаваемость, повышение ценности, последующая применимость, адекватность продукту, марке, клиенту, соответствие каналам сбыта.

Для выполнения каждой из ранее рассмотренных функций упаковка должна отвечать определенному комплексу требований. Так, например, защитная функция предъявляет к упаковке требования по обеспечению необходимых показателей теплостойкости, морозостойкости, герметичности, коррозионной и химической стойкости, защиты от пыли, сохранения массы, стабильности формы, долговечности, ударной прочности, прочности при сжатии и разрыве, способности к амортизации ударов.

Помимо требований, продиктованных функциональным назначением, следует учитывать и комплекс требований к упаковке, обусловленных упаковываемым продуктом и производственными условиями (рис.). Материал и конструктивное исполнение упаковки зависят от агрегатного состояния продукта – твердого, жидкого или газообразного, а также от его особенностей – температуры, давления, вязкости, размера частиц и т. п. Важное значение имеют химическая и биологическая активность продукта и связанные с ней опасные факторы. Производственные условия определяются прежде всего требованиями заказчика, в значительной степени обуславливающими особенности упаковки: это и экономические условия, это и требования к внешнему виду и дизайну, а нередко – и к материалу. Сюда же относят и требования изготовителя, касающиеся вопросов технологичности конструкции, экономических и технологических возможностей, материалов и т. д. (Рис. 8).

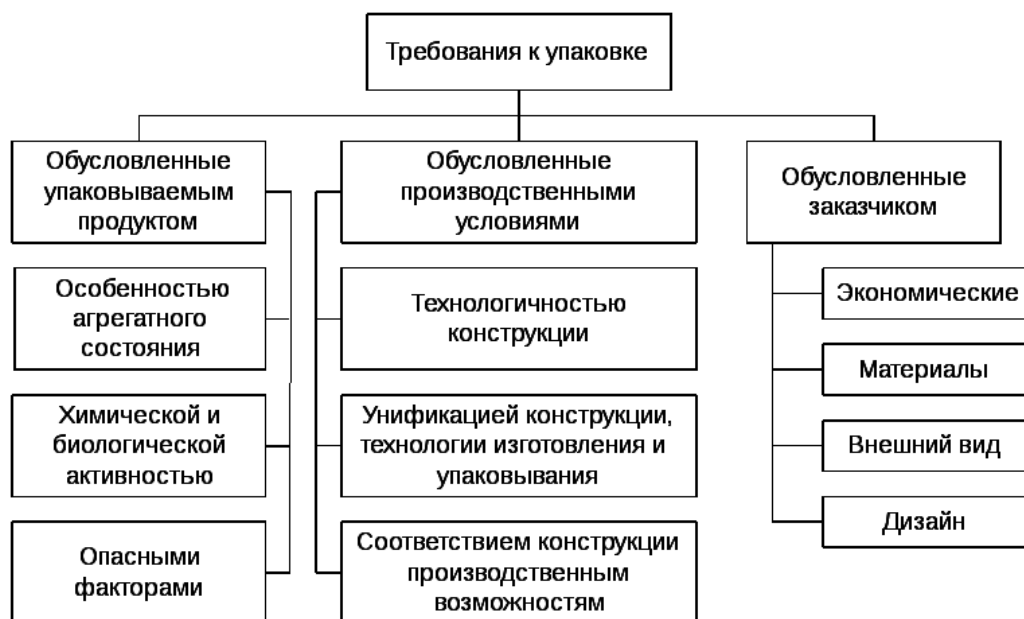


Рис. 8. Комплекс требований к упаковке

Такое количество и разнообразие предъявляемых к упаковке требований выдвигают необходимость проведения их системного анализа. Некоторые требования оказываются общими для многих функций, некоторые – сугубо специфическими, характерными для какой-либо одной функции. А некоторые требования противоречат друг другу. В этом случае приходится находить компромиссное решение. Пример анализа соответствия функций и требований к упаковке приведён в табл. 1.

Таблица 1 – Функции и требования, предъявляемые к упаковке

Функции упаковки		Требования к упаковке
Защитная		Теплостойкость, морозостойкость Герметичность Коррозионная стойкость Химическая стойкость Защита от пыли Сохранение массы Негорючесть
		Стабильность формы Долговечность Ударная прочность Способность к амортизации ударов Прочность при сжатии Прочность при разрыве
	Транспортная, хранения	Пригодность к штабелированию Устойчивость при скольжении Унификация
Эксплуатационная		Пригодность к автоматизированной обработке Способность к групповой упаковке Удобство в обращении Легкость открывания Способность повторно закрываться
		Экономия пространства

		Экономия площади
Маркетинговая		Экономичность
	Информационная	Предоставление рекламы Предоставление информации Идентификационная способность Индивидуальные особенности
	Экологическая	Гигиеничность Возможность повторного использования Экологичность Удобство утилизации

Системный учет таких требований служит основой при подходе к вопросу целенаправленного создания упаковки.

К функциональным свойствам упаковки конкретных товаров предъявляются специфические, возможно, даже противоположные требования. Например, лекарственные препараты должны иметь хорошо защищенную от детей упаковку, но в то же время она должна легко открываться, быть удобной в использовании для больных и пожилых людей.

*Упаковка для косметической и фармацевтической продукции.* К первичной упаковке относятся: флаконы и банки из стекла с винтовой горловиной, флаконы и банки из дробта, банки из стекла с треугольным венчиком, бутылки для крови и кровезаменителей, полимерные емкости, капсулы, тубы алюминиевые, шприц-тюбики разового применения, аэрозольные баллоны с защитным полиэтиленовым или полимерным покрытием на основе поливинилхлорида, пакеты из полимерных материалов или бумаги, пробирки из дробта, металла или пластмассы, контурная упаковка, заертка брикета (лекарственное растительное сырье) в этикетку-бандероль.

К материалу для первичной упаковки, контактирующему с лекарственным средством (ЛС), предъявляются особые требования:

- газо- и паронепроницаемость;
- химическая индифферентность к лекарственным препаратам;
- прочность;
- стойкость к температурным воздействиям;
- светонепроницаемость;
- барьерная устойчивость к микроорганизмам.

Помимо этих требований, уделяется большое внимание и наличию необходимых потребительских свойств упаковки:

- транспортабельность упаковки (при ношении, перевозке);
- наличие информации о хранении и приеме ЛС;
- приятный внешний вид;
- соответствующие размеры, обеспечивающие удобство пользования и комплектность;

– простота уничтожения использованной упаковки или возможность повторного использования упаковки как по прямому назначению, так и в других целях.



Следует сказать о специальных требованиях, таких как:

- контроль первого вскрытия упаковки;
- особое размещение ЛС с возможностью многократного использования без нарушения герметичности, стерильности;
- контроль за использованием ЛС.

Выбор того или иного вида упаковки в первую очередь диктуется свойствами лекарственного препарата, определяющими характер используемых упаковочных материалов, вид и конструктивные признаки упаковки, исходя из максимального удовлетворения потребительских требований и соблюдения интересов производства.

Вторичная (групповая) упаковка объединяет некоторое количество первичных упаковок и предназначается для обеспечения их сохранности.

Основными функциями вторичной упаковки являются:

- 1) сохранность первичной упаковки от атмосферных воздействий;
- 2) возможность наиболее простого, удобного учета и контроля продукции;
- 3) удовлетворение потребностей потребителей в информации о ЛС.

Виды вторичной упаковки: картонная пачка с инструкцией и наклеенной этикеткой, упаковка из полимерной пленки и фольги, банка стеклянная, пакеты или мешки из крафт-бумаги, мешки пленочные из полимерных материалов, обертка бумажная с бандеролью и этикеткой (для предметов санитарии и гигиены).

Третичная или транспортная упаковка предназначена для поставки продукции до мест распределения и реализации. Как правило, до потребителя она не доходит.

Виды транспортной упаковки: короб из гофрированного картона, ящики деревянные, контейнер, мешки из полимерных материалов, мешки из крафт-бумаги, тканевые.

*Упаковка для химических веществ.* Упаковке химических веществ уделяется особое внимание. Многие ее продукты – это взрывоопасные, легковоспламеняющиеся и горючие вещества. Они очень опасны при упаковке, штабелировании, транспортировке, доставке и распаковке. Для обеспечения безопасности необходимо использовать прочные химические контейнеры, которые обеспечивают надежность при любом контакте с товаром.

Материалы, используемые для упаковки химической промышленной продукции, должны быть прочными и эластичными. Упаковка должна быть безопасной для транспортировки. Чаще всего для этого используют пластик, стекло и ряд определенных металлов.

Решение задачи безопасности хранения химических веществ требует комплексного подхода. Для этого можно использовать более прочный контейнер. Также необходимо предусмотреть систему поддержания заданного давления внутри тары, ее герметичность и практичность при эксплуатации.

Некоторые активные ингредиенты выделяют газы внутри контейнера. Если эти газы не смогут выйти, то контейнер раздуется, протечет, или даже лопнет. Другие активные ингредиенты потребляют или «поглощают» кислород, создавая пониженное давление, которое может привести к разрушению контейнера. Для обеспечения надежности укупорки применяют специальные крышки-клапаны, которые обеспечивают надежность упаковки. Клапаны, которые расположены у крышки, позволяют поддерживать необходимое давление внутри контейнера.

*Упаковка продукции машиностроения.* При выборе материалов для упаковывания и консервации продукции машиностроения, а также приборов и электронного оборудования, требующих обеспечения сохранности в течение длительного времени, часто необходимо предусмотреть комплекс защитных мероприятий, включающий несколько стадий: консервацию, упаковывание в потребительскую тару и упаковывание в транспортную тару.

Поскольку продукция машиностроения включает преимущественно металлические изделия и/или специальную аппаратуру, чувствительную к погоднo-атмосферным воздействиям, к тароупаковочным материалам предъявляются специфические требования по способам консервации, а также защите от коррозии. Для крупногабаритных изделий могут использоваться специальные герметичные надувные конструкции.

При выборе тароупаковочных материалов для указанной продукции следует руководствоваться требованием высоких механических показателей материала, поскольку он должен обеспечить противодействие статическим и динамическим нагрузкам при погрузочно-разгрузочных и складских операциях с массивными изделиями, а также в условиях перевозки на значительные расстояния в различные климатические зоны. Сложный комплекс требований предъявляется к таре и упаковке для электротехнического и электронного оборудования.

Вследствие высокой стоимости этих изделий при их упаковке главным требованием является надежная защита от повреждений при транспортировке, перегрузке, складировании и хранении. При упаковке в этом случае рекомендуется использование дополнительных мер защиты (ребер жесткости, отверстий, вкладышей, амортизаторов, фиксаторов, дополнительных креплений с помощью липкой ленты и т.п.). Здесь дополнительные материальные и трудовые затраты экономически оправданы, поскольку они защищают дорогостоящую технику от повреждений.

*Упаковка для пищевых продуктов.* Для выбора упаковки для пищевой продукции важно учитывать свойства продукции и протекающие сложнейшие многофакторные физико- и биохимические процессы взаимодействия, особенно при длительном хранении пищевых продуктов в упаковке. Например, крупы и бобовые (горох, фасоль) содержат в основном крахмал, белки и жиры. Наличие жиров обычно обуславливает чувствительность продуктов к окислению. Так, продукты со значительным количеством жиров – пшено, орехи, сухие завтраки (чипсы, соленые

картофельные крекеры, хлопьевидные продукты и ряд других готовых к употреблению изделий) — приобретают при длительном хранении горьковатый привкус.

Выбор упаковки определяется несколькими критериями:

- биохимическим составом упаковываемого продукта;
- условиями его хранения;
- свойствами упаковочного материала (барьерные, санитарно-гигиенические, физико-механические, технологические, устойчивость к старению и ряд других);
- кинетикой изменения качества продукта и упаковки.

Сейчас практически все пищевые продукты поступают на рынок в упакованном виде. Среди них значительную долю составляют сыпучие продукты (различные крупы, сухие завтраки, сахарный песок, мука, порошкообразные и хлопьевидные концентраты, чай, кофе, специи, орехи, драже и др.), поскольку они занимают важное место в нашем рационе питания. Обычно они подлежат длительному хранению (в отличие от скоропортящихся) и чаще всего упакованы в пакеты из пленочных материалов.

С развитием рынка быстро обозначилась тенденция к использованию следующих видов упаковки: полипропиленовой пленки и пакетов; пленки ПВХ (липкие, стретч, термоусадочные); полиэтиленовых пакетов (нефасовочных); комбинированных и «активных» упаковок.

Современная упаковка для изделий кондитерской промышленности должна удовлетворять ряду специфических требований:

- обеспечивать высокую жиро- и влагостойкость;
- обладать определенными антиадгезионными свойствами для предотвращения прилипания продукта к упаковке при его реализации;
- при формировании на продукте обеспечивать скручиваемость, свариваемость, удерживать складки;
- при продаже мучных кондитерских изделий обеспечивать покупателю отличную видимость продукта, что достигается высокой прозрачностью упаковки;

-обеспечивать высокую технологичность при осуществлении упаковочного процесса на высокоскоростном оборудовании, что требует придания упаковочному материалу дополнительных прочности, жесткости, скользящих и антистатических свойств.

Металлизированные в вакууме упаковочные материалы обеспечивают продукту привлекательный внешний вид и высокую степень защиты от воздействия различных внешних факторов — влаги, паров, света, газов, окисления и др., оказывающих негативное влияние на нежную и скоропортящуюся кондитерскую продукцию.

Молоко и молочные изделия являются скоропортящейся продукцией: под воздействием температуры, кислорода, различных излучений (особенно УФ-лучей) происходят окисление молочного жира и разрушение витаминов. Компоненты молока также весьма восприимчивы к посторонним запахам и

привкусам. Важными факторами предотвращения быстрой порчи молока и молочных продуктов, повышения срока их хранения и обеспечения качественных показателей являются соответствующая упаковка и способ упаковывания.

В зависимости от состава, консистенции, сроков хранения и реализации молока и молочных продуктов используют различные полимерные материалы: комбинированные на основе бумаги, картона, алюминиевой фольги и полимеров; листовые для получения термоформованной тары; многослойные (в том числе соэкструдированные) и ламинированные пленки; разнообразные укупорочные средства; стеклянную и жестяную тару. Все виды упаковки для фасовки молока и молочных продуктов, выполненные из полимерных и комбинированных материалов, подразделяют на три основные группы:

-полужесткая упаковка (бутылки из ПЭ, ПЭТ, ПК и других термопластов);

-полужесткая упаковка из листовых и комбинированных материалов (пакеты различной формы типа «тетра-пак», «тетра-брик», «пюр-пак», «элопак» и др.).

## **Глава 2. Основные полимерные материалы для производства упаковки**

### **Тема 2.1 Полимерные материалы для производства упаковки**

*Полимеры* – это высокомолекулярные соединения (ВМС), молекулы которых (макромолекулы) состоят из большого числа повторяющихся звеньев, соединенных химическими связями в длинные линейные или разветвленные цепи.

Структурной единицей макромолекул являются мономеры. Мономеры – это низкомолекулярные соединения, молекулы которых реагируют друг с другом или с молекулами других соединений с образованием полимеров. Например, мономером крахмала является глюкоза  $C_6H_{12}O_6$ . По мере увеличения числа атомов в молекуле возрастает число различных видов изомерии - структурной, стереоизомеров, конформаций. Конформации - геометрические формы макромолекул образующиеся при вращении звеньев вокруг простых углеродных связей.

Многократно повторяющиеся группировки, являющиеся остатками мономеров, называют звеньями или мономерными звеньями, а большие молекулы, составленные из звеньев - макромолекулами или полимерными цепями. Число повторяющихся структурных единиц - мономерных звеньев - степенью полимеризации (n). Группы, стоящие на концах цепи, - концевые группы.

Число элементарных звеньев, входящих в состав макромолекулы, характеризуется степенью полимеризации и обозначают индексом  $n$ . Степень полимеризации связана с молекулярной массой полимера уравнением:

$$n = M / m,$$

где  $M$  и  $m$  – молекулярные массы соответственно полимера и мономера (элементарного звена).

Величина степени полимеризации колеблется в широком интервале: от  $n$ , равного нескольким десяткам единиц, до  $n$ , исчисляемого сотнями тысяч и более. Полимеры с высокой степенью полимеризации считают высокомолекулярными соединениями, а с низкой степенью полимеризации – олигомерами.

Таблица 2. – Ряд сокращенных и фирменных названий наиболее популярных полимеров.

Аббревиатура	Химическое название	Торговая марка
СА	Ацетат целлюлозы (АЦ)	
СПЕТ	Кристаллизованный полиэтилентерефталат	
EPS	Вспененный полистирол	
EVA	Этилен-винил ацетат (СЭВ)	Elvax
EVAL/EVON	Этилен-виниловый спирт	
LDPE	Полиэтилен низкой плотности (ПЭВД)	
LLDPE	Линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭВД)	
OPP	Ориентированный полипропилен (ОПП)	
РА	Полиамид (ПА)	Nylon
РС	Поликарбонат	
РЕ	Полиэтилен (ПЭ)	
РЕТ	Полиэтилентерефталат (ПЭТ)	Melinex mylar
РЕТG	Сополимер полиэтилентерефталат гликоля	
РР	Полипропилен (ПП)	
РS	Полистирол (ПС)	
РТFЕ	Политетрафторэтилен	Teflon
РUR	Полиуретан (ПУ)	
РVА	Поливинилацетат	
РVАL	Поливиниловый спирт (ПВС)	
РVС	Поливинилхлорид (ПВХ)	
РVDC	Поливинилиденхлорид	Saran

### **ПОЛИЭТИЛЕН**

Полиэтилен (ПЭ) был впервые получен в Англии в начале 1930-х гг., а коммерческое значение он получил в течение второй мировой войны. Первые пленки, производившиеся в 1945 г., были не очень прозрачны, растрескивались от нагрузок, на них было трудно печатать и их было трудно сваривать. Существует буквально сотни марок ПЭ с плотностью от 0,890 до

0,960 г/см<sup>3</sup>.

Общая структурная формула:  $(-CH_2-CH_2-)_n$ .

### ***Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП)***

ПЭНП составляют 75% от общего объема термопластичных пленок, применяемых в упаковке. Предпочтение им отдается благодаря их свойствам: инертности, прочности при низких температурах, стойкости к ударам и разрыву.

Внешние признаки полиэтилена. Прозрачный и бесцветный в тонком слое, матовый или белесый в толстом слое. Легче воды, поэтому всплывает на поверхность при погружении в воду. Гибкий в тонком, жесткий в толстом слое. Пленки из ПЭ не шуршат или очень слабо шуршат при сминании. На поверхности полиэтиленовых изделий от сильного давления остаются вмятины. Легко подвергается царапанию острыми предметами. Безвреден, не имеет запаха и вкуса, не смачивается водой. При горении в пламени горелки имеет запах горящего парафина (свечи).

Полиэтилен является типичным термопластом.

Форма выпуска: ПЭНП выпускается в виде гранул и порошка без добавок (базовые марки) и в виде композиций на основе базовых марок со стабилизаторами и другими добавками.

Структура: молекулы ПЭНП отличаются наличием как коротких, так и длинных боковых ответвлений. Типичный случай – 3 длинных и 30 коротких ветвей на молекулу. Молекулярная масса сравнительно низкая, а молекулярно-массовое распределение – широкое.

Получение: ПЭНП полимеризуется в радикальном процессе под высоким давлением (350 МПа). Существует два основных типа реакторов: автоклав и трубчатый реактор. Автоклавная полимеризация имеет тенденцию давать больше ветвлений.

Физико-механические свойства: свойства ПЭНП в значительной степени определяются степенью разветвленности, которая характеризуется количеством ответвлений на 100 углеродных атомов. Разветвленность цепи препятствует плотной упаковке макромолекул ПЭНП и уменьшает степень кристалличности, которая колеблется в интервале 55-70%.

Другим важным показателем, на который влияет разветвленность цепи, является температура размягчения. Температура размягчения ПЭНП намного ниже температуры кипения воды, поэтому этот материал не может быть использован для контакта с кипящей водой или паром при стерилизации. Пленка из ПЭНП обладает целым набором новых свойств, по которым она ушла далеко от целлофана в смысле функциональности.

Плотность его может изменяться в пределах 0,916 - 0,935 г/см<sup>3</sup>.

Пленки из ПЭНП водо- и паронепроницаемы (водопоглощение за 30 сут. составляет не более 0,020%), однако проницаемы для газов, поэтому непригодны для упаковки продуктов, чувствительных к окислению. Проницаемость для газа уменьшается с понижением температуры, что дает возможность широко применять ПЭНП - пленки для упаковки в мешки быстрозамороженных овощей и других пищевых продуктов — отличная

ударная вязкость при низких температурах является здесь большим преимуществом.

ПЭНП не отличается размерной стабильностью, имеет высокую химическую и радиационную стойкость, однако имеют низкую жиростойкость, легко перерабатывается. Пленки из ПЭНП обладают такими свойствами, как прочность при растяжении и сжатии, стойкость к удару и раздиру. Очень важно, что сохраняется прочность при очень низких температурах (- 60 ... -70°C).

Температура плавления ПЭНП – 105 -115 °С.

Прочность при растяжении – 11.5 -15.0 МПа.

Относительное удлинение при разрыве – 550 – 600%.

Разрушающее напряжение при изгибе – 12,0 – 17,0 МПа.

Предел текучести при растяжении – 9,5 – 14,0 МПа.

Секущий модуль эластичности – 90 – 250 МПа.

Максимальная температура эксплуатации – 60 °С.

Температурные интервалы переработки: температурный интервал плавления ПЭНП широкий; пиковая температура плавления – 110 °С.

Взаимосвязь молекулярной структуры и поведения при переработке: склонность ПЭНП к снижению вязкости с увеличением скорости сдвига, а также прочность расплава (вязкость нулевого сдвига) способствует переработке, поскольку для этого не требуются столь мощные приводы экструдеров. При низких скоростях сдвига вязкость значительно возрастает, поэтому прочность расплава на выходе из кольцевого зазора высокая, что обуславливает более высокую прочность рукава при экструзии, повышение сопротивления разрыву и стабильность рукава. При повышении скорости сдвига длинные ветви освобождаются из зацеплений, и вязкость значительно снижается.

Пленки из ПЭНП получают методами экструзии с раздувом или щелевой эструзией. Пленки из ПЭНП легко свариваются тепловой сваркой и образуют прочные швы, а склеивание пленок затруднено, но возможно при использовании клеев - расплавов, особенно на основе смесей полиэтилена и полиизобутилена.

Галогенная обработка полиэтиленовой пленки (химически активными газами хлором и фтором) окисляет поверхность пленки для изменения ее полярности и смачиваемости что облегчает нанесение клея или краски.

Недостатки пленки из ПЭНП можно компенсировать с помощью технологии соэкструзии, которая используется и для других пленок. Например, два тонких слоя ПЭНП-пленки часто экструдировать вместе с изолирующим материалом по схеме А-В-А, в которой слои полиэтилена присоединяются к материалу с высокими барьерными свойствами типа поливинилиденхлорида (ПВДХ). Кроме того, один полиэтиленовый слой на поверхности может быть пигментирован белым в качестве фона для печати или на обратную сторону пленки может быть нанесена печать еще до ламинирования (для защиты печати от царапин при обработке и для добавления блеска внешнему слою пленки). Аналогично (для повышения прочности, барьерных свойств или

способности к термосвариванию) базовая полиэтиленовая пленка может быть с одной стороны покрыта ПВДХ или рядом других пленок. Именно поэтому в настоящее время существует множество комбинаций пленок, обеспечивающих именно те свойства, которые необходимы.

Полиэтиленовые пленки бывают в рулонах разнообразной формы, которая определяется типом машины или формой упаковки, для которой они предназначены. Обычно на пленочной упаковке печатают методом флексографии из-за его экономичности и хорошего качества. Рукав — для простых мешков, запаянных и обрезанных с обоих концов. Листование с двойным обрывом дает мешки с двойным краем, надежные только при термосваривании. Скольжение между слоями обеспечивает значительное увеличение прочности. Сложенные пленки в различных конфигурациях дают мешки с боковой загрузкой, с боковыми загибами или с укупориванием путем подгибания кромки.

### **Полиэтилен высокой плотности**

В середине 1950-х гг. несколько ученых почти независимо друг от друга в ходе полимеризационного процесса при низком давлении получили полиэтилен высокой плотности — термопласт, который оказался одним из наиболее универсальных и успешных упаковочных материалов. В Германии Карл Циглер использовал катализатор на основе хлоридов некоторых металлов и алюминийалкилов, а ученые из Phillips Petroleum Co. использовали оксид хрома, нанесенный на силикатный носитель. Эти катализаторы стали основными для производства ПЭВП по двум технологиям, с помощью которых можно получать как гомополимер этилена, так и сополимеры с бутеном, гексеном и октеном.

Около 18% этого полимера используется для упаковки, которая по технологии производства делится на получаемую выдувным формованием (60%), литьем под давлением (34,5%) и из пленок/листов (5,5%).

Химия. Молекулярная структура ПЭВП по существу такая же, как и у ПЭНП, но с основным отличием: сравнительно небольшим числом боковых ответвлений, что позволяет молекулам располагаться почти параллельно и близко друг к другу. Благодаря этому кристалличность такого материала может достигать до 95%, что обеспечивает его относительную твердость, жесткость и непроницаемость.

Свойства. ПЭВП — это дешевый, умеренно гибкий пластик, применяемый в больших количествах для выдува бутылок. По сравнению с ПЭНП он жестче и характеризуется лучшими барьерными свойствами. Он имеет хорошую химическую стойкость, которая может быть улучшена путем обработки внутренней поверхности сульфированием, фторированием или смешением с пластиками, имеющими более высокие барьерные свойства (например, полиамидами), при использовании в качестве упаковки для алифатических углеводородов, спиртов, кетонов, некоторых кислот и щелочей. Прозрачность ПЭВП недостаточна (за исключением пленки, получаемой методом быстрого охлаждения расплава, которое уменьшает размеры кристаллов). ПЭВП бесцветен и может быть окрашен в любой цвет;



он не имеет ни вкуса, ни запаха. ПЭВП получают методом ионной полимеризации в присутствии сте-реоспецифических катализаторов, обеспечивающих линейный характер структуры полимера. Регулярное строение макромолекулы и высокая плотность упаковки обеспечивают более высокую степень кристалличности, что увеличивает жесткость и повышает ударную прочность. Для него характерна анизотропия свойств.

В табл. 3 и 4 приведены свойства различных видов полиэтилена.

Таблица 3 - Физические свойства различных видов полиэтилена

Тип пленки	Плотность (г/см <sup>2</sup> )	Степень кристалличности (%)	Температура плавления (°С)	Поверхностное натяжение (мН/м)
ПЭНП	0,918-0,930	Менее 60	107-120	31-33
ПЭВП	0,945-0,970	65-78	124-131	31-33

Таблица 4 - Механические свойства различных видов полиэтилена

Тип пленки	Разрушающее напряжение при растяжении (МПа)	Относительное удлинение при разрыве (%)	Стойкость к распространению надрыва (г)
ПЭНП	10,5-21,0	100-700	100-500
ПЭВП	17,0-43,0	10-650	15-300

Достоинства и недостатки. Относительно низкая плотность и цена делают этот материал одним из наиболее эффективных пластиков для упаковки широкого спектра изделий, включая пищевые продукты и бытовую химию. У ПЭВП хорошая непроницаемость для влаги, но недостаточная — для кислорода и других газов, в связи с чем вкусовые и ароматические вещества продукта, как и в случае с ПЭНП, могут дифференцированно исчезать, то есть некоторые летучие вещества, применяемые в парфюмерии, или ароматические масла могут испаряться быстрее, нежели другие, придавая продукту или изделию странный привкус или нежелательный запах. Прохождение газов или жидкостей сквозь стенки тары может приводить к тому, что ПЭВП-емкости будут искривляться или сплющиваться, но этот эффект можно снизить путем особого дизайна бутылок (флаконов).

ПЭВП устойчив к действию большинства растворителей, к сильным кислотам и щелочам (исключение здесь — горячая концентрированная

азотная кислота), однако может растрескиваться при контакте с некоторыми веществами типа моющих средств. Его комбинирование с другими полимерами может свести этот дефект к минимуму. Сополимеризация этилена с небольшими количествами бутена, гексена или октена может повысить многие свойства ПЭВП; кроме того, использование различных катализаторов полимеризации этилена существенно влияет на свойства этого материала.

Чем выше плотность, тем жестче ПЭВП, а это означает, что можно снизить толщину стенки упаковки. При замене ПЭНП на ПЭВП масса упаковки снижается примерно на 40% и более без ущерба для жесткости. Увеличение плотности приводит и к снижению растрескивания, чему способствует применение относительно новых видов ПЭ с высокой и сверхвысокой молекулярной массой. Поскольку поверхность ПЭВП неполярна, то перед нанесением печати или клеев она должна быть подвергнута пламенной, коронной или газовой обработке.

Применение. Благодаря своей жесткости ПЭВП чаще (по сравнению с ПЭНП) применяется для изготовления тонкостенных выдувных контейнеров. Также широко применяется изготовление крышек и аналогичных деталей упаковки методом литья под давлением, а ротационное формование — для изготовления крупных контейнеров (таких, например, как бутылки для кислот).

ПЭВП можно экструдировать в различные тубы, пленку и листы там, где не так важна прозрачность, — например, при производстве промышленных и потребительских пакетов, мешков и термоформованных лотков. Возрастает использование ПЭВП с высокой молекулярной массой для изготовления мешков и прокладок для промышленных контейнеров, тогда как ПЭВП со сверхвысокой молекулярной массой начинает применяться для производства сверхпрочных самосмазывающихся конвейерных роликов и транспортирующих шнеков.

Резолюция FDA. ПЭВП разрешен к применению как упаковочный материал для пищевых продуктов и лекарственных препаратов, однако этому требованию не удовлетворяют некоторые добавки к нему, поэтому их следует тщательно подбирать.

Полимер этилена инертен к действию многих химических реагентов и химическая стойкость зависит от величины молекулярной массы и плотности. Он не реагирует со щелочами любой концентрации, с растворами солей, даже солями - окислителями, органическими кислотами, даже с концентрированными соляной, плавиковой кислотами.

Полиэтилен изменяется при действии концентрированной серной кислоты при температуре выше 50 °С. Полимер подвергается разрушению под действием концентрированной азотной кислоты при комнатной температуре, а также жидкими газообразными хлором и фтором, и чем выше температура, тем легче идет разрушение. Бром и йод диффундируют через полиэтилен.

Полиэтилен не растворяется в органических растворителях при комнатной температуре, может набухать при длительном контакте, а при температуре более 80 °С может растворяться во многих растворителях, особенно в углеводородах, их галогенопроизводных. На воздухе под действием влаги оксидов углерода, кислорода в полиэтиленовых изделиях могут появиться мелкие трещины, особенно, если они подвергаются длительному растяжению при различных напряжениях в течении продолжительного времени

Свойства полиэтилена можно модифицировать смешением его с другими полимерами или сополимерами. Так, при смешении полиэтилена с полипропиленом можно повысить теплостойкость, а при смешении с бутилкаучуком - удельную вязкость и стойкость к растрескиванию. Стойкость к растрескиванию можно повысить снижением плотности полимера, путем полимеризации этилена с пропиленом, бутиленом и другими мономерами, либо добавлением полиизобутилена, бутилкаучука, а также при хлорировании, бромировании или сульфировании.

При напряженных механических воздействиях в полиэтилене могут протекать реакции деструкции, сшивания и окисления, а при переработке полимера в обычных условиях эти реакции практически не значительны. Полиэтилен стоек при нагревании в вакууме или в атмосфере инертного газа, только при температуре выше 290 °С происходит термическая деструкция, а при 475 °С - пиролиз с образованием твердых и газообразных продуктов.

Под влиянием света происходит старение полиэтилена, что связано с деструктивными и структурирующими процессами. Старение под действием света значительно выше, чем под влиянием тепла. Особенно полиэтилен чувствителен к воздействию ультрафиолетовых лучей. Пленка из него пропускает свыше 90% УФ-излучения, что позволяет использовать в качестве покрытия для теплиц. Для защиты от старения полимера используют светостабилизаторы -сажа, производные бензофенонов и т.п., антиоксиданты -ароматические амины, фенолы, фосфиты, серосодержащие фенолы и др.

Полимер этилена физиологически безвреден и не выделяют опасных веществ для здоровья.

**Линейный полиэтилен низкой плотности (LLDPE – *liner low density polyethylene*)**

В последние годы развитие методов получения ПЭ при низком давлении позволило получить линейный ПЭ низкой плотности (ЛПЭНП). Несмотря на то, что сам процесс получения ЛПЭНП был разработан еще в начале 1960-х гг. в Канаде компанией DuPont как растворный процесс, в крупных масштабах этот материал начал производиться в конце 1970-х гг., когда его стала выпускать корпорация Union Carbide (г. Данбэри, штат Коннектикут), разработавшая технологию полимеризации в газовой фазе. Преимущество такой технологии в том, что в зависимости от ситуации на рынке аппараты можно переключать с выпуска ЛПЭНП на производство высокоориенти-рованного полиэтилена (ВОПЭ).

*Описание:* легкий эластичный кристаллизующийся материал с температурой размягчения по Вика до 118 ° С. Из-за высокой кристалличности ЛПЭНП менее прозрачны, чем ПЭНП.

*Форма выпуска:* гранулы.

*Структура:* Ответвления короткие, длинных ветвей нет.

*Получение:* ЛПЭНП получен химической модификацией ПЭНП.

Химия. У молекул ЛПЭНП нет длинных боковых ветвей, а его плотность может контролироваться путем добавления сомономеров. ЛПЭНП структурно отличается от ПЭНП, поскольку является сополимером этилена с добавлением высших олефинов: бутена, гексена или октена. В результате получается полимер с более узким ММР, более линейной структурой и такой вязкостью расплава, что для получения пленки потребовалась разработка новой экструзионной техники. Улучшить свойства этого полимера могут технологии его производства с применением металлоценовых катализаторов.

Свойства. Дешевизна, легкость, отличная гибкость, влаго- и химическая стойкость, устойчивость к растрескиванию сделали ЛПЭНП хорошей заменой ПЭНП для производства пленок и деталей упаковки, изготавливаемых с помощью литья под давлением.

Преимущества и недостатки. Преимущества ЛПЭНП — высокая прочность на растяжение, высокая стойкость к проколам, ударам и на разрыв, ударостойкость при низких температурах и, что особенно важно, очень высокая стойкость к растрескиванию и короблению под нагрузкой.

Применение. Более жесткий, чем ПЭНП, этот материал идеален для упаковки крупных грузов и обертывания их, когда первостепенное значение имеют прочность материала и его сопротивление физическим воздействиям. ЛПЭНП может перерабатываться теми же способами, что и ПЭНП, но так как у него более короткие молекулярные цепи, он менее склонен к упрочнению под нагрузкой, и это позволяет производить пленки меньшей толщины с сохранением прочности и жесткости. Экструзионное оборудование отличается от используемого для переработки ПЭНП, так как из-за большей вязкости расплава ЛПЭНП требуются большая мощность и давление. Для получения рукавной пленки из ЛПЭНП требуются более сложные (с двойными губками) обдувочные кольца, поскольку получаемый рукав не так стабилен, как при раздуве ПЭНП. Тем не менее смеси ПЭНП и ЛПЭНП в соотношении 50:50 хорошо перерабатываются на стандартном оборудовании.

ЛПЭНП допущен для контакта с пищевыми продуктами с теми же ограничениями, что и ПЭНП. Добавки в исходный материал для применения в контакте с пищевыми продуктами должны также получить соответствующее разрешение.

*Физико-механические свойства:*

Основными преимуществами ЛПЭНП по сравнению с ПЭНП являются более высокая химическая стойкость, лучшие эксплуатационные характеристики как при низких, так и при высоких температурах, больший глянец поверхности, большая устойчивость к растрескиванию, более высокая

(в 2-3 раза) прочность на разрыв и прокалывание, а также большее относительное удлинение при разрыве. Биологически инертен.

Прочность при растяжении ЛПЭНП ниже, чем у ПЭВП, но выше, чем у ПЭНП. ЛПЭНП обладает лучшей, чем ПЭВП, ударной прочностью. ЛПЭНП имеет плотность в диапазоне 0,915 – 0,930 г/см<sup>3</sup>. Температура размягчения – 118 °С, что позволяет применять пленки ЛПЭНП для расфасовки горячих продуктов.

ЛПЭНП характеризуется широким молекулярно-массовым распределением (ММР), так что некоторые молекулы имеют только по несколько ответвлений, а другие – множество ветвей. Это распределение находит отражение в широком интервале температуры плавления ЛПЭП. Механические свойства. Зависящие от кристалличности, выше. А реологические свойства, существенные для переработки, ниже, чем у ПЭНП. Снижение вязкости с увеличением скорости сдвига не столь заметно по сравнению с ПЭНП.

Для производства пленок из ЛПЭНП применяется специальное оборудование, в частности с измененной конструкцией шнека и величинами щелевых зазоров. Для пленок используют марки, показатель текучести расплава (ПТР) которых находится в пределах 1,0 – 2,0 г за 10 мин.

Как бы ни были важны достоинства ЛПЭНП-пленки, она зачастую бывает значительно менее плотной, чем прежняя ПЭНП-упаковка. На первый взгляд, это странно, ведь прочность обычно увеличивается с плотностью, а ЛПЭНП — полимер с относительно низкой плотностью. Дело в том, что он полимеризуется при низких давлениях с добавлением альфаолефиновых сомономеров, которые обеспечивают свойства, противоположные ожидаемым. Высокая прочность и удлинение более чем на 600% делают эту пленку подходящей для натяжного обертывания. В результате ЛПЭНП-пленку в настоящее время применяют шире, чем ПЭНП и СЭВА-пленки. ЛПЭНП также все шире применяется в соэкструдированной многослойной пленке ЭВА/белый ЛПЭНП/ЭВА, используемой для упаковки замороженных овощей, где ЭВА обеспечивает отличную теплоизоляцию, а ЛПЭНП – прочность и сопротивление абразивным свойствам замороженных продуктов.

### **ПОЛИПРОПИЛЕН**

Полипропилен (ПП) впервые был получен в 1954 г. профессором Миланского политехнического института Джулио Натта и быстро стал одним из самых перспективных полимеров. Начиная с середины 60-х годов, интерес к полипропилену устойчиво растет во всем мире. Он обусловлен, с одной стороны, благоприятным сочетанием физических, химических, термических и электрических свойств и хорошей перерабатываемостью полимера, а с другой стороны – доступной и стабильной сырьевой базой, более дешевой, чем этилен или стирол. Все это обеспечивает полипропилену прочное и конкурентоспособное положение на мировом рынке вообще и на российском в частности.

В настоящее время до 70% полипропилена во всем мире перерабатывается в литьевые, термоформовочные изделия и волокно. Остальное количество приходится на экструдированные изделия и пленку.

Структурная формула полипропилена отличается от полиэтилена тем, что в каждом втором атоме углерода молекулярной цепи атом водорода заменен группой  $\text{CH}_3$ .

Реакция превращения *мономера пропилена* в *полимер полипропилен* имеет следующий вид:

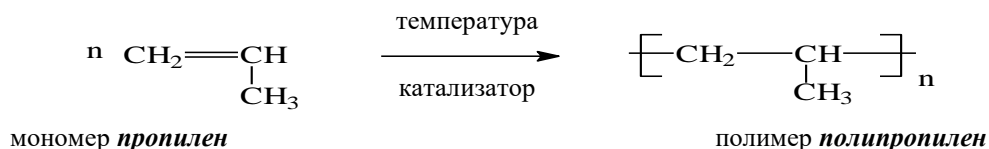


Рис. 9. Реакция превращения мономера в полимер

Группа  $\text{CH}_3$  может быть расположена:

- либо по обеим сторонам атома углерода (атактично),
- либо все группы находятся только по одну сторону (изотактично).

На рынке присутствует в основном изотактичный полипропилен. Изотактичный полипропилен высоко кристаллизирован, а одинаково построенные по размеру цепочки легко упорядочиваются. Это означает высокую теплостойкость (кратковременно до 110 градусов по Цельсию), кроме того высокую механическую прочность, хорошую прочность на разрыв, жёсткость внешней поверхности, прочность растяжения и хорошую способность к восстановлению.

Полипропилен -  $[\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - ]_n$  получают путем каталитической полимеризации мономера в растворе или массе (блоке) в присутствии комплексного катализатора Циглера–Натта.

Пропилен полимеризуется при 10 атмосферах и температуре  $< 80^\circ\text{C}$ . низкие температуры необходимы для получения максимальной длины полимера.

В таких условиях происходит реакция с образованием изотактического высококристаллического полипропилена, используемого для производства пленок.

Химия. ПП – это гомополимер с длинными молекулярными цепями, подобный в этом смысле ПЭ, но еще более сложный. Макромолекулы ПП могут состоять из звеньев, имеющих одинаковые или различные, но повторяющиеся пространственные конфигурации – это стереорегулярный полимер, или они могут быть построены из звеньев, конфигурации которых чередуются произвольно. В свою очередь стереорегулярные полимеры подразделяются на изотактические и синдиотактические. Те и другие образуются путем соединения молекул мономера по типу «голова к хвосту». В изотактическом ПП все боковые  $\text{CH}_3$ -группы находятся по одну сторону от плоскости основной цепи, а в синдиотактическом имеет место строгое чередование пространственного расположения  $\text{CH}_3$ -групп в соседних мономерных звеньях (по одну и по другую стороны плоскости).

Как изотактический, так и синдиотактический ПП являются кристаллическими полимерами. Кроме того, макромолекулы ПП могут состоять из звеньев, конфигурации которых чередуются произвольно, не подчиняясь какой-либо закономерности (СН<sub>3</sub>-группы беспорядочно располагаются в пространстве). Такой ПП называется атактическим, и он является аморфным. Атактический ПП представляет собой мягкий и липкий полимер, без введения в него защитных добавок, разрушающийся под действием кислорода и света. В выпускаемом промышленностью ПП содержится около 5% его атактического полимера. Наиболее ценным является кристаллический ПП благодаря его жесткости, тепло- и химической стойкости.

Наличие боковых метильных групп при их стереорегулярном расположении увеличивает жесткость цепи и плотность упаковки, что повышает температуру стеклования и текучести в сравнении с полиэтиленом. Незначительная часть образующегося полипропилена имеет атактическую природу. Такой полимер не способен полимеризоваться. Полипропилен имеет более низкую плотность, чем полиэтилен (0,90 г/см<sup>3</sup>), обладает высокой степенью кристалличности (56-80%), асимметричностью и незначительной полярностью (поверхностное натяжение находится в пределах 22-29 мН/м). Он обладает высокими физико-механическими свойствами, низкой водо- и газопроницаемостью и превосходным глянцем, высокой термостабильностью (температура плавления 155-175° С) и очень хорошими свойствами поверхности с точки зрения скольжения. Такие свойства делают полипропилен привлекательным для изготовления гибкой упаковки. Этому также способствует высокая прочность на надрыв в сочетании с достаточно малой прочностью на раздирание.

Внешние признаки полипропилена. Прозрачный и бесцветный в тонком слое, матовый или белесый в толстом слое (как ПЭ). Полипропилен - это белый порошок, нерастворимый в воде. Легче воды, поэтому всплывает на поверхность при погружении в воду (как ПЭ). Гибкий в тонком слое, (но менее, чем ПЭ), жесткий в толстом слое. Жесткость и твердость поверхности у ПП выше, чем у ПЭ. Пленки из ПП “шуршат” при сминании. На поверхности полипропиленовых изделий не остаются вмятины и выбоины от сильного давления (в отличие от ПЭ). Стоек к царапанию (в отличие от ПЭ). ПП имеет красивый внешний вид, блестящую поверхность, хорошо окрашивается в различные цвета. Безвреден, не имеет запаха и вкуса, не смачивается водой. При горении в пламени горелки также как и полиэтилен имеет запах горящего парафина (свечи).

Основные свойства. Полипропилен – *термопласт*. Плотность полипропилена немного ниже, чем у полиэтилена и составляет около 910 кг/м<sup>3</sup>. Хороший диэлектрик. Температура эксплуатации от - 5 ÷ - 15 °С до + 120 ÷ 140 °С. Морозостойкость ПП хуже, чем у ПЭ, т.к. уже при температурах около - 5°С полипропилен теряет прочностные свойства и становится хрупким. Морозостойкость ПП повышают путем введения в полимер добавок морозоустойчивого полибутадиенового каучука или благодаря

совместной полимеризации с морозостойким полиэтиленом. Температура плавления

$T_{пл} = 164-170$  °С. ПП – преимущественно упорядоченный кристаллический полимер со степенью кристалличности 75 – 80 %.

В огне полипропилен горит без дыма подобно свече и плавится каплями с еле ощутимым запахом. Материал не обладает запахом. Не токсичен. Полипропилен, обладая отличной химической устойчивостью к широкому кругу химически агрессивных веществ.

Полипропилен также как и ПЭ устойчив к действию воды, органических растворителей, минеральных кислот и щелочей. Растворяется при нагревании в хлорированных углеводородах (дихлорэтан, хлороформ), в ароматических углеводородах (толуол, бензол). Медленно окисляется на воздухе. Пленки из ПП немного пропускают пары воды и газов.

Чистый полипропилен - бесцветный полимер без запаха и вкуса, физиологически безвреден. Для него характерна очень низкая газо- и паропроницаемость. Полипропилен в тонких пленках отличается высокой прозрачностью (пленки его прозрачнее пленок полиэтилена). Он плохо проводит тепло.

Механические свойства полипропилена определяются его структурой. Для стереорегулярных полимеров характерна высокая стойкость к многократным изгибам, высокая ударная прочность.

Применение полипропилена. Полипропилен применяют для производства гибкой упаковки, термоформованной тары (листы ПП), жесткой упаковки (стаканчики, крышечки, контейнеры) и термоусадочных пленок. Однако наиболее широкое применение получили гибкие пленки из полипропилена. Для изготовления упаковки используются одноосно- и двуосноориентированные, а также неориентированные ПП - пленки. В таблице 5 приведены показатели механических свойств для некоторых видов полипропилена.

Таблица 5 – Показатели механических свойств полипропилена

Тип полипропилена	Разрушающее напряжение при растяжении (МПа)	Относит, удлинение при разрыве (%)	Стойкость к распространению надрыва (г)	Поверхностное натяжение (мН/м)
Полипропилен неориентированный	31,5-70,0	550-1000	600/25	22-29
Полипропилен двуосноориентированный	84,0-231,0	50-220	7/20	22-29

Ориентированные пленки, волокна полипропилена сохраняют свою



гибкость при температурах значительно ниже температуры стеклования (-100 °С). Материалы из полипропилена обладают большой износостойкостью, сравнимой с износостойкостью изделий из полиамидов. Неполарность структуры полипропилена обуславливает низкую адгезию к большинству материалов, поэтому основным методом соединения деталей из него является сварка.

Полипропилен отличается хорошими диэлектрическими свойствами. Они практически не изменяются при длительной выдержке в воде, а диэлектрическая проницаемость почти не зависит от частоты поля и температуры.

Полимер из пропиленов обладает высокой термостойкостью. Термическая деструкция полимера при нагревании в отсутствие воздуха становится заметной при 300 °С, что значительно выше области температур эксплуатации изделий.

Для улучшения отдельных показателей материала при сохранении основного комплекса свойств полимера проводят модифицирование полипропилена путем направленного изменения его структуры или состава. Модификацию осуществляют следующими способами: сополимеризацией пропиленов с другими мономерами, введением в макромолекулы полимера функциональных групп, воздействием на надмолекулярную структуру полимера, а также созданием композиций с помощью различных добавок органического и неорганического происхождения.

При низких температурах нижняя сторона ПП-пленки становится хрупкой, а ее непроницаемость для газа – недостаточной. Мягкость ПП препятствует его использованию для изделий с острыми краями или для остrokонечных профилей. При термосварке ПП характеризуется узким диапазоном температур, который следует поддерживать при экструзии для предотвращения появления вытянутых нитей расплавленного пластика. При экструзии для обеспечения стандартных параметров необходим тщательный контроль, а для правильного наложения печатной краски и клея поверхность пленки необходимо обработать, как и у всех полиолефинов. Для машинной обработки необходимы добавки, увеличивающие скольжение.

**БОПП-пленка.** Простая прозрачная БОПП-пленка (биооксиально-ориентированная) без термосвариваемого слоя применяется для упаковки пищевых продуктов, цветов, глянцевого ламинирования бумаги и картона, получения комбинированных пленочных материалов, упаковки товаров народного потребления. БОПП-пленка с основой из гомополимера и двусторонним термосвариваемым покрытием отличается высокой прозрачностью и глянцем.

Металлизируемая БОПП-пленка получается путем напыления алюминия в вакууме. Большинство производителей выпускают такую пленку с прозрачной основой и термосвариваемым слоем на стороне, противоположной той, на которую нанесен слой металла. Широко применяется для упаковки продуктов, требующих от упаковки высоких барьерных свойств и имеющих в своем составе жиросодержащие компоненты.

БОПП-пленки перламутрового цвета получают путем введения тонкодисперсного карбоната кальция в основной слой. В процессе ориентации на границе раздела «полимер-наполнитель» возникают микропоры. В результате преломления света в микропорах возникает эффект перламутрового цвета. Перламутровая или жемчужная пленка предохраняет продукт от воздействия прямых солнечных лучей. Для получения необходимой белизны пленки в композицию основы помимо карбоната кальция вводят белый пигмент - двуокись титана. Жемчужные пленки применяются для упаковки продуктов класса «премиум», кексов, конфет, «кондитерки». Для повышения глянца используют соэкструзию дополнительных слоев гомополимера. Используя соэкструзию пяти слоев, получают пленки с двухсторонним глянцем.

Свойства БОПП-пленка унаследовала от основного компонента - полипропилена. К ним относятся: прекрасные барьерные свойства по отношению к парам воды; устойчивость к маслам, жирам, растительным кислотам и сахарам; устойчивость к низким температурам; отсутствие запаха и вкуса; инертность по отношению к упаковываемому продукту; низкая плотность и большая удельная поверхность.

БОПП-пленке характерна высокая прочность, поэтому в практику упаковочного дела все шире внедряются БОПП-пленки, толщина которых не превышает 20 мкм. Ориентированные пленки имеют небольшой удельный вес по сравнению с другими упаковочными материалами. Из одного кг БОПП-пленки можно изготовить значительно больше упаковок, чем из любого другого материала. Производство БОПП-пленок - более энергосберегающий процесс, чем производство других упаковочных материалов.

Упаковка из БОПП-пленки не подвержена влиянию внешней среды и препятствует проникновению внутрь вредных микроорганизмов и грибков, а, следовательно, удлиняет «сроки жизни» упакованного продукта. В качестве основы клейких лент БОПП-пленки имеют большую прочность и термоустойчивость, чем ПВХ-пленки, также применяемые для изготовления клейких лент. Но здесь особое значение приобретает качество термофиксации БОПП-пленки при ее изготовлении, а также ее равномерность. Более новой областью применения БОПП-пленок является изготовление этикеток к ПЭТ-таре и самоклеящихся этикеток.

Производство дуосноори-ентированной полипропиленовой пленки основано на двух технологиях:

- экструзия через кольцевую фильеру (рукавная пленка);
- экструзия через щелевую фильеру (плоская пленка).

Около 90% БОПП-пленки производится методом экструзии через щелевую фильеру с последующей термофиксацией. Расплав полипропилена из щелевой головки поступает на интенсивно охлаждаемые валки. Затем неориентированная пленка разогревается до состояния термоэластичности и, проходя через каскад валков, вращающихся с поступательно возрастающей скоростью, вытягивается вдоль оси ориентации. Скорость на каждой паре валков возрастает в 4-6 раз. За продольной ориентацией осуществляется

поперечная. Для этого пленка захватывается с обеих сторон на мерных рамках, соединенных с непрерывно вращающимися цепями основы, и ориентируется поперечно до степени растяжения в 8-10 раз. Соотношение изначальной площади пленки и ее площади в ориентированном виде составляет 1:50.

В процессе растягивания пленки оси цепей длинных молекул ориентируются в направлении вытяжки. И за счет этого улучшаются некоторые свойства пленки, особенно ее механическая прочность. При нагревании пленок за счет релаксации происходит термоусадка. Повысить формоустойчивость ориентированной пленки можно путем дальнейшей термообработки (термофиксации). При этом снимаются внутренние напряжения, фиксируются размер и структура пленки.

После охлаждения БОПП-пленка подвергается дополнительной обработке - активированию (окислению поверхности пленки электрическими разрядами) с целью повышения поверхностной энергии. Затем обрезаются кромка пленки, и она перематывается в рулоны.

**ПОЛИСТИРОЛ** – синтетический термопластичный твердый, жесткий, аморфный полимер. Продукт полимеризации стирола. Массово выпускается в форме полистирола общего назначения и ударопрочного полистирола.

Полистирол общего назначения – прозрачный, хорошо окрашиваемый, легко перерабатываемый материал, представляющий собой продукт полимеризации стирола в массе или в суспензии, или в эмульсии, и предназначенный для изготовления изделий различными методами термоформования.

Условное обозначение марок полистирола общего назначения состоит из сокращенного названия материала (ПС), способа получения (Э – эмульсионный; М – полимеризация в массе (блочный); С – суспензионный), цифрового обозначения марки, указания рецептуры светостабилизации, наименования цвета, указания рецептуры окрашивания цвета, сорта и обозначения стандарта. В обозначение поверхностно обработанного полистирола вводят буквенный эквивалент «С» перед указанием сорта.

Химия. Полистирол является продуктом полимеризации стирола. По характеру пространственного расположения фенильной группы относительно молекулярной цепи различают: атактический полистирол – характеризуется тем, что в нем бензольные кольца расположены по обе стороны цепи совершенно неупорядоченно; изотактический полистирол – в его макромолекуле все бензольные кольца расположены с одной стороны цепи; синдиотактический полистирол – в его полимерной цепи бензольные кольца расположены строго альтернативно – поочередно слева и справа от центральной цепи, упорядоченность расположения боковых групп придает синдиотактическому полистиролу высокую твердость и термостойкость. Наибольшее промышленное значение имеет атактический полистирол.

Свойства. Полистирол – термопластичный материал, обладающий высокой твердостью и хорошими диэлектрическими свойствами, химически стойкий по отношению к щелочам и кислотам, кроме азотной и уксусной.

Полистирол не растворяется в низших спиртах, алифатических углеводородах, фенолах, простых эфирах. Растворяется в собственном мономере, ароматических и хлорированных углеводородах, сложных эфирах, ацетоне. Устойчив к радиоактивному облучению, но стойкость к ультрафиолетовым лучам невелика. Полистирол легко формуется и окрашивается. Хорошо обрабатывается механическими способами. Без труда склеивается. Обладает низким влагопоглощением и высокой влагостойкостью и морозостойкостью. Физиологически безвреден. Изделия из полистирола обладают высоким глянцем.

Полистирол общего назначения весьма хрупок, имеет низкую ударную прочность и малую теплостойкость: температура размягчения полистирола составляет 90-95°C. Лучшими эксплуатационными свойствами обладают различные сополимеры стирола. Ударопрочный полистирол отличается повышенными показателями ударной вязкости в широком диапазоне температур (до -30...-40 °С). Основной недостаток – низкая термо- и светостойкость, связанная с наличием каучуковой фазы.

Свойства полистирола общего назначения.

1. Плотность – 1050-1080 кг/м<sup>3</sup>.
2. Насыпная плотность гранул – 550-560 кг/м<sup>3</sup>.
4. Линейная усадка в форме – 0,4-0,8 %.
5. Нижний предел рабочих температур – (-40 °С).
6. Верхний предел рабочих температур 65-75 °С.

Получение. Сырьем для изготовления полистирола служит продукт нефтесинтеза – стирол. Как правило, полистирол выпускают в виде цилиндрических гранул размером 2-5 миллиметров. В промышленности полистирол общего назначения получают радикальной полимеризацией стирола следующими методами. Термической полимеризацией в массе (блоке) по непрерывной схеме в системе последовательно соединенных 2-3 аппаратов с мешалками. Заключительную стадию процесса часто проводят в аппарате колонного типа. Начальная температура реакции 80-100 °С, конечная – 200-220 °С. Реакцию прерывают при степени превращения стирола 80-90%. Непрореагировавший мономер удаляют из расплава полистирола под вакуумом и затем с водяным паром до содержания стирола в полистироле 0,01-0,05%. В полистирол вводят стабилизаторы, красители, антипирены и другие добавки и гранулируют. Блочный полистирол отличается высокой чистотой. Эта технология наиболее экономична и практически безотходна, поскольку непрореагировавший стирол возвращается на полимеризацию.

Суспензионной полимеризацией по периодической схеме в реакторах объемом 10-50 м<sup>3</sup>, снабженных мешалкой и рубашкой. Стирол суспендируют в деминерализованной воде, используя различные стабилизаторы эмульсии. Инициатор полимеризации растворяют в стироле. Процесс ведут при постепенном повышении температуры от 40 до 130 °С под давлением в течение 8-14 ч. Из полученной суспензии полистирол выделяют центрифугированием, после чего его промывают и сушат. Процесс удобен

для получения и сополимеров стирола. Этим же методом в основном производят и пенополистирол.

Эмульсионной полимеризацией по периодической схеме. Этим методом получают полистирола наиболее высокой молекулярной массы.

Ударопрочный полистирол получают главным образом термической полимеризацией в массе по непрерывной схеме так же, как и полистирол общего назначения, и так называемым блочно-суспензионным способом по периодической схеме. В первом случае бутадиеновый или бутадиен-стирольный каучук измельчают и растворяют в стироле (4-15%-ная концентрация). При нагревании и интенсивном перемешивании раствора параллельно протекают полимеризация стирола и прививка его на каучук. После образования 2-3% полистирола реакционная среда расслаивается на стирольную фазу (раствор полистирола в стироле) и каучуковую (раствор каучука и привитого сополимера в стироле). Образование привитого сополимера протекает на границе раздела фаз. Структура, размеры дискретной каучуковой фазы, содержание в ней окклюдированного полистирола зависят от интенсивности перемешивания, концентрации основных компонентов и модифицирующих добавок. При степени превращения стирола 30-40% реакционная система из-за высокой вязкости становится стабильной и перемешивания уже не требуется. На завершающей стадии процесса происходит частичное сшивание каучука в частицах микрогеля, в результате чего возрастает их устойчивость к сдвиговым деформациям. Продукт представляет собой расплав ударопрочного полистирола содержащего 0,5-10% непрореагировавшего стирола, который удаляют в вакууме, а полимер гранулируют.

При блочно-суспензионном способе сначала полимеризацию проводят в массе (как описано выше) до степени превращения стирола 30-40%. Затем реакционную массу суспендируют в воде при интенсивном перемешивании и проводят суспензионную полимеризацию до предельной степени превращения стирола.

Самые популярные из марок полистирола отечественного производства: ПСМ 111, ПСМ 151, ПСМ 121, ПСМ 525, ПСМ 535, ПСМ 585, УПМ 0 508, УПМ 0 503, УПС 0 801.

Применение. Полистирол занимает четвертое место в мировой таблице о рангах полимеров – 7,5% мирового рынка. Технология производства изделий из полистирола разработана достаточно глубоко. Он перерабатывается всеми методами переработки термопластов, хорошо сваривается и склеивается, совмещается с пластификаторами, хорошо окрашивается. Его перерабатывают литьем под давлением при 190-230 °С и температуре литевых форм 50-60 °С и экструзией при 130-190 °С. Для окрашивания полистирола разработаны специальные марки красителей и гранулированных концентратов пигментов. Иногда для полистирола подходят красители, разработанные для полиолефинов.

Ориентированный полистирол толщиной менее 75 мкм используют для "окошек" в картонных упаковочных коробках. Более толстые пленки

используются для получения стаканчиков для торговых автоматов, упаковки в виде подносов для фасованного свежего мяса, с тем, чтобы видеть при покупке обе стороны упаковываемого продукта.

Недостатки. К недостаткам ПС можно отнести хрупкость при нормальных условиях, низкую ударную прочность — это значительно ограничивает его применение. Теплостойкость, химическая стойкость и стойкость к воздействию УФ-лучей невелики. Пленки из ПС сильно электризуются.

Вспененный полистирол (ВПС) применяется в формовании листа изделий толщиной от 1.5 до 10 мм, полученного путем плоскощелевой экструзии с нагнетанием вспенивающего реагента между головкой и червяком экструдера. Взрывоопасное производство, имеющее вредные выбросы в атмосферу. Практически не применяется в Европе, США и Азии. Запрещенное производство в Тайване, Канаде, Норвегии, Бельгии, Австралии, Финляндии, кроме строительного и термоизоляционного листа.

Посуда из ВПС для горячих пищевых продуктов позволит сохранить их горячими и не обжечь при этом руки, а упаковка для продуктов глубокой заморозки обеспечит их сохранность при транспортировании. Хорошо удерживая влагу, ВПС пропускает в небольших количествах воздух, «дышит», что является необходимым условием сохранения фруктов и кондитерских изделий. Способность ВПС гасить ударные и вибрационные воздействия, предохраняя продукцию от деформации, дает возможность изготавливать из него упаковку для хрупких предметов. Такая упаковка достаточно легко формуется, причем ВПС можно окрашивать в любой цвет. Упаковка из ВПС имеет низкую стоимость по сравнению со стоимостью товара. Такая упаковка красиво и аккуратно выглядит, производит приятное впечатление на покупателя. Упаковка (некоторые ее виды) не теряет свойств при температуре от -25 до +100 °С и может использоваться в микроволновой печи, поддерживает температуру упакованного продукта в течение длительного времени (несколько часов). Актуальной является возможность изготовления упаковки из ВПС со всасывающим слоем - абсорбирующих лотков, часто используемых для мясной продукции.

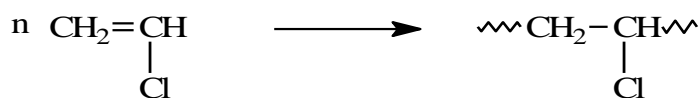
Полистирольная пленка хрупкая. Без модифицирования ее применение в упаковке и в производстве одноразовой посуды ограничено.

Ориентированный полистирол, являясь продуктом экструзии, присутствует на рынке: в виде ленты, имеющей толщину от 100 до 800 мкм.,

в виде пленок от 25 до 100 мкм. Лента толщиной 100 мкм - 800 мкм используется в термоформовании для производства: одноразовой посуды, лотков, контейнеров, коррексов, тортниц и прочей гибкой упаковки; блистерной упаковки. Ориентированная полистирольная пленка толщиной 25 мкм — 100 мкм используется для производства тонкой пленочной упаковки: термоусадочной пленки; этикеток и крышек; прозрачных окошек в конвертах, аминирования и покрытия других материалов.

## ПОЛИВИНИЛХЛОРИД

Поливинилхлорид (ПВХ) был лабораторно получен в начале XX в. Анри Виктором Репьо (Henri Victor Regnault) и до 1927 г. не являлся коммерческим продуктом. Это крупнотоннажный полимер, второй по объемам производства, который применяется с 1927 года и называется универсальным пластиком. Это достаточно дешевый полимер.



винилхлорид поливинилхлорид

Внешние признаки поливинилхлорида. ПВХ тяжелее воды. Это – трудногорючий полимер. При удалении из пламени самозатухает. При горении сильно коптит, по периметру горящего образца можно наблюдать зеленоватую кайму (свечение). Запах дыма очень резкий, острый. При сгорании образуется черное, углеподобное вещество, которое легко растирается между пальцами в сажу.

Основные свойства. ПВХ – термопласт. Плотность - 1350-1400 кг/м<sup>3</sup>. В отсутствие пластификаторов представляет собой твердый, жесткий, атмосферо-, водо-, химически стойкий полимер. Хорошо сваривается, окрашивается, совмещается с бетоном, деревом, металлами, не имеет запаха. Растворим в четыреххлористом углероде, дихлорэтаноле. Хороший диэлектрик.

Недостаток ПВХ в том, что при нагревании ~ до 140<sup>0</sup>С он начинает разлагаться и выделяет газ - хлористый водород HCl, который обладает резким запахом, раздражает слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. Для устранения этого недостатка в поливинилхлорид всегда вводят стабилизаторы.

Рецептура пластикатов состоит из полимера, пластификатора (от 10-15 до 30-40%), стабилизаторов (термо-, фотостабилизаторы и др.), смазки, красителей (пигментов) и др. типов специальных добавок.

Выпускается в виде гранул или ленты, получаемых по различным схемам смешения компонентов с последующим вальцеванием и экструзией.

На основе ПВХ производят три вида материалов: жесткий ПВХ (винипласт; пластифицированный ПВХ (кабельный пластикат и вязкие пасты и пластизоли).

Поливинилхлорид (ПВХ) — термопластичный материал, получаемый полимеризацией винилхлорида, хлорзамещенного этилена. Производится ПВХ методами радикальной полимеризации в массе, в суспензии или эмульсии, и является основным компонентом двух типов материалов — жесткого (винипласт) и эластичного (пластикат).

Выпускается в виде порошка, структура и размер частиц которого зависят от метода полимеризации (от 0,1 -1,0 мкм у эмульсионного до 100-200 мкм у суспензионного), и в виде гранул. ПВХ — один из наиболее крупнотоннажных полимеров; по объему производства он занимает второе место (после полиэтилена).

Марочный ассортимент очень широк, большинство марок предназначено для изготовления конкретных видов изделий — листов, труб, шлангов, кабельной изоляции, паст, пленок, линолеума и т. д. Свойства, технология получения и переработки жестких и эластичных материалов существенно отличаются.

Поливинилхлорид получают радикальной полимеризацией винилхлорида в присутствии пероксидных или азоинициаторов. В промышленных условиях полимеризацию осуществляют в основном в суспензии (в водной среде), а также в массе и в эмульсии. Марочный состав определяется способом получения ПВХ, а также величиной средней молекулярной массы полимера, характеризуемой константой Фикентчера  $K$ , которая рассчитывается по относительной вязкости раствора полимера. У промышленных марок константа Фикентчера изменяется от 50 до 80.

Наибольшее применение в промышленности получил суспензионный метод получения поливинилхлорида. Суспензионная полимеризация осуществляется по периодической схеме. Винилхлорид, содержащий 0,02-0,05% по массе инициатора (например, ацилпероксиды, диазосоединения), интенсивно перемешивают в водной среде, содержащей 0,02-0,05% по массе защитного коллоида (например, метилгидроксипропилцеллюлоза, поливиниловый спирт). Смесь нагревают до 45-65 °С (в зависимости от требуемой молекулярной массы поливинилхлорида) и заданную температуру поддерживают в узких пределах с целью получения однородного по молекулярной массе продукта. Полимеризация протекает в каплях винилхлорида. В ходе ее происходит некоторая агрегация частиц. В результате получают пористые гранулы поливинилхлорида размером 100-300 мкм. После падения давления в реакторе (степень превращения винилхлорида около 85-90%), удаляют непрореагировавший мономер, поливинилхлорид отфильтровывают, сушат в токе горячего воздуха, просеивают через сита и расфасовывают. Полимеризацию проводят в реакторах большого объема (до 200 м<sup>3</sup>), производство полностью автоматизировано. Преимущества суспензионного способа: легкость отвода тепла реакции, высокая производительность, относительная чистота поливинилхлорида, хорошая совместимость его с компонентами при переработке, широкие возможности модификации свойств поливинилхлорида путем введения различных добавок и изменения параметров режима.

Эмульсионная полимеризация осуществляется по периодической и непрерывной схемам. Используют растворимые в воде инициаторы (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, персульфаты), а в качестве эмульгаторов — поверхностно активные вещества (напр., алкил- или арилсульфаты, сульфонаты). Радикалы зарождаются в водной фазе, содержащей до 0,5% по массе инициатора и до 3% эмульгатора. Затем полимеризация продолжается в мицеллах эмульгатора. При непрерывной технологии в реактор поступают водная фаза и винилхлорид. Полимеризация идет при 45-60 °С и слабом перемешивании. Образующийся 40-50%-ный латекс с размерами частиц поливинилхлорида 0,03-0,5 мкм



отводится из нижней части реактора, где нет перемешивания. Степень превращения винилхлорида – 90-95%. При периодической технологии компоненты (водная фаза, винилхлорид, обычно некоторое количество латекса от предыдущих операций, так называемый затравочный латекс, и другие добавки) загружают в реактор и перемешивают во всем объеме. Полученный латекс после удаления винилхлорида сушат в распылительных камерах и порошок поливинилхлорида просеивают. Хотя непрерывный процесс высокопроизводителен, преимущество часто отдается периодическому, ибо им можно получить поливинилхлорид нужного гранулометрического состава, что очень важно при его переработке. Эмульсионный поливинилхлорид значительно загрязнен вспомогательными веществами, вводимыми при полимеризации.

Полимеризация в массе происходит по периодической схеме в две ступени. На первой винилхлорид, содержащий 0,02-0,05% по массе инициатора, полимеризуют при интенсивном перемешивании до степени превращения около 10%. Получают тонкую взвесь частиц (зародышей) поливинилхлорида в мономере, которую переводят в реактор второй ступени. Сюда же вводят дополнительное кол-во мономера и инициатора и продолжают полимеризацию при медленном перемешивании и заданной температуре до степени превращения винилхлорида около 80%. На второй ступени происходит дальнейший рост частиц поливинилхлорида и их частичная агрегация (новых частиц не образуется). Получают пористые гранулы поливинилхлорид с размерами 100-300 мкм в зависимости от температуры и скорости перемешивания на первой ступени. Незаполимеризовавшийся винилхлорид удаляют. Поливинилхлорид продувают азотом и просеивают. Преимущества перед суспензионным способом: отсутствие стадий приготовления водной фазы, выделения и сушки поливинилхлорида, в результате уменьшаются капиталовложения, энергозатраты и расходы на обслуживание. Недостатки: затруднены отвод тепла реакции и борьба с коркообразованием на стенках аппаратуры, образующийся поливинилхлорид неоднороден по молекулярной массе; его термостойкость ниже, чем у поливинилхлорида, полученного суспензионным способом.

Жесткий ПВХ (винипласт) обладает достаточно высокой механической прочностью, значительными водо- и химстойкостью, хорошими диэлектрическими характеристиками. К числу недостатков относятся низкая ударная прочность и невысокая температура эксплуатации (не выше 70-80 °С). Применяется в производстве листов, труб, профильных изделий, пленки. Рецепт включает полимер, стабилизаторы, смазки, красители (пигменты), наполнители. Перерабатывается в широкий ассортимент изделий методами экструзии, вальцевания и каландрования, или прессованием (в виде сухих смесей) и литьем под давлением (в виде предварительно приготовленных гранул).

Эластичный ПВХ (пластикат) характеризуется высокой эластичностью в широком диапазоне температур (от - 60 до +100 °С у наиболее

термостойких марок; обычно от - 40 до +80 °С в зависимости от содержания пластификатора), хорошими диэлектрическими характеристиками, высокой водо-, бензо- и маслостойкостью. Недостатком пластиков является склонность пластификаторов к миграции и выпотеванию, а также возможность их экстрагирования жидкими средами, что ведет со временем к потере эластичности и ухудшению морозостойкости. Свойства винипласта и пластика приведены в таблице 6.

Таблица 6 - Физические свойства винипласта и пластика

Свойства	Винипласт	Пластикат
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1300-1400	1100-1300
Разрушающее напряжение, МПа: при растяжении	35-65	10-18
при изгибе	100-120	10-18
Относительное удлинение при разрыве, %	10-50	100-250
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	10-50	-
Твердость по Бринеллю, МПа	130-160	1-6
Теплостойкость по Мартенсу, °С	65-70	-
Морозостойкость, °С	до минус 10	до минус 50

Кроме жесткого и пластифицированного ПВХ (пластика), на базе этого полимера разработан еще один вид материалов — пасты или пластизоли.

Как и пластикаты, пластизоли относятся к материалам, содержащим пластификаторы, но здесь их содержание значительно выше — от 40 до 150 % от массы полимера. Пластизоли готовят смешением ПВХ (как правило, суспензионного) со смесью пластификаторов различного строения. В рецептуру пластизолов включают стабилизаторы, пигменты, антистатики и другие добавки, которые входят в рецептуру материалов на основе ПВХ.

В зависимости от состава пластификаторов меняется скорость и время набухания частиц ПВХ; набухший полимер характеризуется высокой вязкостью, но сохраняет текучесть. При повышении температуры до 80-100 °С вязкость пластизоля сильно растет, а процесс поглощения полимером пластификатора завершается его исчезновением. Набухшие зерна полимера соприкасаются; при определенной температуре (температуре желатинизации) происходит сплавление поверхности набухших частиц, и материал приобретает монолитность. Пластизоли характеризуются жизнеспособностью, временем, в течение которого материал сохраняет возможность при соответствующих условиях термообработки превращаться в монолитное тело.

Различают пластизоли с высокой жизнеспособностью (2-6 мес.), которые называют товарными, и технические — с низкой жизнеспособностью (2-6 нед).

В марке ПВХ цифрами показывается значение константы Фикентчера, которая характеризует его ММ, группу насыпной плотности и, если это необходимо, остаток на сите № 0063. Буквы после цифры указывают на

рекомендуемую область применения (М — в мягкие изделия, Ж — в жесткие, С — средневязкие пасты). Например, ПВХС6358 Ж означает: С — суспензионный, значение константы Фикентчера — 63, группа насыпной плотности — 5, то есть 0,45-0,60 г/см<sup>3</sup>, остаток на сите 8 %, рекомендуется для производства жестких изделий.

Одной из трудностей, связанных с его переработкой, является его термическая нестабильность, сочетающаяся с высокой вязкостью расплава. Поэтому переработка ПВХ экструзией чрезвычайно сложна и требует тщательного подбора оборудования. Широко распространенный метод переработки ПВХ в пленку или лист — каландрование (вальцевание). Из основного полимера может быть получен широкий спектр пленок с различными свойствами за счет варьирования состава и степени ориентации. Изменения в составе, главным образом, введение пластификатора, позволяет получить пленки от твердых, хрупких до мягких, клейких, растяжимых. Изменяя степень ориентации, получают пленки от полностью одноосноориентированных до равнопрочных двухосноориентированных. Непластифицированные пленки ПВХ содержат стабилизаторы с целью предотвращения термической деструкции, сопровождающейся выделением HCL. Плотность пленки высокая (1,35-1,41 г/см<sup>3</sup>). Проницаемость водяных паров выше, а проницаемость газов ниже у ПВХ, чем у полиодефинов. Поэтому пленка из ПВХ обладает масло- и жиростойкостью. Кроме стабилизаторов пленки из ПВХ содержат антистатическую добавку для предотвращения слипания за счет накопления статического электричества.

Свойства пластифицированных поливинилхлоридных пленок зависят от природы и количества пластификатора. В целом увеличение содержания пластификатора увеличивает прозрачность и мягкость пленки, улучшая ее свойства при низких температурах. Температура стеклования при этом смещается в область низких температур. Пластифицированные ПВХ-пленки могут иметь превосходный блеск и прозрачность, будучи модифицированы соответствующими стабилизаторами и пластификаторами могут приобретать превосходный блеск и прозрачность.

Пластифицированные и непластифицированные ПВХ-пленки герметизируются высокочастотной сваркой. На оба типа пленок может быть нанесена печать без предварительной обработки поверхности в отличие от ПП и ПЭ. Тонкие пленки из пластифицированного ПВХ широко используются как усадочные и растяжимые для заворачивания подносов и лотков с пищевыми продуктами, например со свежим мясом. Они должны обеспечить высокую кислородопроницаемость для сохранения пурпурного цвета свежего мяса. Толстые пленки пластифицированного поливинилхлорида используются для производства упаковки для шампуня, смазочных масел и т.д. Благодаря прочности и легкой формовости пленки из непластифицированного ПВХ и сополимеров используют для термоформования изделий; изделия снабжаются крышками из AL фольги с многоцветной печатью.

Отличительным свойством материалов на основе *сополимеров*

*поливинилхлорида и поливинилиденхлорида (ПВДХ)* является очень низкая паро- и газопроницаемость. ПВДХ часто используют как усадочную пленку для заворачивания птицы, ветчины, сыра. Использование для этих целей пленок из ПВДХ, обладающих низкой газопроницаемостью, диктуется необходимостью поддерживать вакуум для исключения возможности роста бактерий. Вакуумированные мешки ПВДХ используют также для созревания сыров. Применение ПВДХ при этом исключает дегидратацию и образование корки, позволяя получать более мягкие сыры. ПВДХ-пленки используют в системе общественного питания и в быту для заворачивания продуктов, чтобы сохранить их свежесть.

Пленки получают экструзией с поливом на барабан и с раздувом рукава. Последний метод предпочтительнее для производства ориентированных пленок. Если ПВДХ пленку производят экструзией через плоскощелевую головку, то ее необходимо резко охладить (экструзия в холодную воду или полив на охлаждающий барабан), чтобы предотвратить кристаллизацию. Предпочтительным методом производства двухосноориентированных пленок является экструзия с раздувом рукава, которая обеспечивает одновременную поперечную и продольную ориентацию. Ориентированная ПВДХ-пленка прозрачна, имеет хорошие прочностные свойства, особенно при продавливании, высокое сопротивление раздиру, но ее сложно использовать на упаковочном оборудовании из-за мягкости и "цепляемости".

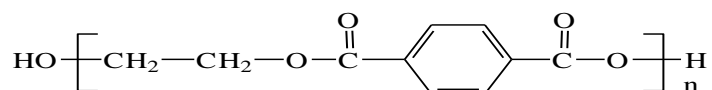
ПВДХ-пленки используются в качестве компоненты в многослойной конструкции, особенно при соэкструзии. При этом можно получить очень тонкий слой ПВДХ в многослойном пленочном материале, что не удастся получить на монопленке. ПВДХ широко используется для покрытия различных подложек, таких, как бумага, целлофан, ПП.

Поливинилацетат (ПВА) получается полимеризацией винилацетата. В результате получается материал, похожий на ПВХ, используемый в основном в виде адгезива получения комбинированных материалов. В сополимерах винилхлорида с винилацетатом ацетатная группа крупнее, чем атом хлора, что предотвращает близкий контакт между цепями. По сути, это внутренний пластификатор. Если нужна высокая гибкость, то применяют пластификаторы.

Поливиниловый спирт (ПВС) получают гидролизом поливинилацетата. Самой главной отличительной особенностью ПВС является его растворимость в воде. Сополимеры этилена и винилового спирта (ПЭВС) имеют превосходные барьерные свойства; низкую проницаемость, которая, однако, растет с увеличением влажности. Соэкструзия ПВС с полиолефинами (ПЭВД, ПП) позволяет увеличить барьерные свойства материала по отношению к воде и ее парам.

### **ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ**

Полиэтилентерефталат относится к группе насыщенных полиэфиров. Насыщенный полиэфир на основе двухатомного спирта *этиленгликоля и терефталевой кислоты* имеет следующее строение:



Полиэтилентерефталат – продукт поликонденсации этиленгликоля с терефталевой кислотой. Твёрдое, бесцветное, прозрачное вещество в аморфном состоянии и белое, непрозрачное в кристаллическом состоянии.

Полиэтилентерефталат (ПЭТ, PET) – сложный полиэфир, кристаллический полимер, получаемый в результате реакции поликонденсации этиленгликоля и терефталевой кислоты. При быстром охлаждении расплава можно получить аморфный полимер, который при нагреве свыше 80° С начинает кристаллизоваться. Присутствие в основной цепи кислорода придает ему хорошую морозостойкость (до -70° С), а бензольное кольцо повышает теплостойкость (температура плавления — 255-257° С). Кристаллический ПЭТФ - белое твердое и прочное вещество без запаха. Аморфный ПЭТФ – прозрачный бесцветный полимер. Тяжелее воды. При температуре выше 100°С полиэтилентерефталат гидролизует (разрушается) растворами щелочей, а при 200°С - даже водой.

ПЭТФ (полиэтилентерефталат, более известный как ПЭТ или лавсан) представляет собой сложный термопластичный полиэфир терефталевой кислоты и этиленгликоля. По физическим свойствам это твёрдое вещество белого цвета без запаха. Полиэтилентерефталат прочный, жёсткий и лёгкий материал. Пластик не ядовит.

ПЭТФ обладает хорошей термостойкостью в диапазоне температур от -40 °С до + 200 °С. Небольшое водопоглощение обуславливает высокую стабильность свойств и размеров изделий. Изделия из ПЭТФ устойчивы к удару и растрескиванию, и могут работать при температуре до + 70 °С. ПЭТФ устойчив к действию разбавленных кислот, масел, спиртов, минеральных солей и большинству органических соединений, за исключением сильных щелочей и некоторых растворителей. ПЭТФ минимально адсорбирует запахи и проявляет свойства хорошего газового барьера.

Таблица 7 – Свойства полиэтилентерефталата

Полимер	Газопроницаемость	Светопроницаемость	Химическая устойчивость при 20°С		
			к кислотам	к щелочам	к органическим растворителям
Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)	Низкая	Прозрачен	Хорошая (к разбавленным кислотам)	Хорошая	Отличная

ПЭТФ существует в виде кристаллической и аморфной фаз. При изготовлении изделий пластик аморфизуется резким охлаждением расплава от температуры плавления (+ 260 °С) до температуры ниже температуры стеклования (+ 73 °С), получаясь абсолютно прозрачным и

блестящим. В процессе переработки ПЭТФ обладает низкой вязкостью расплава (средний показатель текучести расплава при + 280°C - 7,5 г/10мин).

ПЭТФ перерабатывается в изделия всеми методами, присущими термопластичным полимерам:

- экструзией
- вакуумформованием
- пневмоформованием
- литьём под давлением
- вытяжкой из расплава

ПЭТФ обладает эксплуатационными и физико-механическими свойствами, нехарактерными для многих других термопластичных полимеров. ПЭТФ отличается высокой прочностью, твердостью, оптически прозрачен, обладает высокой износостойкостью, газонепроницаем, физиологически инертен, термостойкий (эксплуатационная температура до 150 °С), стойкий к химикатам и воздействию окружающей среды (табл. 8).

Таблица 8 - Физико-механические и технологические характеристики полиэтилентерефталата

Наименование показателя	Значение
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,30-1,45
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	60-70
Относительное удлинение, %	65-70
Модуль упругости при растяжении, МПа	2100-3500
Ударная вязкость на образцах без надреза, кДж/м <sup>2</sup>	80-90
Твердость при выдавливании шарика, МПа	80-110
Водопоглощение за 24 часа, % не более	0,60
Морозостойкость, °С	-60
Степень кристалличности, %	40-60
Показатель текучести расплава, г/10 мин.	6-15
Температура плавления, °С	250-265
Усадка в литьевой форме, %	50°C 0,5-0,7

Таблица 9 – Показатели механических свойств полиэтилентерефталата

Полимер	Разрушающее напряжение при растяжении (МПа)	Относит, удлинение при разрыве (%)	Стойкость к распространению надрыва (г)	Поверхностное натяжение (мН/м)
ПЭТ	140-210	70-120	12-27	41-44

Для защиты от деструкции (окисления) ПЭТФ перерабатывается в композиции с термостабилизаторами и другими компонентами. Материал подвержен гидролизу даже при наличии в воздухе влажности при температуре выше точки плавления, поэтому перед пластикацией ПЭТФ

необходимо сушить до уменьшения содержания влаги по крайней мере до 0,01 %.

### Способы производства ПЭТФ

Полиэтилентерефталат - это пластик на основе смол, получаемых путем сложного химического процесса из нефти и газового конденсата. Исходным сырьем для производства полиэтилентерефталата различного назначения служат: моноэтиленгликоль (МЭГ) и очищенная терефталевая кислота (ОТФК), либо диметиловый эфир терефталевой кислоты (ДМТ)

Существующие на сегодняшний день технологии производства ПЭТФ разделяют по типу синтеза:

1) Синтез полимера посредством поликонденсации этиленгликоля с диметилтерефталатом (ДМТ). Данная технология широко использовалась до начала 90-х годов прошлого века. В настоящее время практически не используется по причине высокой себестоимости производства ДМТ.

2) Синтез полимера посредством поликонденсации этиленгликоля с терефталевой кислотой. Также схемы синтеза полимера разделяют на периодическую (используется преимущественно при мелко-тоннажном производстве) и непрерывную.

ПЭТ-бутылки и лотки. Основным рынком ПЭТ являются бутылки для газированных напитков. Обычные ПЭТ имеют низкую стойкость к плавлению (т.е. он является достаточно текучим при температуре плавления) и трудно формуется экструзионным раздувом из-за сложности сохранения стабильной формы заготовки в изложнице. Инжекционное формование раздувом помогает преодолеть эту проблему путем использования первичных заготовок (преформ) с последующим формообразованием из них бутылок. Преформы производятся методом литья под давлением на специальных машинах - термопластавтоматах (ТПА). Цвет и прозрачность будущей бутылки закладывается при изготовлении преформы из гранул.

Барьерные и прочностные свойства улучшаются благодаря механическому растяжению преформы во время раздува.

Учитывая высокую полезную температуру, ПЭТ может использоваться для лотков с полуфабрикатами разогреваемых в обычных и микроволновых печах. Если допустить кристаллизацию полиэтилентерефталата, то это усилит его обычную термооикость. Благодаря высокому порогу прочности на растяжение, ПЭТ используется для изготовления обвязочных средств, для которых требуется высокая прочность и низкая степень удлинения при разрыве. ПЭТ легко подвергается процессу деполимеризации (метанолизу), и поэтому может быть вторично переработан. В результате метанолиза полимер опять распадается на исходные мономеры, которые затем снова полимеризуются.

### Полиэстровые пленки делятся на:

•ОПЭТ пленку – тонкие пленки, ориентированные в одном направлении. Такие пленки предназначены для электроизоляции кабелей и изготовления пленочных кондиционеров. PET пленки обладали для этого

оптимальными свойствами – наибольшее сопротивление проколу при наименьшей толщине. Массовое же производство связано с производством фотопленок, аудио-, видеолент, которое стремительно отмирает вследствие перехода к цифровым технологиям воспроизведения.

- БОПЭТ пленку - двуосноориентированная пленка. Она несравнимо тоньше (до 4 мкм), гораздо сильнее уровень сопротивления к проколу. Она предназначена для изготовления гибкой упаковки под майонез, кетчуп, снеки из рыбы и морепродуктов, сыпучие товары бытовой химии, кофе, молоко, специи, кондитерские изделия, пельмени и др.

- К настоящему времени БОПЭТ пленка практически полностью вытеснила ОПЭТ пленку

- ПЭТ-G пленку – пленка, предназначенная для изготовления термоусадочной этикетки. Кроме того, эти пленки применяются в полиграфии – для изготовления окошечек для конвертов и упаковки

- А-ПЭТ пленку – аморфная пленка, предназначенная для термоформованной упаковки. Преимуществами АПЭТ пленок являются высокий уровень ударопрочности и высокая морозостойкость. Первый фактор предопределил использование АПЭТ для изготовления коррексов для конфет. Второй фактор - широкое применение для упаковки мороженого, замороженных овощей и фруктов, полуфабрикатов и т. п.

В целом можно отметить, что полиэстровая пленка очень устойчива к высокой температуре, поэтому ее термосварка в автоматах невозможна. Пленка используется только в ламинатах. Она не имеет запаха и обладает высокой жиростойкостью. Одно из важнейших преимуществ - высокий барьер газопроницаемости. При очень малой толщине (12 мкм) показатели прочности на разрыв и прокол чрезвычайно высоки - 1500 кг/см<sup>2</sup>. Для сравнения - у полиэтилена низкой плотности (LDPE) этот показатель составляет всего 150 кг/см<sup>2</sup>.

#### Свойства и области применения ПЭТ- пленок.

ПЭТ-пленки изготавливаются либо методом экструзии литьем, либо методом экструзии раздувом и являются двуосноориентированными. ПЭТ-пленки значительно отличаются по своим свойствам. В общем, ПЭТ имеет высокий предел прочности на растяжение, небольшое относительное удлинение при разрыве, высокую точку плавления, идеальные защитные свойства от жиров/масел, хорошие печатные свойства, высокий диапазон полезных температур, высокую ударную вязкость, высокую стойкость к истиранию и идеальную размерную стабильность.

Недостатками ПЭТ-пленки является непригодность к термосклеиванию, плохая обрабатываемость, предрасположенность к возникновению статического электричества и плохая открываемость (методом разрыва) упаковок. Эти недостатки ограничивают использование ПЭТ в виде обычной исходной пленки. При необходимости термосклеиваемость обеспечивается за счет нанесения специального покрытия, например, из поливинилиденхлорида, который усиливает и без того хорошие барьерные свойства, или за счет добавления термосклеивающего агента, например, ПЭ.



ПЭТ используется в ламинированных структурах или в виде пленки с экструдированным покрытием, когда требуются хорошие барьерные свойства, высокая прочность и/или высокая тепловая стабильность. Теплостойкость и способность пропускать СВЧ - волны делает ПЭТ идеальной пленкой для использования в обычных и микроволновых печах. Дополнительные термосклеиваемые слои обеспечивают склеивание пленок друг с другом, склеивание пленки с полистироловыми контейнерами или с ПЭТ-лотками.

Металлизированные ПЭТ-пленки используются для улучшения барьерных свойств и повышения стойкости к истиранию в вакуумных упаковках. Металлизированный ПЭТ так же используется для упаковывания электронных деталей в качестве защиты от статического электричества.

### **Характеристика продукции из АПЭТ-пленок**

Согласно практики российских изготовителей термоформованной упаковки АПЭТ пленки получили распространение при производстве следующей продукции:

- коррексы для конфет;
- контейнеры для кондитерских изделий (тортов, пирожных);
- микрконтейнеры различного назначения;
- блистерная упаковка;
- лотки для упаковки продуктов длительного хранения.

Коррекс - это ложемент, изготовленный из термопластичной пленки, предназначен для решения задач связанных с транспортировкой штучных пищевых продуктов (конфет, печенья, зефира, мармелада, кексов, рулета и т.п.) от изготовителя до потребителя, сохранением от внешних механических воздействий, надежной фиксацией изделий в заданном положении. Наибольшую популярность АПЭТ пленки завоевали именно при производстве конфетных коррексов. Коррексы из жесткой полимерной пленки – неотъемлемая часть современной кондитерской упаковки. Коррексы просто незаменимы при упаковке шоколадных конфет. Кроме несомненной эстетической функции коррексы защищают изделия от механических повреждений при транспортировке и хранении.

Химический рециклинг заключается в деполимеризации отходов до мономеров и олигомеров, пригодных для получения волокна, пленок, клеев, лаков, смол и др.

Наиболее распространенными способами химического рециклинга полиэтилене-рефталата являются гликолиз и метанолиз. Следует отметить, что гликолиз может быть применен для переработки только достаточно чистых отходов.

Технологический процесс рециклинга отходов ПЭТФ методом гликолиза заключается в следующем: отсортированные и отделенные от других полимеров отходы подвергаются измельчению, мойке и отделению от посторонних примесей центрофугированием. Далее отходы повторно измельчаются и сушатся. Подготовленные таким образом отходы подвергаются обработке гликолями при температуре. Процесс гликолиза заключается в неполной деполимеризации отходов ПЭТФ. Полученный

гликолизат может использоваться для производства ненасыщенных полиэфирных смол, полиуретанов, а также в качестве компонента полимербетонов.

При физико-механическом рециклинге полиэтилентерефталата не происходит существенного изменения химического строения материала. Этот способ рециклинга основан на использовании термопластичных свойств полимера. Сущность физико-механического рециклинга отходов ПЭТФ заключается в следующем: отсортированные отходы ПЭТФ измельчаются в специальном растворе. Полученные после измельчения в виде хлопьев отходы ПЭТФ подвергаются мойке в 10% растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при 70 °С.

После мойки отходы попадают в центрифугу для отделения влаги и посторонних примесей. Отцентрифугированные отходы сушатся и подвергаются окончательному измельчению и сепарированию для получения заданной фракции материала. На окончательной стадии процесса полученное сырье гранулируется, в результате чего получается регранулят, который может использоваться в производстве: волокна и пряжи для текстильной промышленности; пленки и ленты для вакуумтермического формования непродовольственной упаковки - лотков, коробок - и продовольственной упаковки, в которых вторичное переработанное сырье составляет средний слой; конструкционные элементы мебели, деталей внутреннего оборудования автомобилей, контейнеров, изготавливаемых методом литья под давлением в качестве 20 % добавки к первичному сырью; изделия, изготавливаемые методом экструзии с раздувом, например, бутылки для детергентов.

Переработка регранулята ПЭТФ, полученного в результате физико-механического рециклинга, в изделия методом литья под давлением затруднена, однако, как показывает мировой опыт, достаточно перспективно и экономически обосновано использование регранулята ПЭТФ в составах полимер-полимерных композиционных материалов в качестве основного компонента или модифицирующей добавки. Композиционные материалы, содержащие регранулят ПЭТФ, обладают удовлетворительным комплексом физико-механических свойств и беспрепятственно перерабатываются методами литья под давлением и экструзии.

### **ПОЛИКАРБОНАТ**

Поликарбонаты являются кристаллическими полимерами. Расплавы полимера при быстром охлаждении превращаются в стеклообразные вещества.

Поликарбонаты обладают высокими прочностными свойствами. Изделия из них характеризуются высокой стабильностью размеров при переработке, несклонны к ползучести. Свойства поликарбонат изменяются незначительно в очень широком интервале температур от -150°С до +200°С, в том числе высокие диэлектрические характеристики, стойкость к атмосферным воздействиям (влаги, света, воздуха).

Поликарбонаты устойчивы к действию микроорганизмов, гуминовых кислот, содержащихся в почве, к плесени; инертны к водным растворам мыл, синтетических моющих средств, отбеливающих и химических веществ,

дезинфицирующих средств, красителей, пигментов, ко всем видам пищевых продуктов. Полимеры биологически инертны, хорошо совмещаются с другими полимерами, образуя композиции, отличающиеся повышенной ударопрочностью, прочностью на изгиб, на различные деформации и другими специфическими свойствами. Поликарбонаты обладают низкой гигро-скопичностью, оптической прозрачностью, достаточной устойчивостью к действию ультрафиолетовых лучей, излучений высокой энергии.

Поликарбонаты перерабатывают всеми известными методами переработки термопластов. Пленки из поликарбонатов формуют из растворов. Поликарбонаты применяются для изготовления различного изделия электротехники: ограничители, защитные экраны для кинескопов телевизоров, плит печатных схем и т.д. Они используются для производства деталей инструментов и контролирующих приборов, вычислительных машин и вентиляторов, деталей машин, перерабатывающих молоко, кухонной утвари, деталей холодильников, калориферов, посуды и др.

Методом экструзии с раздувом можно изготавливать пустотелые изделия (сосуды, бутылки), которые используют для хранения фармацевтических и косметических препаратов, пищевых продуктов. В медицинской промышленности применяют поликарбонаты для изготовления оборудования, фильтров для крови, чашек Петри, корпусов бормашин, зубных протезов и др. Растворимые ароматические поликарбонаты применяют для получения лекарственных препаратов пролонгированного действия (активные ингредиенты покрывают тонкой пленкой полимера). Пленки служат для изоляции магнитных сердечников сложной конфигурации, двигателей электрических машин и др. Пленки из поликарбоната можно подвергать металлизации в вакууме. Поликарбонаты имеют хорошую адгезию к большинству материалов.

## **ПОЛИАМИД**

**Полиамиды** - гетероцепные высокомолекулярные соединения, содержащие в основной цепи макромолекулы повторяющиеся амидные группы (-CO-NH-) и имеющие общие формулу:  $(-NH-R-CO-NH-R-CO-)_n$

Полиамидами являются как синтетические, так и природные высокомолекулярные соединения белка. Амидные группы содержат также полимочевины, полиуретаны.

В зависимости от характера углеводородного остатка полиамиды могут быть алифатическими и ароматическими.

Полиамиды получают в результате реакций поликонденсации диаминов и дикарбоновых кислот и их солей и эфиров, из аминокислот и их солей эфиров, а также полимеризацией лактамов аминокислот.

Алифатические полиамиды в зависимости от химической структуры могут быть линейными, разветвленными или сшитыми и свойства их изменяются в широких пределах. Одни полиамиды представляют собой твердые роговидные кристаллические продукты белого цвета, другие аморфные, прозрачные, стеклообразные вещества. Макромолекулы

полиамидов за счет амидных групп связаны водородными связями, что обуславливает твердое кристаллическое состояние. Высокой степенью кристалличности обладают регулярные алифатические гомополиамиды (полиамиды - 6,6 и 6,10, полиамиды - 6), а также некоторые полиамиды, содержащие в своем составе чередующиеся алифатические и ароматические звенья.

В гомологических рядах полиамиды, полученные из диаминов и дикарбоновых кислот с четным числом атомов углерода в молекуле, обладают более высокими температурами плавления, чем аналогичные полиамиды с нечетным числом атомов углерода. Полиамиды из ароматических компонентов обладают более высокой температурой плавления. Алифатические полиамиды растворяются лишь в сильно полярных растворителях (минеральные, органические кислоты, замещенные карбоновые кислоты, фенолы, спирты и др.), но не растворяются в воде, углеводородных растворителях, низших спиртах.

Они могут быть подвергнуты реакции гидролиза, аминолиза, ацидолиза и др. при повышенной температуре, а на холоду полиамиды устойчивы. Водород амидной группы в полиамидах может замещаться на другие атомные группировки. Эти превращения существенно влияют на свойства полиамидов. Модифицированные полиамиды приобретают способность растворяться в спиртоводной смеси или устойчивость к действию растворителей и химических реагентов, низкую воспламеняемость. Они могут сохранять свои физико-механические, электрические показатели при высоких температурах - высокую твердость, диэлектрическую проницаемость и устойчивость к ионизирующему облучению.

Наиболее распространенными полиамидами являются полигексаметилендиамид, полигексаметиленсебацинамид, поли-ε-капроамид, поли-γ-ундеканамид и смешанные полиамиды. Полиамиды находят применение в разных отраслях промышленности. Благодаря высокой механической прочности, износоустойчивости, сопротивлению многократному изгибу, красивому внешнему виду из них делают детали машин (шестерни, подшипники, втулки и др.), авиа- и автокорд, канаты, конвейерные ленты, фильтровальные ткани, текстильные изделия, рыболовные сети и др. Так, в пищевой промышленности и других отраслях широко распространены транспортерные ленты, звенья которых изготавливают из легких и коррозионностойких полиамидов. Из полиамидов изготавливают подшипники, смазкой для них служит вода. Использование такой смазки или самосмазывающихся материалов для трущихся деталей позволяет сохранить вкусовые качества и питательную ценность пищевых продуктов.

Полиамиды в основном используют в виде синтетических волокон, обладающих высокой прочностью, устойчивостью к истиранию, гниению, действию бактерий и моли, а также для изготовления пленок. Низкомолекулярные полиамиды (версамиды) служат как отвердители для эпоксидных смол; в виде композиции с эпоксидными смолами из них

изготавливают заливочные компаунды, клеи и связующие для стеклопластиков, металлов, кожи, ткани, керамики, бетона, древесины, резины и др.

Полиамидные волокна наибольшее распространение получили как сырье для производства товаров широкого потребления, а также шинного корда и резино-технических изделий. Путем химической модификации полиамидных вещей получают бикомпонентные волокна. Полиамидные волокна имеют наибольшее распространение среди синтетических волокон. Они известны под разными названиями: капрон, найлон (найлоны -6; -6,6; -7; -4; -11; -12), дедерон и т.д.

Полиамидные пленки отличаются высокими физико-механическими показателями: большой гибкостью, прозрачностью, высокой износостойкостью и хорошей сопротивляемостью к излому. Они устойчивы к действию щелочей, органических растворителей и масел, неустойчивы к действию кислот.

Полиамидные пленки, на основе модифицированных полимеров обладают исключительной водостойкостью. Модифицирование для улучшения физико-механических показателей пленок осуществляют армированием тканями из синтетических волокон или изготовлением многослойных пленок, которые отличаются высокой эластичностью и атмосферостойкостью. Полиамидные пленки легко подвергаются металлизации. Так, дублированные алюминиевой фольгой пленки прочны, термостойки и гигиеничны.

Пленки на основе полиамида применяют в технике в качестве изоляции для изделий, работающих в среде растворителей, для изготовления эластичных емкостей, в качестве обмоточного материала для трубопроводов, как чехлы и тенты для покрытия помещений, парников, теплиц, а также в качестве электроизоляционных материалов. Мешки из полиамидных пленок используют для стерилизации медицинского инструмента, в такой упаковке инструменты можно подвергать химической стерилизации при помощи окиси этилена. Полиамидные мешки совершенно непроницаемы для бактерий, поэтому стерильный инструмент можно хранить в них длительное время.

Полиамидные пленки применяют как тара - упаковочные материалы в пищевой промышленности. Пленки из полиамида - 6, 10 используют для упаковки и хранения растительного, сливочного и топленного масла и других жиров. В качестве оболочек для колбас и сосисок служат пленки из полиамида - 11 и полиамида 12. Пленки из этих полиамидов используют для упаковки замороженного мяса, рыбы и других продуктов. Из полиамидных, а также дублированных полиэтиленом и трехслойных пленок изготавливают мешки для замораживания продуктов, которые можно не удалять при варке и запекания пищевых изделий. Так, в качестве упаковочного материала для соленого мяса, предназначенного для длительного хранения (упаковывают на автоматах в вакууме или в атмосфере инертного газа) применяют двухслойные пленки: - полиамид-полиэтилен. Многослойные пленки - полиамид-саран-полиэтилен используют для защиты натурального сыра от проникновения кислорода, бактерий, влаги, а также для длительного

хранения. Для обеспечения сохранности запаха копченой рыбы, предохранения от проникновения посторонних запахов и защиты от бактерий упаковывают ее в пленку из полиамида - 12 (рыбу можно разогреть, не снимая упаковки). Хлебобулочные изделия с целью защиты от черствования, образования плесени, а также соблюдения правил гигиены упаковывают в полиэтиленовые, полиамидные и др. пленки. При необходимости сохранения на длительный срок хлебобулочные изделия, замороженное тесто можно упаковывать на специальных автоматах, используя пленки из полиамидов - 12. Хлеб в такой упаковке может сохраняться до 7 месяцев.

ПА могут быть соэкструдированы, покрыты или ламинированы адгезивами. В многослойных пленках применяются также сочетания с ПЭ, ПВХ, ЭВА, мономерами и фольгой. Увеличивается также потребление металлизированных ПА. Сухая полиамидная пленка хорошо изолирует от газов — зачастую ее закладывают внутрь многослойных структур, так как ПА по природе гигроскопичны. Тенденцию абсорбировать воду важно учитывать при изготовлении полиамидов, так как для экструзии пленок из ПА исходное сырье должно быть очень сухим. Быстрое охлаждение литой пленки оказывает существенное влияние на ее свойства — получаемая пленка становится аморфной, а не кристаллической, очень чистой и легко термоформуемой.

ПА стойки к щелочи и разбавленным кислотам (но не к концентрированным кислотам или окислителям). Муравьиная кислота и фенол расплавляют ПА и могут использоваться в качестве адгезивов. ПА безвкусны, лишены запаха и нетоксичны, но плохо выдерживают солнечный свет.

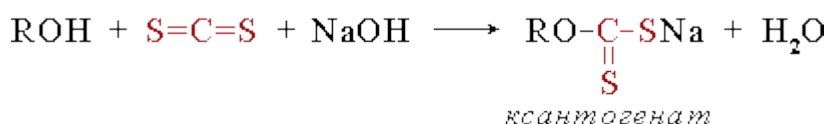
ПА стали важным компонентом высокогерметичных пакетов для молотого кофе, заменив алюминиевую фольгу в трехслойном материале, составленном из полиэфира снаружи и ЛПЭНП изнутри. Фольга не могла выдерживать трения острых частиц кофе, которое успешно выдерживают ПА, к тому же обеспечивающие необходимые барьерные свойства.

В настоящее время созданы так называемые аморфные полиамиды (АмПА), получаемые добавлением к линейной цепи ПА кольца, препятствующего кристаллизации. Такие материалы меньше подвержены воздействию влажности и дают более высокие барьерные свойства относительно газов.

### **ЦЕЛЛОФАН И ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ ПЛАСТМАССЫ.**

Целлофан — гибкая прозрачная пленка, изготавливаемая из регенерированной целлюлозы, которую используют преимущественно как упаковочный материал. Технология получения целлофана заключается в следующем: целлюлозосодержащее сырье — например, древесина, хлопок, пенька — проходит обработку раствором щелочи и дисульфида углерода, в результате чего целлюлоза вступает в химическую реакцию с образованием растворимого в воде ксантогената целлюлозы.

Схема реакции на примере спирта:



*ксантогенат*

Полученный щелочной раствор ксантогената целлюлозы отделяют от примесей, содержащихся в целлюлозосодержащем сырье, с помощью фильтрования. Затем раствор продавливают через узкую продольную щель в ванну с раствором разбавленной серной кислоты и сульфата натрия, где ксантогенат целлюлозы разрушается с образованием целлюлозы. Этот процесс называется регенерацией целлюлозы. На следующих стадиях процесса получения целлофана пленку отмывают от производных серы, отбеливают и, чтобы она не была хрупкой, обрабатывают пластификаторами, понижающими ее хрупкость, например глицерином.

**Показатели физико-механических свойств целлофана:**

Прочность при растяжении – 35-75 МН/м<sup>2</sup>

Относительное удлинение при разрыве – 10-50%

Стойкость к распространению надрыва – 2-20 сН

Прочность при продавливании

по Мюллеру – 5,5-6,5 МПа

Прочность при ударе – 47 МН/м<sup>2</sup>

Число двойных изгибов до разрушения – 2-6

Показатели физико-химических свойств целлофана:

*Плотность* – 1,50-1,52 г/см<sup>3</sup>

Гигроскопичность – 12,8-13,9%

Температура плавления (размягчения) – начала разложения 175-205°С

Диэлектрическая проницаемость (при относительной влажности воздуха 65%) в области частот 100 кгц – 5,3

Стойкость целлофана к различным воздействиям:

Стойкость к действию сильных кислот плохая, сильных щелочей плохая, жиров и масел умеренная, органических растворителей хорошая

Водостойкость:

водопоглощение за 24 ч – 45-115%

при высокой влажности – умеренная

Стойкость к солнечному свету – хорошая

Теплостойкость – 130°С

Морозостойкость – -18°С

Горючесть – горит

При отделке пленки применяются операции: промывка, десульфурация, отбелка и кислотка с промежуточными и окончательными промывками, а также пластификацию пленки. Для упрощения технологического процесса из числа отделочных операций часто исключают процесс отбелки, иногда и кислотки. Пластифицированная пленка более эластична и имеет повышенную прочность на изгиб.

В качестве пластификатора наиболее широко применяется глицерин. Для пластификации целлофана могут быть использованы также двухатомные и многоатомные спирты (например, маннит, сорбит).

Обычно целлофан, употребляемый для упаковки, содержит 12-16% глицерина.

Одним из самых существенных недостатков целлофана является его большая водопроницаемость и высокая гигроскопичность. При погружении в воду целлофан через 24 ч поглощает равный себе объем воды, теряет прозрачность и механическую прочность (на 65-70%). Во влажной атмосфере целлофан деформируется, что портит внешний вид упаковки.

В результате модификации получают пленки, которые обладают пониженной паро- и влагопроницаемостью, хорошо перерабатываются в изделия методом тепловой сварки, не слипаются при хранении в рулонах. Применяют следующие методы модифицирования целлофановой пленки: дублирование с пленкой из полиэтилена или других полимеров, лакирование, обработка так называемым антиблоком (водной суспензией меламина-формальдегидной смолы).

## **Тема 2.2 Химическое строение, структура и физические состояния полимеров**

Существует несколько классификаций полимеров по признакам: происхождения, химического состава, структуры и формы макромолекул, температурного изменения структуры, надмолекулярной структуры и т.д. По происхождению полимеры подразделяются на *природные* и *синтетические*. Природные полимеры известны как биополимеры. К ним относятся натуральный каучук, всевозможные смолы, целлюлоза, крахмал, кожа, шерсть, шелк, мех, белковые вещества, нуклеиновые кислоты и т.д. Ассортимент природных полимеров ограничен. Применение природных полимеров лежит в основе производства резины, бумаги, текстиля.

Синтетические полимеры являются продуктами химических превращений – реакций полимеризации или поликонденсации мономеров, т.е. направленного создания сложных веществ (полимеров) из более простых (мономеров). Номенклатура синтетических полимеров постоянно расширяется. Сегодня химия способна синтезировать множество полимеров, по комплексу физико-химических свойств как повторяющих природные материалы, так и превосходящие их. При этом следует отметить, что теоретические расчеты показывают, что пределы возможностей улучшения многих свойств еще далеки от практической реализации. Так прочность нити, которую плетет паук, в сотни раз превосходит прочность стали и близка к теоретической. Промышленная реализация материалов такого качества возможна лишь при дальнейшем исследовании механизмов, управляющих процессами молекулярного движения в молекулярных и надмолекулярных структурах полимеров.

Особые свойства высокомолекулярных соединений обусловлены, прежде всего, большой величиной их макромолекул, которая является



причиной отличия этих веществ от низкомолекулярных соединений. Важнейшие соединения, входящие в состав растений, являются высокомолекулярными веществами. Химические соединения, макромолекулы которых состоят из большого числа повторяющихся одинаковых или различных по строению атомных групп, соединенных между собой химическими связями в длинные цепи называются высокомолекулярными или полимерами.

Полимеры, которые образованы из одинаковых молекул мономера, называют *гомополимерами*. Если в высокомолекулярном соединении элементарные звенья представляют собой остатки разных молекул мономеров, то такие полимеры называют *сополимерами*. Полимерные соединения называют по названию мономера с прибавлением приставки «поли». Например, полимер, полученный из этилена, называют полиэтилен, из винилхлорида – поливинилхлорид и т.д.

Пластическими массами называют искусственные материалы, получаемые на основе связующего вещества из природных или синтетических высокомолекулярных соединений (полимеров) при добавлении в него различных наполнителей, способные формоваться под воздействием температуры и давления, затвердевать по прекращении их действия и сохранять полученную форму в условиях эксплуатации.

По отношению высокомолекулярных соединений к нагреванию их делят на *термопластические* и *терморективные*.

*Термопластические* полимеры при нагревании постепенно меняют свои свойства и при достижении определенной температуры они переходят в вязкотекучее состояние. Плавление происходит преимущественно в результате уменьшения сил межмолекулярного взаимодействия и увеличения кинетической энергии молекул. При охлаждении жидких термопластических полимеров наблюдаются обратные явления, и полимер из жидкого состояния постепенно переходит в твердое. Так как при этом химическая природа полимера не изменяется, то процесс плавления и процесс отверждения можно многократно повторять. К термопластическим полимерам относятся многие синтетические полимеры - полиэтилен, полипропилен, поликапролактан и др.

*Терморективные* полимеры не восстанавливают свои свойства при нагревании и последующем охлаждении. Это связано с наличием свободных функциональных групп или неопределенных связей в макромолекулярной цепи полимера и в результате взаимодействия с другой макромолекулой возникают новые химические связи между ними, и полимер приобретает сетчатую (пространственную или трехмерную) структуру.

Высокомолекулярные соединения в отличие от низкомолекулярных соединений обладают способностью проявлять при деформировании эластические свойства. Если низкомолекулярным соединениям характерны только упругая и пластическая деформация, то полимеры имеют еще и высокоэластическую деформацию. У каждого полимера эта деформация проявляется по-разному. Так, каучук деформируется на сотни процентов при

нормальных условиях, а полиметилметакрилат (органическое стекло) подвергается деформации лишь при температуре более 80°C. Легко деформирующиеся полимеры при нормальных условиях считают эластомерами.

Полимеры, которые трудно деформируются, называют *пластомерами* (пластиками, пластмассы). Они широко применяются для изготовления деталей машин, полимерных стекол, товаров широкого потребления.

Большинство полимеров основано на атоме углерода. Это обусловлено тем, что углерод обладает уникальной способностью:

- образовывать четыре соединения с другими атомами;
- соединяться с другими атомами углерода и образовывать длинные цепочки и другие формы.

### Классификация полимеров

Высокомолекулярные соединения могут быть образованы из многих элементов. Это зависит от его положения в периодической системе Д.И. Менделеева. Для образования полимера элемент должен иметь минимум две валентности, т.е. быть бифункциональным или более. Поэтому элементы первой группы, а также одновалентные элементы не способны образовывать полимеры. Устойчивость получаемых полимеров (гомоцепных или гетероцепных) зависит от прочности связи между атомами. Наиболее прочными являются связи между атомами углерода, наименее прочными – между атомами кислорода и азота. Величины связи между разными атомами в гетероцепных полимерных соединениях значительно выше, чем в гомоцепных полимерах. Поэтому полимеры, образованные в сочетании этих атомов, характеризуются высокой прочностью.

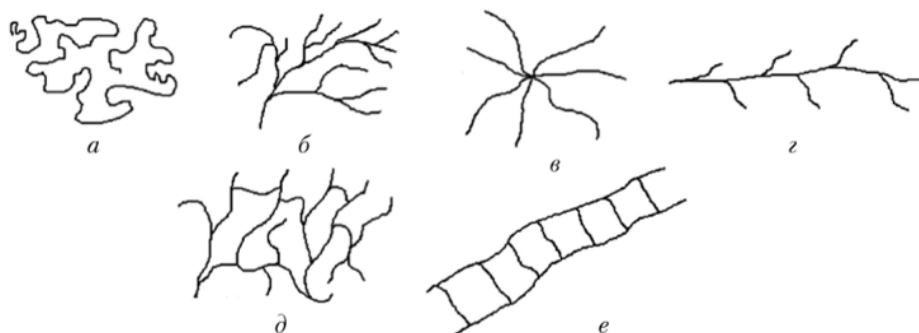


Рис. 10. Схематическое изображение макромолекул различной топологии: а – линейный полимер; б – разветвленный полимер; в – звездообразный полимер; г – гребнеобразный полимер; д – сшитый полимер; е – лестничный полимер

По структуре макромолекул различают полимеры *линейного, разветвленного и сетчатого строения.*

Если мономерные звенья А составляют макроцепь по формуле на рисунке , то полимер является линейным.



Рис. 11. Линейный полимер

К линейным полимерам относятся целлюлоза, натуральный каучук, некоторые белки и подавляющее большинство синтетических полимеров, используемых для производства волокон, термопластов, пленок, покрытий и т.д. Чем длиннее цепь, тем выше прочностные характеристики полимера. Длинная макроцепь с боковыми ответвлениями (Рис. 12) лежит в основе разветвленного полимера. Длина и число таких ответвлений могут изменяться в широких пределах.

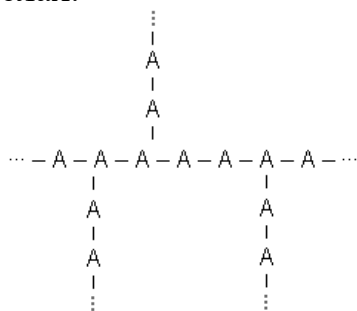


Рис.12. Разветвленный полимер

Макромолекулы разветвленных полимеров имеют боковые ответвления. Число боковых ответвлений и отношение длины основной цепи к длине боковых цепей различны. Линейные и разветвленные полимеры растворимы в растворителях, плавятся или размягчаются при нагревании без изменения основных свойств, а при охлаждении повторно переходят в твердое состояние. Такие полимеры являются основой терморезистивных пластмасс. Разветвление цепных молекул и соединение их в сетку вносят некоторые изменения в комплекс свойств полимеров, но это не изменяет специфических свойств полимера до тех пор, пока остаются достаточно длинные цепные линейные отрезки молекул. Полиэтилен высокого давления является разветвленным полимером.

Если макромолекулы соединены друг с другом в пространственную трехмерную сеть (Рис. 13), то соответственно полимер будем называть сетчатым.

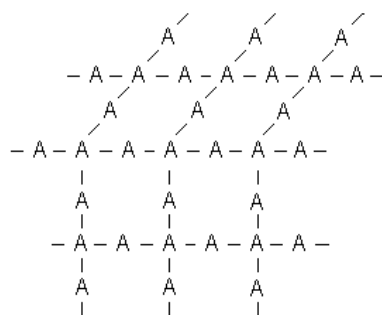


Рис. 13. Сетчатый полимер

Сетчатые полимеры (называют также «сшитыми») образуются в результате соединения друг с другом линейных цепей макромолекул

поперечными химическими связями. Это делает сшитые полимеры при частом расположении поперечных связей неплавкими при нагревании и совершенно нерастворимыми в растворителях. Такие полимеры являются основой термореактивных пластмасс.

Типичными примерами таких соединений являются редкосшитые вулканизированные каучуки, которые служат основой для шинной и резинотехнической промышленности. К предельно густосшитым системам относятся, например, реактопласты на основе эпоксидных и фенолформальдегидных смол.

Если полимер содержит в основной цепи два и более разных мономеров, он является сополимером, в отличие от гомополимера, состоящего из повторяющихся звеньев одного мономера. В сополимерах различные молекулярные звенья могут располагаться хаотически (*статистические сополимеры*) или в строго заданном порядке (*регулярные сополимеры*). Линейные сополимеры, в макроцепях которых чередуются достаточно длинные цепочки каждого мономерного звена (например А и Б), называют *блок-сополимерами*

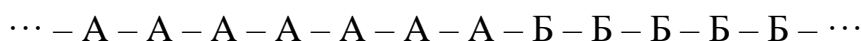


Рис. 14. Блок-сополимер



Рис. 15. Структура блок-сополимера

Примеры блок-сополимеров включают SBS-каучук, материал, который мы используем для изготовления автомобильных шин. Более того, химическое название этого материала – акрилонитрил-бутадиен-стирол. Блоки в SBS-каучуке – это полистирол и полибутадиен. Кроме того, нитрил и этиленвинилацетат являются некоторыми другими примерами для блок-сополимеров.

Если в сополимере главная цепь состоит из звеньев одного мономера, а боковые цепи из звеньев другого (Рис. 16), то сополимер называют *привитым*

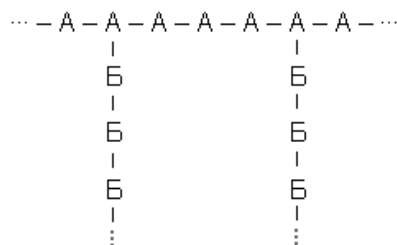


Рис. 16. Привитой сополимер



Рис. 17. Структура привитого сополимера

Привитые полимеры представляют собой сегментированные сополимеры с линейной основной цепью одного мономера и случайно распределенными ветвями другого мономера. Здесь боковые цепи структурно отличаются от основной цепи полимера. Однако, хотя они структурно отличаются друг от друга, отдельные привитые цепи могут быть гомополимерами или сополимерами.

Например, ударопрочный полистирол представляет собой материал привитого сополимера. Это связано с тем, что полимер содержит основную цепь из полистирола с привитыми цепями полибутадиена. Кроме того, большинство привитых сополимеров используются в качестве ударопрочных материалов, термопластичных эластомеров и стабилизаторов совместимости.

В качестве еще одного важного различия между блок-сополимерами и привитыми сополимерами можно сказать, что основным путем образования блок-сополимера является последовательное добавление мономера, в то время как мы можем получать привитые сополимеры путем радикальной полимеризации с переносом атомов. Кроме того, есть различия между блочными и привитыми сополимерами и в способе получения.

По химическому строению макромолекул полимеры делятся на *органические, элементорганические и неорганические*. К *органическим* относят соединения, молекулы которых содержат атомы углерода, кислорода, азота, сера и различных галогенов, входящих в состав главной цепи и боковых групп. Обычно получаемые из доступного и дешевого сырья; на их основе получают пластические массы (пластмассы) — сложные композиции, в которые вводят различные наполнители и добавки, придающие полимерам необходимый комплекс технических свойств, а также синтетические волокна.

К ним также относятся: полимеризационные смолы, полиэтилен (высокого, среднего и низкого давления), полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, полиакрилаты, каучуки, конденсационные смолы, фенолоформальдегидные смолы, полиэфирные смолы, полиэтилентерефталат, полиамидные смолы, капрон, этант, анид и т.д..

В *элементорганических полимерах* главная молекулярная цепь состоит из атомов углерода и гетероатомов других элементов (за исключением азота, кислорода и серы), а боковые группы включают атомы углерода и гетероатомы (за исключение азота, серы, кислорода и галогенов), непосредственно соединенные с атомами цепи. Гетероатомы это неуглеродные атомы. Широкую известность приобрели кремнийорганические полимеры: органосилоксаны (часто их называют силиконами), органосилазаны. Эти полимеры включают неорганический скелет, состоящий из силоксановых (SiOSi) и силазановых (SiNSi) группировок, обрамленных органическими группами

*Неорганические полимеры* – это вещества, которые состоят из атомов или групп атомов, соединенных между собой непрерывной системой ковалентных, полярных или координационных связей.

Отличительным и практически важным свойством многих неорганических полимеров является их термическая и химическая стойкость. Другой отличительной чертой многих неорганических полимеров является их твердость и хрупкость. Это обусловлено наличием пространственной кристаллической структуры и часто высокой долей ионной составляющей химической связи. Влияют и другие особенности природы химических связей углерода С – С и С – Н по отношению к химическим связям других элементов.

Органические полимеры подразделяют на карбоцепные и гетероцепные (Рис. 18 и 19). Главная цепь карбоцепных полимеров состоит только из атомов углерода. В состав цепи макромолекул гетероцепных полимеров входят гетероатомы (О, N, S).

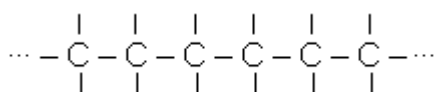


Рис. 18. Гомоцепной полимер

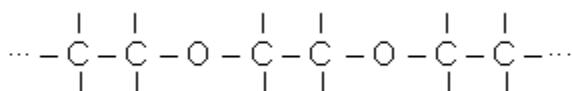
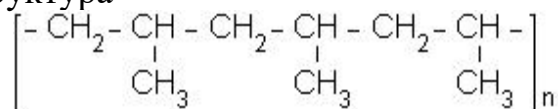


Рис. 19. Гетероцепной полимер

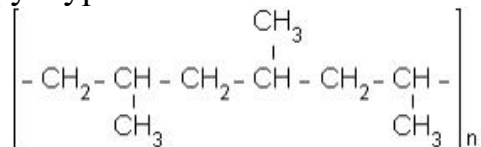
В совокупность элементоорганических полимеров входят полимеры, содержащие элементы всех групп периодической системы.

Если в цепи полимера наблюдается дальний порядок в чередовании звеньев цепи – полимер регулярный. *Стереорегулярными* называются полимеры, у которых все звенья, все заместители расположены в пространстве в определенном порядке. Так полипропилен может иметь три конформации структуры цепи:

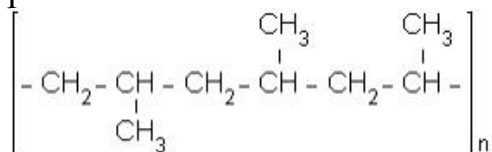
а) изотактическая структура



б) синдотактическая структура



в) атактическая структура



На рисунке 20 показано схематическое изображение спирали изотактического полипропилена  $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-]_n$ . Черные шары – атомы углерода, а белые шары: маленькие – атомы водорода, большие – метильные

группы. Слева – пространственное расположение атомов и групп. Справа: та же цепь внутри цилиндра, атомы водорода не показаны L-конфигурации.

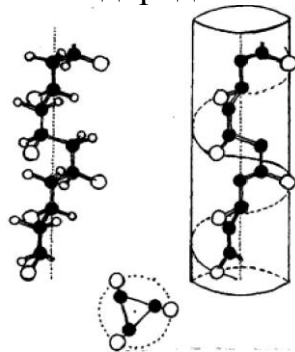


Рис. 20. Схема спирали изотактического полипропилена

*Надмолекулярная структура* (НМС) – упорядочение (упаковка) макромолекул в кристаллических и некристаллических микрообъемах полимерного образца. Необходимость классификации полимеров по признакам НМС вызвана тем, что химическая структура полимера не полностью отражает его специфические свойства. По методу синтеза различают полимеры, получаемые в результате реакций полимеризации, поликонденсации или химического модифицирования.

**Пластификация полимеров** – это смешение полимера с жидким низкомолекулярным веществом (пластификатором) с целью комплексного изменения теплофизических и механических свойств полимера.

Задачи пластификации:

- для каучуков – увеличить интервал высокоэластичного состояния в сторону более низких температур (пример – повышение морозостойкости каучуков);

- Для полимеров в стеклообразном состоянии – повысить пластичность, т.е. склонность к пластической деформации с целью создания мягких податливых материалов (пример – линолеум или душевая занавеска из поливинилхлорида);

- Для полимеров в стеклообразном состоянии - сделать полимер менее хрупким и ломким, понизить температуру хрупкости (пример - полистирол);

- Для полимеров в вязкотекучем состоянии – понизить температуру текучести, вязкость, и облегчить переработку полимера (пример – производные целлюлозы).

Пластификаторы, как правило, представляют собой высококипящие малолетучие жидкости.

### Тема 2.3 Получение полимеров

Синтез полимеров осуществляется путем реакций *полимеризации* или *поликонденсации*. *Полимеризация* – это процесс химического соединения молекул мономера, не сопровождающийся выделением побочных низкомолекулярных продуктов. При этой реакции элементный состав

мономера и получающегося полимера одинаков. Полимеризация может быть *цепной* и *ступенчатой*. Цепная полимеризация характерна для соединений с кратными связями и неустойчивых циклов.

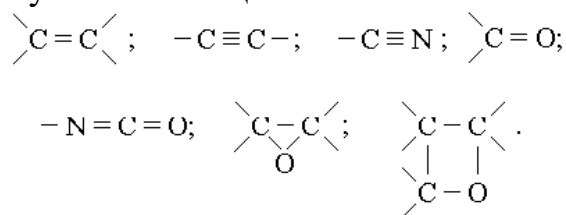
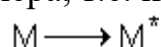


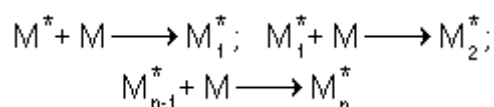
Рис. 21. Примеры атомных групп, определяющих склонность мономера к полимеризации

Процесс цепной полимеризации состоит из трех основных стадий.

1. Иницирование молекул мономера, т.е. переход их в активное состояние:



2. Рост цепи:



3. Обрыв цепи:



В зависимости от вида активного центра в реакциях цепной полимеризации различают полимеризацию *радикальную* и *ионную*. Активизация первичного радикала может быть вызвана действием тепла, света, ионизирующего облучения (жестких ультрафиолетовых, рентгеновских, *a* -, *b* - или *g*- лучей), а также введением внешних химических добавок (инициаторов), дающих свободные радикалы. По способу получения свободных радикалов различают термическую, фотохимическую, радиационную полимеризацию. В качестве химических инициаторов применяют перекись бензола, перекись водорода и т.д. При ионной полимеризации в роли активных центров выступают ионы, появление которых инициируется катализаторами.

В зависимости от заряда иона различают *катионную* и *анионную* полимеризацию. Катионная, или карбониевая, полимеризация инициируется при образовании иона карбония  $\equiv \text{C}^+$ . Катализаторами служат соединения, являющиеся сильными акцепторами электронов ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{BF}_3$  и др.), а полимеризующийся мономер является донором электронов. Анионная, или карбонионная, полимеризация протекает с образованием карбониона  $\equiv \text{C}^-$ .

Инициируется катализаторами донорами электронов (амид натрия, щелочные металлы, алкилы щелочных металлов и др). Мономер в этом случае должен быть хорошим акцептором электронов. Полимеризацию, протекающую с образованием стереорегулярных полимеров, называют



*стереоспецифической*. Для получения сополимеров подвергают полимеризации смесь двух мономеров.

Процессы ступенчатой полимеризации и поликонденсации отличительной чертой имеют промежуточное устойчивое состояние разрастающейся молекулярной структуры. Процесс присоединения протекает ступенчато, с относительно малой скоростью нарастания молекулярной массы.

При поликонденсации бифункциональных соединений получают линейные или циклические полимеры. При большем числе функциональных групп у мономера получают полимеры с пространственной структурой.

*Поликонденсация* – это процесс соединения друг с другом молекул одного или нескольких мономеров, содержащих способные к взаимодействию функциональные группы. При этом молекула каждого мономера должна содержать не менее двух функциональных групп. Реакция сопровождается с отщеплением низкомолекулярных побочных продуктов (вода, аммиак, HCl и др.). В результате этого состав высокомолекулярного соединения, полученного реакцией поликонденсации, будет отличаться от элементарного состава исходного мономера. Этим отличается процесс полимеризации от поликонденсации. Третий способ синтеза полимеров – *метод химического модифицирования* – осуществляют путем замены атомов водорода или других элементов в основной цепи макромолекулы или в ее ответвлениях на новые атомы и группы.

При определенных условиях макромолекулы могут вступать в химические реакции. Иницируя управляемые реакции, можно получать новые полимеры с измененным комплексом физикохимических свойств т.е. вести химическую модификацию материала.

Химические реакции полимеров принято делить на:

- реакции деструкции;
- реакции сшивания;
- реакции функциональных групп;
- реакции внутримолекулярных перегруппировок.

Реакции деструкции приводят к разрывам основной макроцепи полимера. В зависимости от процесса, приведшего к разрыву различают термическую, механическую, фотохимическую, радиационную и химическую деструкцию. Процессы деструкции могут возникать при эксплуатации полимерных материалов и их хранении. Как правило эти процессы приводят к ухудшению эксплуатационных характеристик материала и часто называются старением полимера. Для предотвращения процессов старения при формировании готовых изделий в состав исходного материала вносят реагенты, предотвращающие процессы деструкции - стабилизаторы. Соединения, являющиеся стабилизаторами, как правило, замедляют реакции распада макроцепей, являясь акцепторами свободных радикалов. Реакциями сшивания называются реакции образования поперечных химических связей между макромолекулами, что приводит к получению полимеров с

пространственной структурой - сетчатых полимеров. Полимеры с сетчатой структурой принято называть терморезактивными.

При *радикальной полимеризации* молекулы мономеров могут превращаться в свободные радикалы под влиянием тепла, световой и ионизирующей радиации, некоторых химических соединений (инициаторов) и др. В зависимости от этого радикальная полимеризация делится на термическую, фото-, радиационную, инициированную и др. В ряде случаев, когда скорость обрыва цепи в ионной полимеризации путем передачи цепи мала, могут образоваться так называемые «живущие» полимеры, т.е. полимеры, из которых после завершения процесса синтеза сохраняются на концах активные группы и при введении новых порций мономера или других реагентов способны к дальнейшему росту макроионов. «Живущих» полимеров чаще образуются при анионной полимеризации. С их помощью можно получить привитые, блок-сополимеры.

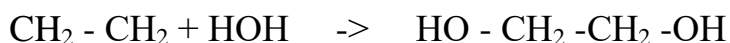
Скорость процесса ионной полимеризации и степень полимеризации полученного полимера зависят от природы мономера, катализатора, сокатализатора, растворителя, от условия проведения процесса - температуры, концентрации реагирующих веществ.

**Ступенчатая полимеризация.** Процесс получения полимера в результате реакции постепенного присоединения молекул мономера друг к другу за счет миграции какого-либо подвижного атома от одной молекулы к другой называют ступенчатой полимеризацией. Альдегиды, кетоны, некоторые гетероциклические соединения полимеризуются по ступенчатому механизму. Ступенчатую полимеризацию иногда называют гидролитической, поскольку активный центр образуется в результате взаимодействия мономера с водой.

*Примеры ступенчатой полимеризации*

Полимеризация окисления этилена:

1. Образование активного центра



2. Рост цепи идет за счет переноса атома водорода активного центра к молекуле мономера и разрушение цикла или двойной связи

**Влияние условия проведения на процесс полимеризации.** На свойства полимера, получаемого путем полимеризации, кроме вида инициаторов, катализаторов и их концентрации, существенное влияние оказывают температура, давление процесса синтеза. С повышением как температуры, так и давления значительно увеличивается скорость полимеризации. Изменения температуры влияет также на строение образующихся полимеров. Так, полимеризация бутадиена при повышенных температурах приводит к образованию циклического димера, а не цепных макромолекул. Полимерные цепи бутадиена образуются при температуре ниже 60°C. Выявлено, что большинство мономеров при более низких температурах

образует полимеры с высокой молекулярной массой. Высокая температура приводит к увеличению степени разветвленности полимера.

Повышение давления позволяет понизить температуру полимеризации, что дает возможность получить полимеры с более высоким молекулярным весом, а также ускорить процесс протекания.

**Способы проведения процесса полимеризации.** Процесс полимеризации проводят различными способами:

1. Полимеризация в блоке или массе.
2. Полимеризация в растворе.
3. Эмульсионная полимеризация.
4. Суспензионная (гранульная) полимеризация.

**Полимеризация в блоке или массе.** Блочную полимеризацию проводят в массе жидкого мономера при определенной температуре и давлении. Если полимер растворяется в мономере, то постепенно по мере протекания процесса вязкость раствора увеличивается и превращается в сплошной монолитный блок полимера. Готовый полимер может иметь форму сосуда в виде блока, стержня, трубки и т. д. Таким путем получают прозрачное органическое стекло. Если полимер нерастворим в мономере, то продукт получается в виде порошка или пористого тела.

Блочной полимеризацией можно получать полистирол, полиалкилметакрилат, поливинилацетат, полибутадиен и многие другие. Использование этого метода в технике ограничено, поскольку он обладает рядом недостатков. Полимеры, полученные таким способом, отличаются большой полидисперсностью, что связано повышением вязкости реакционной массы и затруднением отвода теплоты реакции полимеризации. В результате этого в реакционной массе возникают местные перегревы, что снижает среднюю степень полимеризации при широких распределениях по молекулярным массам. Часто при этом происходят передачи цепи через молекулу полимера, и макромолекула приобретает разветвленную структуру. Местные перегревы обуславливают различное давление паров мономера в различных местах реакционной массы и это создает в блоке полимера внутреннее напряжение.

При блочной полимеризации наблюдается значительная усадка полимеризующейся массы, что уменьшает точность отливки. Это связано с различной плотностью полимера и исходного мономера. Эти недостатки можно уменьшить или сократить путем проведения процесса полимеризации при низких температурах и небольшой скоростью.

При получении полимера, нерастворимого в мономере полимеризация в блоке проводится как непрерывный процесс с удалением полимера из реакционной среды. Таким способом получают поливинилхлорид, полиакрилонитрил.

**Полимеризация в блоке или массе.** Блочную полимеризацию проводят в массе жидкого мономера при определенной температуре и давлении. Если полимер растворяется в мономере, то постепенно по мере протекания процесса вязкость раствора увеличивается и превращается в сплошной

монолитный блок полимера. Готовый полимер может иметь форму сосуда в виде блока, стержня, трубки и т. д. Таким путем получают прозрачное органическое стекло. Если полимер нерастворим в мономере, то продукт получается в виде порошка или пористого тела.

Блочной полимеризацией можно получать полистирол, полиалкилметакрилат, поливинилацетат, полибутадиен и многие другие. Использование этого метода в технике ограничено, поскольку он обладает рядом недостатков. Полимеры, полученные таким способом, отличаются большой полидисперсностью, что связано повышением вязкости реакционной массы и затруднением отвода теплоты реакции полимеризации. В результате этого в реакционной массе возникают местные перегревы, что снижает среднюю степень полимеризации при широких распределениях по молекулярным массам. Часто при этом происходят передачи цепи через молекулу полимера, и макромолекула приобретает разветвленную структуру. Местные перегревы обуславливают различное давление паров мономера в различных местах реакционной массы и это создает в блоке полимера внутреннее напряжение.

При блочной полимеризации наблюдается значительная усадка полимеризующейся массы, что уменьшает точность отливки. Это связано с различной плотностью полимера и исходного мономера. Эти недостатки можно уменьшить или сократить путем проведения процесса полимеризации при низких температурах и небольшой скоростью.

При получении полимера, нерастворимого в мономере полимеризация в блоке проводится как непрерывный процесс с удалением полимера из реакционной среды. Таким способом получают поливинилхлорид, полиакрилонитрил.

**Полимеризация в растворе.** Процесс проводится в основном в органических растворителях в присутствии инициаторов, катализаторов, регуляторов двумя путями:

а) В растворителе растворяется мономер и образующий полимер. Такой раствор можно использовать непосредственно в виде лака, клеев и различного рода пропиток. Такой способ часто называют «лаковым» б) Мономер растворяется в применяемом растворителе, а полимер нерастворим в нем. По мере образования полимера выпадает в осадок, который отделяют из реакционной среды. Полимеризация в растворе имеет ряд преимуществ по сравнению с блочной полимеризацией: проведение перемешивания раствора улучшает теплообмен и получаемый полимер более однороден по молекулярной массе, хотя имеет не очень большую величину. Небольшая молекулярная масса полимера связана с протеканием реакций передачи цепи через молекулы растворителя особенно активно, если последние содержат подвижные атомы или атомные группировки. Такие растворители играют роль регулятора (телогена), полимеризацию называют теломеризацией.

Если полимер нерастворим в растворителе, и процесс передачи цепи не имеет существенного значения, то можно получить высокомолекулярные соединения со сравнительно большой молекулярной массой. Так, при ионной

полимеризации метилметакрилата в 50%-м растворе метанола в воде можно получить полимер со степенью полимеризации порядка 2000.

*Полимеризация в растворе.* Процесс поводится в основном в органических растворителях в присутствии инициаторов, катализаторов, регуляторов двумя путями:

а) В растворителе растворяется мономер и образующий полимер. Такой раствор можно использовать непосредственно в виде лака, клеев и различного рода пропиток. Такой способ часто называют «лаковым»

б) Мономер растворяется в применяемом растворителе, а полимер нерастворим в нем. По мере образования полимера выпадает в осадок, который отделяют из реакционной среды.

Полимеризация в растворе имеет ряд преимуществ по сравнению с блочной полимеризацией: проведение перемешивания раствора улучшает теплообмен и получаемый полимер более однороден по молекулярной массе, хотя имеет не очень большую величину. Небольшая молекулярная масса полимера связана с протеканием реакций передачи цепи через молекулы растворителя особенно активно, если последние содержат подвижные атомы или атомные группировки. Такие растворители играют роль регулятора (телогена), полимеризацию называют теломеризацией. Если полимер нерастворим в растворителе, и процесс передачи цепи не имеет существенного значения, то можно получить высокомолекулярные соединения со сравнительно большой молекулярной массой. Так, при ионной полимеризации метилметакрилата в 50%-м растворе метанола в воде можно получить полимер со степенью полимеризации порядка 2000.

*Эмульсионная полимеризация* проводится в жидкости, не растворяющей ни мономер и ни образующий полимер. Мономер диспергируется в жидкости, чаще в воде, и подвергается полимеризации в виде эмульсии. Полученный продукт представляет собой раствор, схожий на латекс натурального каучука, часто эмульсионную полимеризацию называют «латексной». Эмульсии термодинамически неустойчивы, для повышения ее устойчивости добавляют эмульгаторы, которые представляют поверхностно-активные вещества, адсорбирующие на поверхности раздела двух фаз (мономер-растворитель). В качестве эмульгаторов применяется вещества, содержащие полярную группу и достаточно большой углеводородный остаток. Таковыми являются соли высших карбоновых кислот (мыла), алкилсульфокилот и др. Реакция полимеризации происходит в мицеллах мыла, содержащих растворенный в них мономер. В конце полимеризации реакционная среда представляет собой синтетический латекс. При нагревании и добавлении электролитов (кислоты, соли) к латексу происходит коагуляция с выпадением полимера в виде порошка. Латексные полимеры удобны для приготовления резиновых смесей, с которыми легко смешиваются наполнители, другие ингредиенты. Они широко применяются для формования волокна, пропитки, в производстве водных красок (с добавлением красителей), в качестве клеев и др.

*Суспензионная полимеризация* проводится также как эмульсионная, но только вместо эмульгаторов используют гидрофильные полимеры, как

крахмал, желатин, поливиниловый спирт, полиакриловая кислота, а также стабилизаторы в виде тонкодисперсной глины, окиси алюминия, талька и др. Стабилизаторы адсорбируются на поверхности капель, образующихся при перемешивании дисперсии мономера и воды, и препятствуют их слиянию. Капли достаточно большие (в диаметре 0,1-5 мм), полимеризация происходит внутри них, образуя шарообразные частицы в виде гранул, бисер, которые легко оседают при прекращении перемешивания. Суспензионная (или бисерная, гранульная, жемчужная) полимеризация, по существу является разновидностью блочной полимеризации, гранулы представляют «микроблоки». При эмульсионной и суспензионной полимеризации за счет протекания процесса в мицеллах, микроблоках, интенсивность перемешивания исключает перегревы, что облегчает отвод тепла, обеспечивает получать полимеры с высоким молекулярным весом, с малой полидисперсностью, а также высокомолекулярные соединения со стереорегулярной структурой.

*Поликонденсация.* Реакция получения высокомолекулярных соединений путем полконденсации идет за счет взаимодействия между собой мономеров, имеющих би-, более функциональных групп. Поликонденсация характерна для веществ, содержащих в своем составе не менее двух функциональных групп: группы ОН, подвижные водороды, NH<sub>2</sub>, COOH, галогены и другие. Функциональность мономеров оказывает влияние на строение и свойства получаемых полимеров.

*Поликонденсация* - равновесный обратимый процесс. Процесс полконденсации ускоряется в присутствии катализаторов: минеральные кислоты, кислые соли, окислы металлов, щелочные, галогениды металлов, щелочи.

Поскольку поликонденсация является обратимым процессом, то при некоторых условиях устанавливается равновесие, при котором образуется полимер с определенным молекулярным весом. Молекулярная масса (20-50 тыс.) полимера полученного поликонденсацией, как правило, имеет меньшую величину, чем продукты полимеризации. Для получения полимера с более высоким молекулярным весом необходимо соблюдать строго эквивалентные соотношения исходных мономеров и удалять низкомолекулярные побочные продукты из реакционной среды, сдвигая равновесие в сторону образования высокомолекулярного продукта. Избыточное количество одного из исходных мономеров всегда приводит к образованию низкомолекулярных продуктов.

Повышение температуры и концентрации мономеров оказывает благоприятное действие реакции полконденсации, а также способствует обратной реакции - деструкции. Реакция деструкции обусловлена взаимодействием полимерных молекул с низкомолекулярными продуктами поликонденсации, мономерами, еще не вступившими в реакцию или находящимися в избытке.

Повышение температуры ускоряет ряд нежелательных побочных реакций: декарбоксилирование, окисление аминогрупп, отщепление аммиака, воды и т.д., что ведет к исчезновению концевых функциональных групп и к

прекращению роста полимерной цепи, а также приводит к деструкции высокомолекулярных соединений. Эти процессы способствуют к уменьшению молекулярного веса полимера.

*Способы проведения поликонденсации.* Реакцию полимеризации практически проводят в расплаве, растворе, эмульсии, суспензии, в твердой и газовой фазах и на границе раздела фаз в присутствии катализатора и без него. Наиболее распространенными методами является *поликонденсация в расплаве*. Мономеры, катализаторы загружают в реактор и нагревают смесь до температуры, превышающей температуру плавления полимеров на 10-20 С. Для предотвращения протекания побочных реакций (окисление, деструкция, декарбоксилирование и др.) процесс проводят в инертной среде и заканчивают обычно в вакууме (для более полного удаления выделяющихся побочных веществ). Например, полиамид 6-6 (наилон) получают в автоклаве из нержавеющей стали в отсутствии воздуха при температуре 200°С.

Другим распространенным способом получения полимера является *поликонденсация в растворе*. При поликонденсации в растворе достигается полное удаление побочных продуктов реакции, улучшает гомогенизацию реакционной массы, увеличивает скорость реакции, обеспечивает более простой отвод теплоты, выделяемой в процессе конденсации. В настоящее время поликонденсацией в растворе получают полиуретаны, поликарбонаты, некоторые полиэферы и полиамиды. *Эмульсионная поликонденсация* является одним из гетерофазных способов получения высокомолекулярных соединений. В качестве дисперсной среды используют воду.

## **Тема 2.4 Перерабатываемость полимерных материалов**

Все пластмассы принято подразделять на реактопласты и термопласты.

Термопласты (термопластичные полимеры) – это полимеры, которые размягчаются при нагревании и затвердевают при охлаждении. При комнатных температурах термопластичные полимерные материалы находятся в твердом (стеклообразном или кристаллическом) состоянии. При повышении температуры они переходят сначала в высокоэластическое состояние, затем (при дальнейшем нагревании) – в вязкотекучее состояние, что обеспечивает возможность формования термопластов различными методами. Переходы термопластов из твердого в высокоэластичное и вязкотекучее состояния обратимы и могут повторяться многократно, что делает возможной вторичную переработку термопластичных полимеров.

Термопласты – это полимеры, у которых при нагревании не образуется поперечных химических связей и которые при некоторой, характерной для каждого полимера, температуре, могут многократно (повторно) размягчаться и переходить из твердого в пластическое состояние.

Термопласты выпускают в марочном ассортименте двух типов. Первый или *базовый*, включает марки, различающиеся по вязкостным (или

молекулярным) параметрам. Их улучшают для переработки смазками, стабилизаторами и другими добавками. На основе базового марочного ассортимента создают марочный ассортимент по преобладающим эксплуатационным свойствам.

Базовые марки полимера предназначены для переработки разными методами (марки литьевые, экструзионные, для прессования и др.). Каждым методом получают широкую номенклатуру изделий, различающихся размерами. Например, литьем под давлением получают тонкостенные изделия с большими отношениями длины к толщине, изделия средней толщины и толстостенные изделия с малыми отношениями длины к толщине. Поэтому марки полимера по методу переработки подразделяются на марки по ассортименту изделий, характерному для соответствующего способа формования.

Марочный ассортимент полимеров по вязкости обеспечивает возможность переработки полимеров разными методами в изделия при оптимальных режимах. Использование нужной марки сокращает время и потери материала на разработку технологии, стабилизирует процесс переработки и свойства изготавливаемых изделий, обеспечивает экономию сырья.

Марочный ассортимент по эксплуатационным свойствам включает марки полимера, улучшенные по отдельным показателям (антифрикционные, износостойкие, свето- и теплостабилизированные, антистатические, специализированные по наполнителям, негорючие, пищевого, медицинского назначения, оптические и др.

Термопластичные полимеры (примеры):

- полиэтилен;
- полипропилен;
- полистирол;
- поливинилхлорид;
- полиэтилентерефталат;
- полиамид.

Реактопласты (термореактивные пластмассы) также как и термопласты (термопластичные пластмассы) относятся к классу полимеров различной химической природы, которые при нагреве способны переходить в вязкотекучее состояние. Если для термопластов процесс нагревания и охлаждения может происходить многократно без изменения их структуры, то реактопласты при однократном нагреве с увеличением времени воздействия повышенных температур в результате протекающих в них химических процессов переходят в нерастворимое твердое состояние с образованием сетчатой структуры макромолекул. Этот процесс необратимый, изделия из реактопластов разрушаются при повторном нагревании при достаточно высокой температуре без предварительного размягчения.

Реактопласты состоят из связующей основы и наполнителя. Связующей основой являются синтетические смолы: фенолформальдегидные, мочевино- и меламино-формальдегидные,



эпоксидные, полиэфирные и другие, а в качестве наполнителя используются ткань, целлюлоза, древесная мука или опилки, кварцевый песок, стекловолокно, сажа, мел и иные материалы.

Свойства реактопластов на этапах получения и переработки в изделия (механизм, условия, скорость отверждения, объемная усадка и выделение летучих компонентов) и эксплуатационные характеристики изделий определяются химической структурой основы полимера, природой и количеством отвердителя. Для регулирования свойств реактопластов широко используются загустители, разбавители и смазки, а для изменения свойств в отвержденном состоянии — эластифицирующие добавки и пластификаторы.

Как правило, реактопласты формируются в изделия методами литьевого или компрессионного прессования и литья под давлением в горячей литьевой форме при температуре 160 – 210 °С. При этом протекает реакция сшивания макромолекул, которую называют отверждением. Этот процесс может протекать от нескольких минут до многих часов. Температура процесса должна поддерживаться с большой точностью на каждом участке технологической линии, т.к. литье реактопластов осложняется возможностью преждевременного отверждения расплава и перегревом смеси. Требуется также точная дозировка количества исходного материала, а заполнение литьевой формы должно происходить за минимально короткое время, т.к. формование реактопластов возможно провести лишь в течение ограниченного времени пребывания исходного материала в вязкотекучем состоянии.

Готовые изделия можно обрабатывать механически, соединять между собой склеиванием, а при низких степенях отверждения — методом химической сварки.

Физико-механические и иные эксплуатационные свойства термопластов и реактопластов различаются в широких пределах и зависят от типа и содержания самого полимера, наполнителей и модифицирующих добавок. В отличие от термопластов реактопласты могут эксплуатироваться при довольно высоких температурах (100 – 130 °С). Реактопласты обладают достаточно высокой химической стойкостью к органическим растворителям, слабым растворам кислот и щелочей и применяются во многих отраслях промышленности.

На сегодняшний день предложены различные принципы классификации методов переработки пластмасс по характеру перерабатываемого материала, по применяемому оборудованию, по физическому состоянию материала в момент формования из него изделия. В настоящей книге принята последняя классификация. Необходимо рассматривать процессы, в которых изделия получают из полимеров, находящихся в момент формования в вязкотекучем состоянии (экструзия, литье под давлением, прессование), в высокоэластическом состоянии (вакуум- и пневмоформование), в твердом состоянии (механическая обработка), специфичные для термореактивных олигомерных композиций методы изготовления крупногабаритных изделий из стеклопластиков, а также сварка и склеивание пластмасс.

Всякий синтетический полимер не имеет практической ценности до тех пор, пока каким-либо методом переработки ему не будет придана какая-либо форма.

В основном имеют дело с тремя типами процессов:

- синтез ВМС или полимеров из соответствующих мономеров
- приготовление пластических масс на основе полимеров
- переработка пластических масс в изделия

Переработка пластических масс - это комплекс процессов, обеспечивающих получение изделия или полуфабрикатов из пластмасс с заданными свойствами на специальном оборудовании.

Область переработки пластмасс охватывает следующие основные направления:

1. выбор оптимального метода переработки и условий его осуществления
2. разработка наиболее пригодной для данного метода рецептуры материала и его приготовления
3. подготовка полученного материала у формованию (гранулирование, таблетирование и т. д.)
4. проектирование изделий из пластмасс и проектирование формующего инструмента (пресс-форм, литьевых форм, ГОЛОВОК ЭКСТРУДЕРОВ, для выдувных и вакуум-формовочных изделий)
5. процесс формования изделий с заданными эксплуатационными характеристиками
6. последующие виды обработки изделий с целью улучшения их свойств (термообработка, радиационное сшивание, декоративная обработка, металлизация и т.п.)

Первыми приёмами переработки были прессование, выдавливание. Существуют и специальные методы обработки: каландрование, вакуумформование.

Для выбора оптимального метода применяется специальная классификация метода, основанная на свойствах материала в исходном состоянии:

1. методы переработки материалов, основу которых составляют *высокомолекулярные соединения*:

а) формование изделий из полимеров, переведённых нагреванием в *вязкотекучее состояние* (литьё под давлением, экструзия, прессование термопластов);

б) формование изделий из полимеров, находящихся в *высокоэластическом состоянии*. Обычно для переработки этим методом используются листы или планки (вакуумформование, формование сжатым воздухом или пневмоформование, вакуумпневмоформование, штампование, каландрование);

в) формование изделий из полимеров, находящихся в *твёрдом или аморфном состоянии* (все методы обработки всеми видами резания);

г) формование изделий из полимеров в области вынужденной высокоэластичности (путём нагрева) (прокатка, волочение);

д) формование изделий и заготовок с использованием растворов и дисперсий полимеров (получение плёнок методом полива, изготовление изделий окунанием формы, центробежное формование пластизолой);

е) переработка порошков спеканием:

1. в динамическом состоянии или центробежное литьё

2. в статическом состоянии (вихревое напыление, вибрационное, вибровихревое, пламенное, напыление в электростатическом поле, плазменное)

ж) переработка политетрафторэтилена путём таблетирования порошков на холоду под давлением с последующим спеканием;

з) ротационное формование порошков;

и) методы сварки и спаивания изделий из пластмасс:

- горячим воздухом

- нагретым инструментом

- с применением присадочного материала

- трением

- в поле токов высокой частоты

- ультразвуком

- инфракрасная сварка

2. методы переработки реактопластов, основу их составляют реакционноспособные олигомерные соединения, которые превращаются в полимеры в процессе формования:

а) компрессионное прессование

б) литьевое или трансферное прессование

в) литьё под давлением реактопластов

г) литьё без давления в форму

д) непрерывное выдавливание или экструзия

3. методы формования *крупногабаритных армированных изделий* (контактное формование, напыление и т.д.)

4. методы изготовления изделий *непосредственно из мономеров или материалов на их основе*, метод полимеризации в форме (литьё без давления)

5. особую группу составляют методы вспенивания материалов. Это композиции заливочного типа, беспрессовый метод изготовления, масштабное формование или прессовый метод. При формовании пеноматериалов используются методы экструзии, в некоторых случаях комбинированное формование, представляющее собой сочетание нескольких методов в едином потоке.

В промышленности чаще всего используются методы переработки полимеров или олигомеров. В настоящее время используется экструзия, литьё под давлением, механо пневмоформование, прессование.

*Методы литья под давлением.* Позволяет изготавливать изделия из термопластов массой от 1 г до 50 кг. Они отличаются высокой степенью автоматизации, машины управляются ЭВМ. Процессы отличаются высокой

автоматизацией. Позволяют получать многоцветные и пористые с переменной плотностью по сечению, многослойные изделия. Недостатками этого метода является высокая стоимость формирующего инструмента; невысокая производительность при изготовлении армированных изделий, изделий сложной конфигурации. Литые реактопласты применяются реже. Пластикация обеспечивает большее отверждение.

Экструзия. Позволяет получать плёнки, профильные изделия разнообразных видов, листы, трубы, шланги, сетки, объёмные выдувные изделия. Вес 1 м погонного составляет от нескольких граммов до 100 кг. Получают вспененные изделия, многослойные изделия. Производительность 1-1,5 т/ч. Процесс автоматизирован. Недостаток: сложность управления производством.

Прессование. Появились автоматизированные роторные линии, ротационные пресс-автоматы, непрерывные прессовые линии, что повышает производительность. Недостаток: низкая производительность, сложно автоматизировать процесс.

Механоинвеноформование. Позволяет изготавливать изделия из листовых и плёночных заготовок. Изделия мелко- и крупногабаритные. Достоинство: невысокая стоимость формирующего инструмента, лёгкость автоматизации, производство можно организовать как непрерывный процесс. Недостатки: большое количество отходов, точность изделий низкая.

## **Тема 2.5 Модификация полимерных материалов**

Основной задачей высокомолекулярной химии является создание полимерных материалов с широчайшим спектром химических и физико-механических свойств. Среди методов изменения свойств основных (базовых) полимеров важнейшим является *модификация полимеров*. Под модификацией полимеров следует понимать целенаправленное изменение их свойств путем проведения химических реакций по функциональным группам, имеющимся в составе полимера, или изменением его надмолекулярной структуры. Такое определение ограничивает модификацию полимеров процессами изменения строения макромолекул и их фазового состояния в полимерном блоке. Вторая составляющая определения крайне важна постольку, поскольку физическая неоднородность высокомолекулярных соединений влияет на их свойства. Из данного определения логически вытекает подразделение модификации полимеров на *химическую* и *структурную (физическую)*.

## Классификация способов модификации полимеров

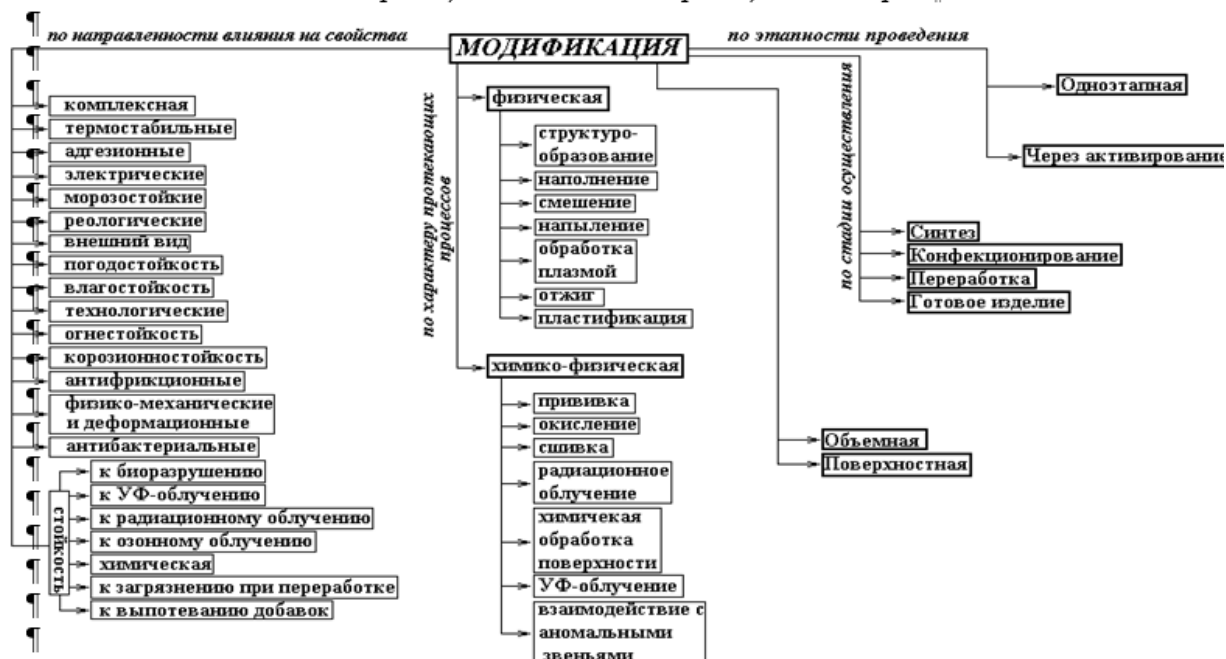


Рис. 22. Классификация способов модификации полимеров

Химическая модификация полимеров заключается в направленном изменении свойств полимера путем проведения взаимодействий макромолекул полимера с низко- или высокомолекулярными веществами-модификаторами. Как правило, имеется в виду модификация уже синтезированных макромолекул. Причем здесь выделяют три приема модификации:

1. Взаимодействие функциональных групп полимера с низкомолекулярными веществами, не являющимися в данных условиях мономерами. Чаще всего таким взаимодействием являются реакции, протекающие без изменения длины макромолекулы, называемые полимераналогичными превращениями.

К этому методу модификации относятся такие классические производства, как получение поливинилового спирта из поливинилацетата и поливинилацетатей из поливинилового спирта. То есть можно сказать, что поливиниловый спирт является продуктом химической модификации поливинилацетата.

К этому же приему модификации относятся процессы образования разветвленных и сетчатых структур путем взаимодействия с низкомолекулярными веществами. Самый типичный пример: вулканизация каучука реакцией с серой, когда происходит взаимодействие макромолекул каучука с низкомолекулярной серой и образуется сшитый сетчатый полимер. Интересно, что сюда следует отнести процессы сшивки, протекающие вовсе без помощи каких-либо низкомолекулярных агентов, а под действием физических факторов: УФ-излучения или радиации. Это характерно для полимеров, содержащих кратные  $C=C$  связи, которые под действием

указанных факторов ведут себя так же, как двойные связи мономеров. При этом по существу происходит полимеризация макромономеров, приводящая к образованию сетчатых структур. Но поскольку при этом меняется химическое строение макромолекул, то такой метод изменения свойств полимера относится к химической модификации.

Описанный прием получения сшитых структур очень похож на хорошо известную методику, когда в реакционную массу вводится полифункциональный мономер, участвующий в образовании нескольких материальных цепей, что также сопровождается образованием сетчатой структуры, но тогда — это модификация полимера в момент его синтеза, о которой будет сказано чуть ниже. Следуя данной классификации, в данную группу методов модификации следует отнести процессы сшивки макромолекул низкомолекулярными веществами, например, отверждение эпоксидных олигомеров. Но если сшивка происходит за счет веществ, участвующих в полимеризации, то такой прием относится к следующей группе химической модификации.

Взаимодействие функциональных групп полимера с низкомолекулярными веществами-мономерами, образующими новые цепи, которые приводят к получению разветвленных или сетчатых структур. Типичным примером является сшивка непредельных полиэфиров. Взаимодействие макромолекул полимера с полимером другого строения. Принципиально этот прием не отличается от первого, только модификатором является высокомолекулярное вещество. Распространенный пример такой модификации — прививка на полимер другого полимера. Это удачное решение, когда надо совместить свойства разных полимеров в одном материале.

В отдельную группу химической модификации полимеров выделяют модификацию в процессе синтеза полимера. Суть такой модификации заключается во введении на стадии синтеза в мономерную смесь небольшого количества мономера-модификатора, который может:

- придавать новые свойства, отсутствующие или слабо развитые у модифицируемого полимера, не затрагивая существенного базового комплекса ценных свойств полимера. Например, введение в полиолефины мономеров, содержащих полярные группы, придает сугубо гидрофобным полиолефинам некоторую гидрофильность, что облегчает окрашивание материалов, снижает электризуемость, придает устойчивость к запотеванию (капельной конденсации) и т. п.

- придавать химически инертному полимеру способность взаимодействовать по функциональным группам звеньев мономера-модификатора. Так, в медицинский полимер могут быть введены звенья, содержащие функциональные группы, способные к образованию ионной или ковалентной связи с молекулами низкомолекулярного физиологически активного вещества. Тогда удастся на химически инертной полимерной матрице закрепить лекарственное вещество, что приводит к пролонгированию его действия и повышению терапевтического эффекта.

Важным свойством любого полимера является его устойчивость к старению (описанию этого процесса посвящена следующая глава). Модификацией полимера на стадии синтеза мономером, содержащим функциональные группы, разрушающие гидроперекиси ROOH, являющиеся разветвляющим агентом и главной причиной быстрой термоокислительной деструкции полимера при его эксплуатации, удастся резко повысить устойчивость полимера к этому нежелательному явлению.

Трудно провести грань между *химической модификацией* полимеров на стадии синтеза и *сополимеризацией*. Эти понятия можно использовать как синонимичные. Использование в этом понимании термина «модификация» придает лишь небольшой оттенок, касающийся количества вводимого мономера-модификатора: при модификации подразумевается использование модификатора в пределах нескольких процентов. Если мономеры используются в сравнимых количествах, то такой процесс не принято называть модификацией, а говорят об их *сополимеризации*.

Структурная (физическая) модификация полимеров – это направленное изменение физико-механических свойств полимеров путем модификации их надмолекулярной структуры под воздействием физических факторов. При физической модификации полимеров химическое строение макромолекул не изменяется. Строго говоря, неверно считать, что структурная модификация не влияет на химические свойства полимеров, поскольку химическая реакционная способность полимеров управляется молекулярной физикой полимерного вещества. Распределение областей и структурных элементов по частотам и амплитудам молекулярных движений приводит к распределению по реакционной способности, константам скоростей и энергиям активации, следовательно, к ступенчатой полихроматической кинетике. Меняя физическую структуру полимера, изменяем кинетику химических реакций в этом полимере.

Пути осуществления структурной модификации можно выделить следующие:

1. Внешнее механическое воздействие на полимер. Этот способ физической модификации полимеров получил распространение при переработке термопластов: Модификация заключается в одно- или двухосном ориентировании полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии, с последующим «замораживанием» образовавшейся новой физической структуры путем резкого уменьшения молекулярной подвижности охлаждением материала. В высокоэластическом состоянии в полимере может реализовываться сегментальная подвижность, позволяющая принудительно создавать высокоориентированную кристаллическую фазу. Подвергаясь механическому воздействию, макромолекулы распрямляются и ориентируются вдоль приложенного усилия. Уже существующие надмолекулярные структуры могут претерпевать перестройку: либо просто ориентироваться в направлении вытяжки, либо разрушаться и вновь складываться из вытянутых макромолекул. При этом содержание кристаллической фазы в кристаллизующихся полимерах всегда

увеличивается, и происходит заметное упрочнение материала в направлении вытяжки. Распространенность такой модификации обусловлена ее высокой технологичностью. Например, при выходе из головки экструдера полимер находится в высокоэластическом физическом состоянии. Если скорость приемного устройства несколько выше, чем скорость движения экструдата, то происходит одноосное ориентирование полимера, приводящее к улучшению его механических свойств в продольном направлении. Двухосное ориентирование реализуется при производстве рукавной пленки с раздувом.

2.Изменение температурно-временного режима структурообразования твердого полимерного тела из расплава.

В расплаве полимера макромолекулы находятся в состоянии максимальной молекулярной подвижности. С понижением температуры молекулярная подвижность уменьшается, пока в стеклообразном состоянии не останется лишь колебательное движение атомов и групп атомов в застывшей полимерной структуре. Но морфология застывшей структуры во многом определяется режимом застывания. С изменением температуры изменяется равновесная конформация макромолекул. Конечный эффект зависит от того, успеют ли макромолекулы принять новое равновесное состояние или будут заморожены в предыдущем, энергетически не выгодном для новых условий состоянии. Например, эффект кристаллизации полиэтилентерефталата (ПЭТФ, ПЭТ) при литье под давлением. Для макромолекул ПЭТФ в стеклообразном физическом состоянии равновесным является существование в виде кристаллической фазы. Но процесс кристаллизации происходит во времени, и чтобы макромолекулам уложиться в пачки, пачкам в фибриллы, фибриллам в ламели и сферолиты нужно определенное время. При кристаллизации улучшаются физико-механические свойства, однако кристаллизация сопровождается потерей прозрачности, что в производстве тары из ПЭТФ является процессом нежелательным. Поэтому при литье под давлением; ПЭТФ используют максимально эффективное и быстрое охлаждение изделия в литьевой форме, чтобы заморозить аморфную структуру расплава. Это тоже структурная модификация. Если для определенных целей требуется полимер, лишенный внутренних напряжений, то используется отжиг или медленное охлаждение. Чем дольше сохранится сегментальная подвижность макромолекул, тем глубже пройдут процессы релаксации и тем ближе к энергетическому минимуму окажутся макромолекулы.

3.Изменение природы растворителя и режима его удаления при изготовлении пленок, покрытий, волокон из растворов полимеров.

Растворитель является пластификатором; поэтому при температурах ниже температуры стеклования растворитель обеспечивает максимальную молекулярную подвижность полимера. По мере испарения происходит примерно то же, что и при охлаждении расплава полимера, поэтому скорость испарения растворителя оказывает непосредственное влияние на физическую структуры образующегося полимерного изделия. Кроме того, режим



испарения может влиять на макроструктуру пленки или покрытия: пористость, качество поверхности.

4. Введение в полимер специальных веществ, влияющих на кинетику и морфологию надмолекулярных образований.

Как известно, кристаллизация начинается на дефектных участках структуры, так называемых центрах кристаллизации. Логичным представляется управлять процессом кристаллизации, вводя в систему искусственные зародышеобразователи. Обычно ими являются высокодисперсные частицы (органические или неорганические), инертные по отношению к полимеру и нерастворимые в его расплаве или растворе. Зародышеобразователи вводятся в небольших количествах (до нескольких процентов) и обеспечивают структурообразование на границе частица-полимер. Применение искусственных зародышеобразователей обеспечивает ускоренное образование надмолекулярной структуры, повышение ее однородности и стабильности. Как правило, сферолитов становится больше, но их размер уменьшается.

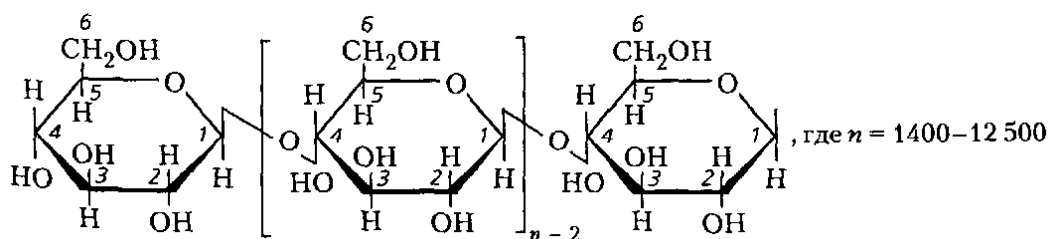
Физико-химическая модификация (комбинированная) может быть выделена как отдельный вид модификации, при котором физическое воздействие на полимер влечет изменение химического строения макромолекул. При этом, как правило, меняется и физическая структура полимера, что проявляется в перестроении надмолекулярных образований.

Интересный пример можно привести для хорошо изученного полимера – полипропилена. Если на образец ПП воздействовать излучением высокой энергии, то начнется процесс его деструкции, при этом в присутствии кислорода окисление локализовано в аморфной фазе. С увеличением глубины деструкции кристаллическая фаза ПП разрушается и аморфизуется. Но на начальных стадиях окисления ПП кристалличность и размеры кристаллов увеличиваются, так как деструктивный распад проходных макромолекул и незакристаллизовавшихся петель в аморфных прослойках освобождает их и облегчает складывание цепей в кристаллиты. Лишь на глубоких стадиях процесса кристаллиты разрушаются и аморфизуются. Это яркий пример сложной цепочки превращений:

Физическое воздействие → химическая реакция → изменение физической структуры

*Модификация полимеров низкомолекулярными веществами (на примере производных целлюлозы)*

Целлюлоза – один из немногих природных полимеров, который нашел широчайшее применение в промышленности. Но область применения целлюлозы была бы весьма ограниченной, если бы не многочисленные ее производные, получаемые химической модификацией. В составе макромолекул целлюлозы содержатся реакционноспособные гидроксильные группы:



Некоторые направления химической модификации целлюлозы низкомолекулярными веществами:

1.Тринитроцеллюлоза (пироксилин) — бездымный порох; характеризуется чрезвычайно высокой скоростью горения (за 1 с сгорает 9 км нити диаметром 1мм), сопровождающегося выделением огромного количества энергии: 3,15 МДж/кг. Если нитрование прошло не по всем ОН-группам, то такой материал называется коллоксилин (основа целлулоида), включающий кроме нитроцеллюлозы еще 20-40 % пластификатора и до 1 % красителя. Раньше из целлулоида изготавливали широкий ассортимент бытовых изделий, в том числе и игрушки. Возрастающий уровень гуманизма в современном обществе привел к переходу промышленности игрушек на куда менее горючие полиолефины и стирольные пластики.

2.Ацетат целлюлозы (техническое название: ацетилцеллюлоза) — менее горючее производное, чем нитрат. Перерабатывается в ацетатные волокна и идет на производство трикотажных изделий: дешевых, практичных, эффектных, но крайне не комфортных. Производство ацетатных волокон - одно из старейших в технологии пластмасс; ему уже 100 лет.

3.Ксантогенат целлюлозы — основа для производства вискозы. Омылением ксантогената получают так называемую гидратцеллюлозу (практически исходную целлюлозу, отличающуюся в основном молекулярно-массовой характеристикой), использующуюся в виде целлофана, например, для оболочки колбасных изделий. Вискоза - раствор ксантогената целлюлозы в водной щелочи; ее продавливают через фильеры и получают тончайшие нити.

Все эти производные целлюлозы — пример искусственных волокон, получаемых из природного сырья. Однако они стремительно вытесняются синтетическими материалами.

4.Метилцеллюлоза — полимер, растворимый даже в холодной воде, но не растворяющийся в горячей. Этот эфир целлюлозы самый устойчивый к термоокислительной деструкции. Используется для клеев и как поверхностно-активное вещество. Метилцеллюлоза используется в изготовлении пленок (в том числе водорастворимой упаковочной пленки для гранулированных удобрений), различных клеев (для кожи, бумаги, обоев, пенопластов и др.), карандашей (как добавка, связывающая и пластифицирующая карандашную массу), в производстве мелованной, жиро- и маслонепроницаемой бумаги. Применяется в качестве эмульгатора и стабилизатора красок, кремов, шампуней. В фармацевтической и пищевой промышленности используется

для капсулирования таблеток и пилюль, как безжировая основа мазей, глазных капель, загуститель фруктовых и овощных соков, стабилизатор мороженого.

## **Тема 2.6 Механические свойства полимерных материалов**

Полимерные материалы при эксплуатации подвергаются действию внешних полей: механических, тепловых, электрических и др. При этом физические свойства представляют собой отклик на это действие и их разделяют на следующие: – механические, – тепловые, – электрические, – магнитные, – акустические и т. п.

Физические свойства полимеров определяются их структурой, физическим и фазовым состоянием в процессе эксплуатации. В этой связи одной из важнейших задач является установление связи между структурой полимера и его физическими свойствами. Такая связь (корреляция) позволит не только определять оптимальные условия их применения, но и проводить направленный синтез новых полимеров с заранее заданными свойствами. Из физических свойств, характеризующих полимеры, механические свойства являются основными. Эти свойства обеспечивают сохранение формы и размеров изделия при действии внешних силовых полей.

Механические свойства определяют степень изменения структуры, размеров, формы изделия при воздействии на него механических сил. В зависимости от величины и продолжительности действия силового поля полимеры подвергаются деформации и разрушению. Поэтому различают и деформационные, и прочностные свойства. При этом деформационные свойства характеризуют способность полимера деформироваться под действием механического напряжения. В свою очередь прочностные свойства характеризуют способность сопротивляться разрушению.

Механические свойства полимерных материалов оценивают множеством показателей, используя при этом большое количество методов их определения и разнообразную аппаратуру. Так, при инженерной оценке полимерных материалов используют следующие характеристики: плотность, прочность, твердость, удельную вязкость, модуль упругости и др. Полученные в результате определения такие характеристики полимерных материалов применяют для различных целей: при разработке новых полимерных материалов; для технического контроля полимерного материала при выпуске серийной продукции.

Разнообразные механические свойства полимеров обеспечивают широкую сферу применения данных материалов. Подбирая подходящий по характеристикам материал, можно обеспечить желаемые свойства готового изделия: прочность, плотность, эластичность, устойчивость к интенсивной эксплуатации и т.п.

Условно механические свойства можно сгруппировать в такие категории:

•*Деформационные свойства.* Показывают, как полимер может переносить действие внешних сил, и как изменяются его геометрические параметры.

•*Прочность и упругость.* Характеризуют фактические показатели прочности материалов. Данные собираются экспериментальным путем, методом проведения стандартных исследований по утвержденной методологии.

•*Механизм разрушения.* Для определения предельно допустимых показателей нагрузки проводятся разрушающие тесты, и определяются соответствующие значения, характеризующие изменения в материале вплоть до разрушения образца.

•*Ударная прочность.* Характеризует устойчивость материала к импульсам, то есть к сообщению механической энергии методом удара.

•*Долговечность.* При длительной монотонной нагрузке у многих полимеров наблюдается явление «усталости», в результате чего отдельно определяются усталостные прочности.

В технических характеристиках марки полимерного материала чаще всего можно встретить такие показатели механических свойств:

•*Прочность (МПа).* Показатель характеризует, какое напряжение в МПа может выдержать стандартный образец до разрушения. К примеру, данный показатель стали составляет 2342 МПа, а полимерное волокно «Кевлар» имеет показатель 3234 МПа.

•*Модуль упругости (продольный и поперечный).* Также измеряется в МПа и показывает, как вещество способно сопротивляться воздействию в определенном направлении до деформации.

•*Относительное удлинение при растяжении.* Показатель характеризует способность полимера увеличивать свою длину при его растяжении. Измеряется в процентах удлинения. Эластичные марки ПНД могут иметь данный показатель 1000% и более.

•*Ударная вязкость по Изоду.* Показывает энергию в кДж/кв.м., которую способен поглотить материал. Для сравнения, полипропилен имеет вязкость до 40 кДж на кв.м., а этиленпропиленовый блок-сополимер уже до 800 кДж.

Следует отметить, что прочность и эластичность находятся на разных чашах весов: по мере увеличения прочности эластичность снижается, и материал может быть крайне твёрдым, но хрупким. Ключевым фактором является молекулярная структура: чем выше степень кристалличности, тем выше характеристики образца. Кроме того, определяющим фактором является структура композиции полимера: в нее могут входить различные присадки, а также изготавливаться сополимеры, за счет чего механические характеристики существенно модифицируются.

Следует отметить, что для каждой задачи существуют собственные требования по механическим параметрам: к примеру, для твердой тары важна ударная вязкость и твердость, в то время как мягкая упаковка должна иметь высокие показатели эластичности и устойчивости к многочисленным сгибаниям-разгибаниям. Наконец, полимерное волокно имеет собственные

требования по механическим характеристикам. Поэтому подбор оптимальной марки полимера производится исходя из поставленной задачи и технологических требований.

Методы определения важнейших механических показателей полимерных материалов:

- Испытания для определения вида зависимости «напряжение (нагрузка) – деформация» или отдельных показателей свойств, определяемых на основе этой зависимости, проводят при растяжении, сжатии, изгибе, сдвиге, кручении и других видах нагружения. На рис. 23 показана схема нагружения образца при его испытании.

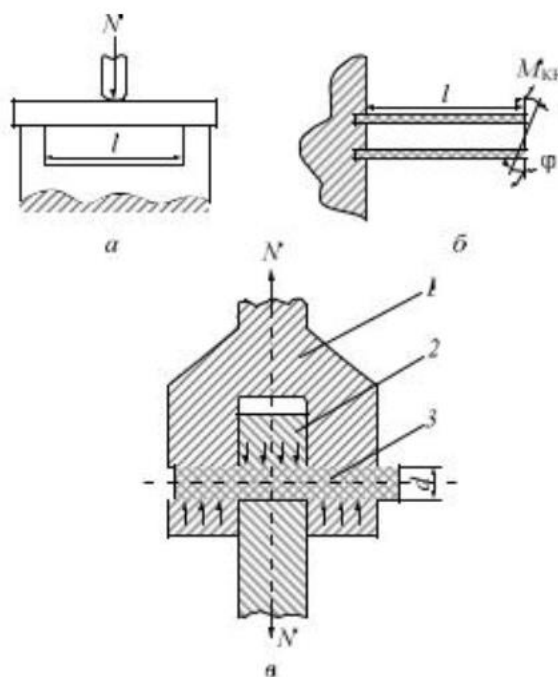


Рис. 23. Схема нагружения образца полимерного материала при его испытании:

а – на изгиб; б – на кручение; в – на срез (стрелкой указано направление нагружения, штриховкой – рабочие органы машины)

Так, если образец из ненаполненного полимерного материала подвергается испытанию на растяжение, то в координатах относительная деформация  $\varepsilon$  – приложенное усилие  $N$  можно получить графическую зависимость, представленную на рис. 24.

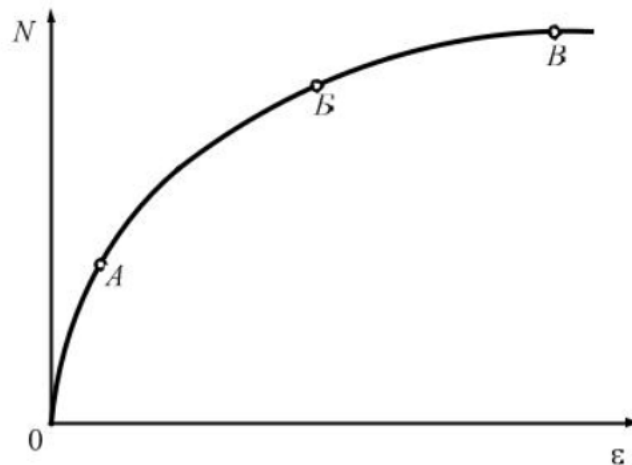


Рис. 24. Зависимость усилие-деформация растяжения образца из полимерного материала (без разрушения)

Как видно, на кривой  $OB$  выделяются ряд участков. Участок  $OA$  прямолинейен, что соответствует упругому поведению полимера. Графическая зависимость на участке  $AB$  приобретает криволинейный характер с увеличением относительной деформации. Это свидетельствует о том, что в образце полимерного материала кроме упругой начинает развиваться и пластическая деформация. На участке кривой  $BB$  преобладает пластическая деформация. Эти данные свидетельствуют о том, что полимерные материалы являются вязко-упругими физическими телами.

Способность полимерных материалов сопротивляться нагрузкам, приложенным с большой скоростью, оценивается их ударной прочностью (ударной вязкостью). На рис. 25 показана схема испытаний образца полимерного материала на ударную вязкость.

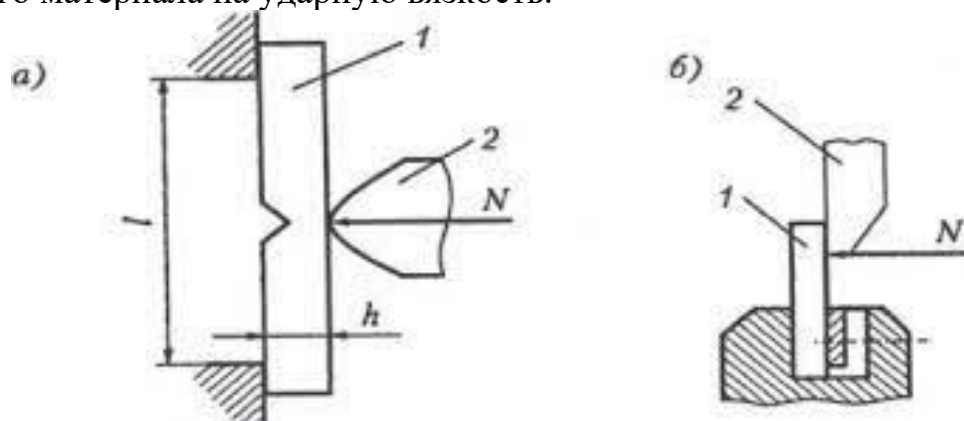


Рис. 25. Схема испытаний полимерного образца по методу Шарпи (а) и по методу Динстат (б): 1 – стандартный брусок; 2 – маятник копра

Твердость – способность полимерного материала сопротивляться вдавливанию в него других тел. Она характеризует механические свойства поверхности материала. По твердости определяют возможные пути эффективного использования полимерного материала.

Известные методы определения твердости отличаются геометрией индентора. По методу Бринелля вдавливают стальной шарик (рис. 26 а), по методу Роквелла – алмазный или металлический конус (рис. 26 б), по методу Виккерса – алмазную пирамидку (Рис. 26 в). Замеряют либо глубину вдавливания индентора ( $h$ ), либо размеры получаемого отпечатка ( $l$ ,  $d$ ).

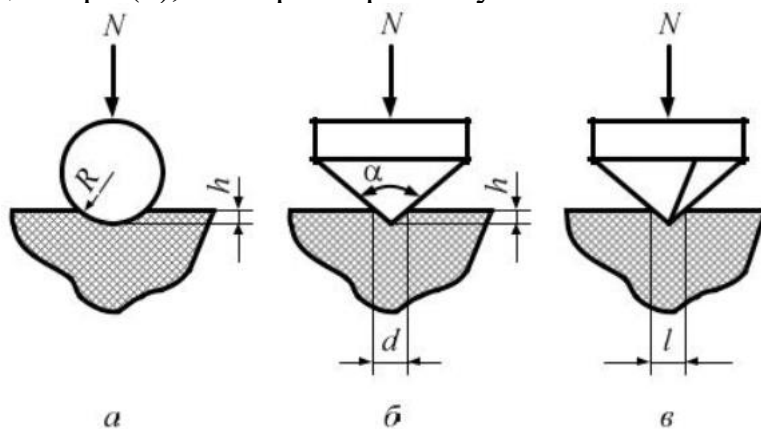


Рис. 26. Схемы инденторов твердомеров:  
а – Бринелля; б – Роквелла; в – Виккерса

При стандартных измерениях нагрузка на шарик устанавливается из условия вдавливания его на глубину не менее 0,15 мм и не более 0,35 мм. Продолжительность приложения усилия – 2 мин, точность отсчета глубины вдавливания – не ниже 0,01 мм. Интервал глубины вдавливания определяется геометрическим фактором. Дело в том, что в этом случае давление под индентором практически сохраняется постоянным при различных нагрузках. Кстати, это же условие определяет и величину угла при вершине инденторов, используемых в методах Роквелла и Виккерса.

Изучение микротвердости при различных температурах позволяет получить информацию о поведении полимерного материала в эксплуатационных условиях. На рис. показано влияние температуры испытания на твердость образца полимеров.

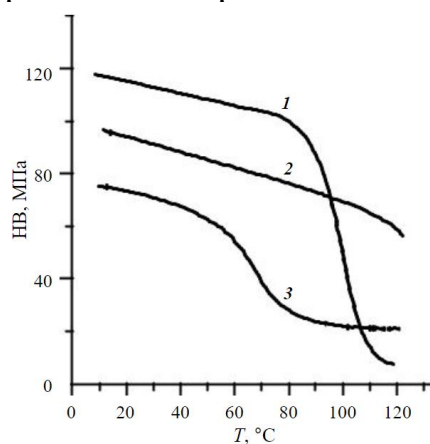


Рис. 27. Зависимость твердости (НВ) от температуры ( $T$ )  
для ряда полимеров:

1 – эпоксидно-новолачный блоксополимер; 2 – поликарбонат; 3 – полиуретан

Для механических свойств полимерных материалов характерны:

- способность развивать под действием внешних механических сил большие обратимые деформации;

- механические свойства полимерных материалов зависят от условий его получения, способа переработки и предварительной обработки. Это связано с существованием в полимерных материалах разнообразных форм надмолекулярных структур, времена перестройки которых может быть настолько велики, что полимер при одних и тех же условиях может устойчиво существовать в состояниях с различной морфологией;

- способность претерпевать под воздействием механических сил химические превращения.

Следует иметь в виду, что механические свойства полимерных материалов существенно зависят от вводимых в них : добавок наполнителей, пластификаторов, стабилизаторов и других ингредиентов.

## **Тема 2.7 Технологические свойства полимерных материалов**

Технологические свойства полимеров в значительной степени определяются структурой макромолекул. От стереорегулярности молекулы зависит ее конформация (построение, расположение) как в твердом полимере, так и до определенной степени в расплаве или растворе. Они содержат участки различной микротаكتичности, что определяется условиями полимеризации. *Технологические свойства полимеров* – это совокупность их характеристик, определяющая выбор процессов переработки. Набор показателей, входящих в эту совокупность, зависит от конкретно решаемых научных или инженерно-технических задач.

Многие свойства полимеров одновременно имеют как практическую, так и научную ценность. Примером могут служить некоторые реологические характеристики, такие, как наибольшая ньютоновская вязкость, высокоэластичность расплавов и другие, непосредственно связанные с молекулярно-массовыми параметрами полимеров. Температуры фазовых и релаксационных переходов, способность полимера к кристаллизации, теплофизические показатели (включая термостойкость) также определяются природой полимерного материала и имеют важнейшее значение для технологических процессов переработки.

Теплофизические свойства материалов и изделий характеризуют отношение к действию на них тепловой энергии. Они включают в себя способность проводить (теплопроводность, температуропроводность), поглощать тепло (теплоемкость), сохранять или изменять свойства при изменении температур (тепло-, термо-, и морозостойкость, огнестойкость).

Теплоемкость – способность материала поглощать при нагревании теплоту. Показателем теплоемкости служит удельная теплоемкость, равная количеству теплоты, необходимой для нагревания единицы массы материала на 1 К.



Теплоемкость кристаллических полимеров (ПЭНП, ПЭВП, ПП, ПА, полиэфиров и др.) в области температуры плавления скачкообразно возрастает, теплоемкость аморфных полимеров (ПВХ, НПС, ПК и др.) также претерпевает скачок в области температур стеклования, но в значительно меньшей степени.

Теплоемкость в [Дж/(моль·К)] некоторых полимеров приведена ниже.

Полимер	$C_p$
Полиэтилен	49,6
Полипропилен	90,7
Полистирол	128,2
Полиметилметакрилат	138,0
Полиэтилентерефталат	218,4
Полипропилен атактический	68,3

Другой характеристикой полимеров является их теплопроводность. *Теплопроводностью* называют процесс переноса тепла от более нагретых частей тела к менее нагретым, приводящий к выравниванию температуры. При этом в полимере возникает градиент температур, который приводит к появлению теплового потока. Этот тепловой поток существует до тех пор, пока вследствие переноса энергии градиент температур не окажется равным нулю.

Оценку теплопроводности производят по коэффициенту теплопроводности  $\lambda$ , равному количеству тепла  $Q$ , протекающего в единицу времени через единицу площади ( $S$ ) поверхности, перпендикулярной к направлению потока тепла при перепаде температур на 1 °К на единицу длины в этом направлении, т. е.

$$dQ = \lambda \times \frac{dT}{dx} \times dS \times d\tau,$$

где  $Q$  – количество тепла, переносимое за время  $d\tau$  через площадку  $dS$  в направлении нормали ( $x$ ) к этой площадке в сторону убывания температуры  $T$ ,  $dT/dx$  – градиент температуры. Размерность величины  $\lambda = \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ .

Увеличение разветвленности макромолекулярных цепей, наличие длинных боковых заместителей создает дополнительное сопротивление передачи энергии и приводит к снижению теплопроводности. Значения для теплопроводности ряда полимеров приведены ниже.

ПЭНП = 0,38 Вт/(м×К), ПЭВП = 0,47 Вт/(м×К), ПП = 0,23 Вт/(м×К), поли-1,4-изопрен: линейный = 0,13 Вт/(м×К), сшитый = 0,167 Вт/(м×К).

Температуропроводность полимера характеризует скорость изменения температуры в нем под действием теплового потока в нестационарных условиях. Эту характеристику нужно знать для оценки времени охлаждения изделия из полимера, получаемого из расплава полимера, а также для оценки поведения полимерного изделия в условиях нестационарных тепловых полей.

Температуропроводность ( $a$ ) определяют по формуле:

$$a = \frac{\lambda}{C_p \times \rho} - \frac{\lambda}{C_v}, [\text{м}^2/\text{с}],$$

где  $C_p$  и  $C_v$  – соответственно удельная (Дж/кг·К) и объемная (Дж/м<sup>3</sup> ×К) теплоемкости,  $\rho$  – плотность полимера, кг/м<sup>3</sup>.

На величину температуропроводности полимеров оказывают влияние нижеследующие свойства: – молекулярная масса полимера; – конфигурация и химическое строение звена полимера; – наличие низкомолекулярных наполнителей.

*Влияние природы химического строения полимеров на величину температуропроводности*

Полимеры	$a \times 10^7 \text{ м}^2/\text{с}$
Полиэтилен низкой плотности	1,3 ÷ 1,5
Полиэтилен высокой плотности	1,9
Полипропилен	1,3
Полистирол	0,94
Поливинилхлорид	0,118
Аминопласты	0,95

Теплостойкость полимера характеризуется способностью его не размягчаться при повышении температуры. Количественной характеристикой теплостойкости полимера служит температура, при которой в условиях действия постоянной нагрузки деформация образца не превышает некоторую величину. Эта характеристика является в некотором роде условной, но она помогает правильно выбрать полимерный материал для конкретных условий.

Это связано с тем, что любое, даже незначительное повышение температуры приводит к снижению модуля упругости полимерного материала.

В настоящее время известны следующие методы определения теплостойкости полимеров, а именно, метод Мартенса и метод Вика. Так, при определении теплостойкости полимера по Мартенсу, консольно закрепляют образец и подвергают его изгибающему моменту и фиксируют при этом температуру, при которой достигается определенная деформация. На рис. 28 схематично представлена установка измерения теплостойкости полимеров по методу Мартенса.

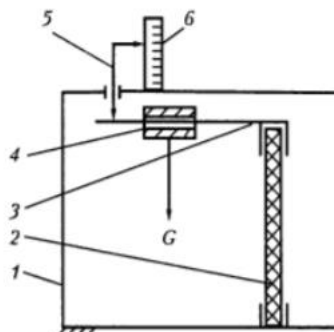


Рис. 28. Схема измерения теплостойкости по Мартенсу: 1 – термостат; 2 – образец полимера; 3 – нагружаемое устройство; 4 – груз; 5, 6 – измерительное устройство

В табл. 10 приведены значения теплостойкости полимеров по Мартенсу.

*Значения теплостойкости некоторых полимеров*

Полимеры	Теплостойкость, °С
Полиметилметакрилат	60 ÷ 80
Полистирол	80
Поликапроамид	50 ÷ 55

Таким образом, метод Мартенса позволяет проводить оценку теплостойкости полимеров в условиях эксплуатации изделий из них.

*Реологические свойства полимеров.*

Как известно, реологические свойства определяют поведение полимеров при их деформировании в твердом или жидком агрегатном состоянии. Они во многих случаях имеют первостепенное значение при выборе метода переработки полимеров, расчета технологических и конструктивных параметров машин, а также оптимизацию и интенсификацию различных процессов формования изделий. К реологическим свойствам относят следующие характеристики полимеров:

- вязкостные,
- высокоэластические,
- релаксационные.

Так, вязкостные свойства определяют механизмы и процессы вязкого течения, т. е. развития необратимых (пластических) деформаций и саму возможность придания полимеру требуемой формы. Высокоэластические свойства характеризуют способность полимера развивать и накапливать при течении обратимые (высокоэластические деформации). Релаксационные свойства определяют процессы релаксации касательных и нормальных напряжений, высокоэластические деформации, ориентации макромолекул и т. п. Как правило, эти реологические свойства проявляются комплексно, при различных типах деформирования, имеющих место в процессах переработки, а также при растяжении полимеров в твердом и жидком состоянии. О вязкостных свойствах промышленных полимеров судят по показателю текучести расплава (ПТР).

Высокоэластичность является специфическим свойством полимерных расплавов. Появление высокоэластической деформации обусловлено следующими обстоятельствами. Так, при течении расплава полимера отдельные сегменты макромолекул оказываются расположенными квазиперпендикулярными или под углом к вектору скорости деформации. При этом фрагменты таких макромолекул благодаря градиенту скорости сдвига перемещаются с разными скоростями, вследствие чего изменяются конформации макромолекул и появляется высокоэластическая деформация (ВЭД). Интенсивность проявления ВЭД зависит от молекулярной массы, ММР, молекулярной структуры полимера (линейная, разветвленная) и молекулярного взаимодействия. Развиваясь во времени, ВЭД является причиной таких наблюдаемых явлений, как разбухание струи расплава

полимера, выходящего из формующего канала перерабатывающей машины, искажение струи экструдата и т. д.

*Релаксация расплава полимеров.* Релаксация – это процесс структурной перестройки макромолекул при переходе от одного равновесного состояния в другое под действием внешних условий. В этом смысле ВЭД, развиваемая в расплаве полимера при течении, связана с перестройкой структуры образца полимера в ходе процесса, который является релаксационным. Любой релаксационный процесс характеризуется временем релаксации  $\tau$ , необходимым для перестройки сегментов, звеньев цепи, макромолекул и т.п. Каждому из них соответствует свое время релаксации и поэтому для полимера в целом характерен спектр времен релаксации. Тем не менее обычно пользуются усредненным временем релаксации, принимаемое за то время, в течении которого какое-либо свойство полимера уменьшилось в определенное число раз. Время релаксации  $\tau$  зависит и от коэффициента конформации разветвления.

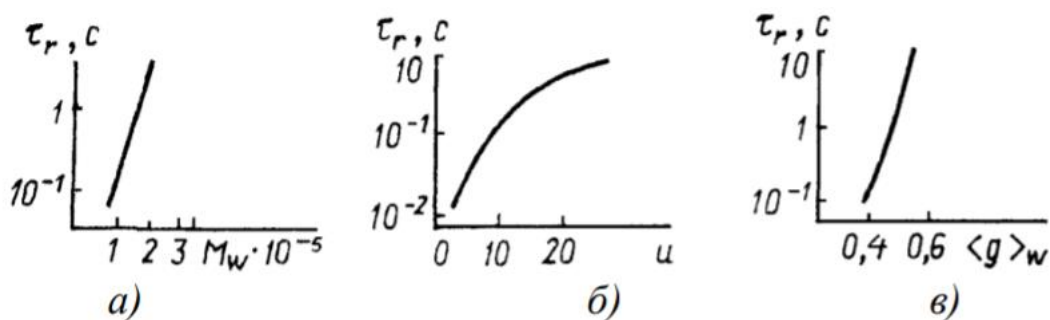


Рис. 29. Зависимость времени релаксации от молекулярной массы (а), от полидисперности (б) и разветвлений макромолекул (в)

Приведенные рисунки свидетельствуют о том, что реологические, в данном случае релаксационные, свойства полимеров зависят от фундаментальных характеристик. Так, время релаксации зависит от молекулярной массы полимера, чем она выше, тем больше время релаксации. Существенная большая молекулярная масса полимера приводит к увеличению  $\tau$ , т. к. на перемешивание сегментов и других элементов цепи полимеров требуется больше времени, чем для полимеров с низкой молекулярной массой, и, следовательно, скорость развития ВЭД будет меньше.

Таким образом, реологические свойства полимеров зависят от его фундаментальных характеристик. Например, хорошо известно, что вязкостные свойства полимеров определяются их химическим строением, молекулярной массой и ММР, в то время как высокоэластические свойства в большой степени определяются ММР и разветвленностью макромолекул. Показано, что характерное время релаксации линейного полимера зависит от

молекулярной массы в той же степени, что и наибольшая ньютоновская вязкость.

**Химическая стойкость** – это свойство материала, характеризующее его стойкость (сопротивляемость) к агрессивным средам, то есть приобретать разные изменения при одинаковых внешних воздействиях со стороны агрессивных сред. Воздействие агрессивной среды на полимер может сопровождаться его набуханием, диффузией среды в полимер и химическим взаимодействием, приводящим к деструкции пластика. На определение стойкости полимерного материала к агрессивным средам существуют государственные стандарты, характеризующие сопротивляемость в баллах. Чем значимее балл, тем выше сопротивляемость материала воздействию агрессивной среды. Большинство пластмасс отличаются высокой химической стойкостью и превосходят в этом отношении традиционные природные материалы – металлы, дерево и др. Химическая стойкость обусловлена особенностями строения полимеров, наличием или отсутствием функциональных групп, способных претерпевать превращения в среде различных реагентов, наличием и частотой поперечных сшивок и др. Наибольшей химической стойкостью по отношению к действию кислот и щелочей отличаются полимеризационные карбоцепные полимеры, не имеющие активных функциональных групп: полиолефины, полистирол, галоидсодержащие полимеры (поливинилхлорид, перхлорвинил, фторопласты).

Пластические массы, используемые как конструкционные материалы, должны обладать высокой химической стойкостью по отношению к тем средам, с которыми изделия контактируют в процессе эксплуатации: мыльно-содовым растворам, растворителям, растворам кислот, пищевым средам. Поэтому знание химической стойкости пластических масс является обязательным для специалиста. Оно позволяет установить правильность выбора пластмасс для изготовления тех или иных изделий.

## **Тема 2.8 Барьерные свойства полимерных материалов**

Повышенные требования к полимерным материалам по показателям газо- и водопроницаемости сформировались с развитием промышленности полимерной упаковки. Барьерными свойствами обладают в той или иной мере все полимерные материалы, однако для достижения одной и той же «барьерности» по отношению к воде, газам и другим веществам необходимо иметь разные толщины пленок. При выборе материала потребители руководствуются соображениями цены и качества. При выборе упаковки, одним из наиболее важных вопросов, которые возникают у компаний производителей продуктов питания, является вопрос о сроках их хранения. Чаще всего фирмы, производящие продукты питания, учитывая технологический процесс обработки на своем производстве, делают выбор в пользу того или иного вида упаковки, руководствуясь рекомендациями

производителей упаковочной продукции. Однако, чтобы этот выбор сделать более грамотно и осознанно, необходимо знать особенности различных материалов, применяемых для упаковки. Именно этому и посвящена эта статья.

Для лучшей сохранности продуктов обычно используют полимерные материалы, обладающие наибольшими барьерными свойствами, т.е. имеют способность препятствовать проникновению газов (таких как кислород, углекислый газ), водяного пара и посторонних запахов.

Стабильная атмосфера внутри пакета способна предотвратить развитие пагубных микроорганизмов и сохранить продукт для дальнейшего безопасного потребления. Особенно в том случае, если в качестве упаковки используется пакет из многослойной барьерной пленки, герметично заваренный под вакуумом. В этом случае большинство бактерий из атмосферы пакета будет удалено. Кроме того, если этот пакет в дальнейшем еще будет пастеризован или стерилизован, то сроки хранения продукта будут значительно расширены.

Таким образом, проницаемость полимерных материалов к газам, прежде всего кислороду и водяному пару, и являются главными факторами, влияющие на сроки хранения, и должны учитываться при выборе материала для упаковки.

Взятые по отдельности полимерные материалы, не обладают универсальными свойствами способными обеспечить всю палитру потребительских свойств. Так некоторые из них имеют прекрасные барьерные свойства по отношению к кислороду, но в то же время хорошо проницаемы для водяного пара. Кроме того, далеко не все из них можно использовать в качестве материала хорошо привариваемого к материалу упаковочной подложки. Поэтому обычно в качестве упаковочного материала с хорошими барьерными свойствами, используют многослойные плёнки. Именно они в состоянии обеспечить всю необходимую гамму потребительских свойств упаковки, позволяющих сохранять продукт без потери качества в течение длительного времени.

Среди наиболее распространенных типов можно назвать плёнки с количеством слоев от 2-х до 5-ти. Среди упаковочных материалов с чрезвычайно высокими барьерными свойствами встречаются плёнки с количеством слоев 11 и более. Существует 2 способа производства таких пленок: ламинационный и экструзионный. Процесс ламинации (склеивания) разных типов пленок осуществляют 2 методами: холодная ламинация - с помощью различных типов клеев; горячая ламинация - один из слоев или оба слегка расплавляются перед склеиванием, либо в слой между ними заливается расплавленный полимерный материал (адгезив).

Наиболее распространенным способом производства барьерных пленок является выдувная, либо плоскощелевая экструзия (выдавливание) расплава полимеров в единую пленку. При этом одновременно в единую пленку экструдируются несколько полимеров обладающих нужными барьерными характеристиками, а в случае, если эти полимеры плохо совместимы, то

между ними экструдируются расплавленные полимерные адгезивные составы. Теперь рассмотрим различные типы широко используемых полимерных материалов с точки зрения их способности препятствовать проникновению газов и водяного пара. Если расположить их в ряд по степени уменьшения барьерных свойств по отношению к кислороду, то получится следующее: PVDC (поливинилдихлорид), EVOH (этиленвиниловый спирт), PA (полиамид), PET (полиэтилентерефталат-лавсан)

На барьерные свойства полимерных материалов существенное влияние оказывает:

1. Степень ориентации полимерного пленочного материала: Эта характеристика, показывает степень растяжения длинных молекулярных полимерных цепочек внутри пленочного материала и определяется коэффициентом растяжения полимерного расплава в процессе производства (экструзии) пленки. Обычно, лучшая ориентация пленки получается при сильном раздуве пленочного полотна в процессе выдувной экструзии. Ориентированная полиамидная плёнка имеет в два раза более низкую проницаемость по кислороду, чем неориентированная.

2. Температура окружающей среды;

3. Толщина полимерного материала.

Как известно, понижение температуры окружающей среды и увеличение толщины полимерного материала повышает барьерные свойства пленочного материала.

Если составить таблицу значений коэффициентов проницаемости по кислороду и водяному пару для различных полимерных материалов в таблицу 11, то по данным фирмы «Еххон-Мобил» получится следующее:

Таблица 11 – Барьерные свойства полимерных материалов

Тип материала	Коэффициент паропроницаемости (г/м <sup>2</sup> за 24 часа при 90% относительной влажности и температуре 38 °С)	Коэффициент пропускания по кислороду (см <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> за 24 часа при 23 °С)
LDPE	15-20	3000-13000
HDPE	3-12	500-3000
PP неориентированный	8-10	1000-6000
PP ориентированный	5	2400
PVDC	1-5	1-3
EVOH	15-50	0,2-2,5
Полистирол	120	2500-7700
PA	>150	30-100
PET	15-30	50-150

Среди факторов влияющих на барьерные свойства полимерных пленок в первую очередь следует отметить влияние температуры окружающей среды на проницаемость газов, а также толщины полимерного материала. Как известно понижение температуры окружающей среды и увеличение толщины

полимерного материала повышает барьерные свойства пленочного материала.

Из таблицы видно, что наиболее высокими барьерными свойствами по отношению к кислороду обладает материал EVOH (этиленвиниловый спирт). Но по причине своей дороговизны встречается на практике довольно редко. Барьерные свойства EVOH обусловлены содержанием мономеров винилового спирта, а легкость переработки придают мономеры этилена. При горении материала выделяются только  $\text{CO}_2$  и вода, что немаловажно для защиты окружающей среды при утилизации пластиковой упаковки.

Безусловным лидером, по обоим показателям барьерных свойств, является PVDC (поливинилдихлорид), однако он является тем материалом, который не поддается вторичной переработке, практически никак не утилизируется, и при его сжигании образуются ядовитые газы.

Проницаемость – это процесс переноса вещества через мембрану, обусловленный наличием перепада давления, концентрации или температуры по обе стороны мембраны. Механизм проницаемости зависит от структуры мембраны (размера пор), природы полимера и давления газа.

Проницаемость полимерных материалов определяется двумя различными по природе и физической сущности процессами: диффузионной (объемный поток) и фазовой проницаемостью (молекулярный поток).

Коэффициент диффузионной проницаемости можно рассматривать как произведение коэффициента диффузии на коэффициент растворимости.

$$P = \frac{Qx}{\Delta p \cdot S \cdot t'}$$

где  $\Delta p$  – разность давлений

$Q$  – количество вещества, прошедшего через пластину толщиной  $x$  и площадью  $S$  за время  $t$ .

Диффузия – процесс взаимного перемещения молекул разного сорта, обусловленный также тепловым движением, но направленный градиентом химического потенциала.

Механизм диффузии газов и жидкостей близок к механизму их течения и состоит в последовательных периодических перескоках диффундирующих молекул из одного положения равновесия в другое, что возможно при наличии свободного объема.

Количественно о скорости диффузии судят по величине коэффициента диффузии  $D$ , который является коэффициентом пропорциональности в первом законе Фика:

$$Q = - D \frac{dC}{dx} \cdot S \cdot t$$

где  $Q$  – количество вещества, продиффундировавшего за время через площадь поперечного сечения при единичном градиенте концентраций;

$-\frac{dC}{dx}$  – постоянный градиент концентрации газа в толще пленки;



Наиболее распространенными методами определения являются сорбционно-десорбционный и метод Дейнеса-Барреса. С повышением температуры увеличивается кинетическая энергия молекул газа или жидкости, возрастает свободный объем в полимере и увеличивается тепловое движение сегментов. Поэтому скорость диффузии газов возрастает, т.е. коэффициент диффузии изменяется с температурой.

Проницаемость полимеров зависит от природы газа и природы полимера, причем природа газа влияет в основном на коэффициент диффузии. Проницаемость полимеров определяется гибкостью цепи, межмолекулярным взаимодействием, фазовым и физическим состоянием полимера; плотностью упаковки макромолекул, степенью сшивки.

Решающее значение для диффузионной проницаемости имеет гибкость цепи полимера и межцепное взаимодействие. Наибольшая проницаемость наблюдается у полимерных углеводородов, находящихся в высокоэластическом состоянии.

Большое влияние на проницаемость оказывают пластификаторы (или другие жидкости), присутствующие в полимере. Увеличение газопроницаемости объясняется двумя причинами:

- 1) пластификацией, увеличивающей гибкость цепи;
- 2) увеличением свободного объема (газ диффундирует через жидкость).

Этот эффект наблюдается при поглощении влаги многими гидрофильными полимерами, например целлюлозой, ПВХ, газопроницаемость которых в увлажненном состоянии значительно больше, чем в сухом.

При выборе полимера способного препятствовать проникновению водяного пара в упаковку наиболее часто используются пленки, в состав которых входит HDPE (полиэтилен высокой плотности). Можно привести пример использования этого материала для упаковки сухих завтраков. Наиболее распространенным типом барьерных пленок предназначенных для хранения мясных и рыбных продуктов являются пленки, включающие в свой состав LDPE (полиэтилен низкой плотности) и ПА (полиамид). Этот тип упаковки, пожалуй, и есть самый оптимальный вариант с точки зрения соотношения цена – качество.

Поэтому при упаковке мяса или рыбы принципиально важным является время, прошедшее от момента разделки и условий хранения продукта. В последнее время, при упаковке охлажденного свежего мяса используют пакеты, изготовленные из барьерных пленок с модифицированной атмосферой внутри заваренного пакета, которая очищена от бактерий. В этом случае обычно используют атмосферу с содержанием 70% кислорода и 30% углекислого газа. Оба эти газа в такой концентрации препятствуют активному размножению ряда бактерий, кроме того, кислород, насыщая гемоглобин крови, придает мясу ярко красный свежий вид. Обычно производители такого типа упаковки и оборудования для нее указывают срок хранения продуктов в этих материалах от 10 до 12 дней, считая, что при отсутствии такой упаковки, продукт испортился бы за 4 дня.

При производстве многослойной пластиковой упаковки используются полезные свойства самых разных материалов. Фактически, располагая набором полимеров с разными свойствами, можно как в конструкторе создать любую многослойную структуру в зависимости от потребностей рынка и задачи производителя продукции.

Например, простая полиэтиленовая пленка препятствует высыханию продукции (барьер по воде) и защищает от физического контакта (бактерии), но стоит добавить слой полиамида, и получается высокопрочная пленка со средними барьерными свойствами. Далее вводят в сходную структуру слой барьерного материала SOARNOL-EVOH (барьер по кислороду) и получают прозрачную пленку с барьерными свойствами на уровне алюминия. Требуется защитить продукт от воздействия света – вводят в любой из слоев ультрафиолетовый фильтр и т.д.

Следующий пример – конструкция современной бутылки для кетчупа, которую изготавливают методом экструзии с раздувом. Основным материалом, формирующим наружную и внутреннюю поверхность изделия, выбран полипропилен, для внутреннего слоя выбран барьерный слой SOARNOL-EVOH, скрепленный со слоями полипропилена специальным клеевым полимером (адгезивом). Бутылка содержит пять слоев различных полимеров и гарантирует сохранность продукта без консервантов сроком до 18 месяцев. По срокам хранения такая упаковка не уступает стеклянной бутылке, близка к ней по прозрачности, при этом весит в 10 раз меньше.

Регулирование проницаемости с помощью смешения полимера с полимером предлагает альтернативный и достаточно простой и экономичный подход. Свойства проницаемости и чувствительности полимеров к действию растворителей зависят от их кристалличности и полярности, характеризующихся параметром растворимости. Барьерные свойства и стойкость к растворителям полимеров, представленных в таблице, могут быть улучшены посредством их смешения с полимером, имеющим улучшенные барьерные свойства и обеспечивающие существенно сниженную растворимость и коэффициенты диффузии против ряда жидкостей. Решение состоит в добавлении небольших количеств полимера с высокими барьерными свойствами (как правило, более дорогого) в выбранный полимер матрицы (как правило, дешевый). Первым шагом в изучении барьерных свойств полимерной смеси является определение того, как оптимизировать количество барьерного полимера, чтобы свести к минимуму проницаемость без существенного влияния на привлекательные свойства матричного полимера. Понимание и контроль фазовой морфологии таких смесей необходимы для достижения оптимальных функциональных свойств.

## Тема 2.9 Влияние условий эксплуатации на прочность полимерных материалов.

*Температура окружающей среды.* Тепловое поведение полимерных материалов является их важнейшей характеристикой, определяющей выбор пластмасс и их эффективное использование. Большинство пластиков отчетливо реагирует на, как принято говорить, температуру. Причина этого заключается в цепном макромолекулярном строении полимеров. Чем подвижнее кинетические фрагменты макромолекул, тем рельефнее их реакция на интенсивность теплового поля. Подвижность же макроцепей и, следовательно, температурная деформируемость и прочность определяются химическим строением, физической организацией полимеров (кристаллические или аморфные), морфологией их надмолекулярной структуры (пачечная, фибриллярная, сферолитная, сетчатая), видом и интенсивностью межмолекулярных связей и, наконец, тем, к какому классу полимеров (термопластичным или терморезистивным) они относятся.

1. Чем ниже физико-механические свойства термопласта, тем он чувствительнее к изменениям температуры. Так, среди полиолефинов полипропилен, прочность и жесткость которого позволяет отнести его к конструкционным материалам, при нагреве до 80 °С теряет около 25% стандартной прочности при изгибе, в то время как полиэтилен высокой плотности уже при 60 °С сохраняет лишь половину исходной прочности. Сходные соотношения наблюдаются при испытаниях полиолефинов на растяжение и изгиб.

2. Аморфные полимеры в целом демонстрируют меньшую зависимость деформационно-прочностных свойств от температуры. Вместе с тем и в этой группе большая теплостойкость материала определяет соответственно и повышенное сопротивление тепловому воздействию. Такие пластики как поликарбонат (ПК), полиэтилентерефталат (ПЭТФ), полисульфон (ПСФ) при температуре больше 100 °С сохраняют более 70% прочности.

3. Жесткость полимерных материалов при стандартной температуре не согласуется с их прочностью при нагреве. При близком значении стандартной твердости всех представленных пластиков материалы на основе полимеров стирола (ПС, УПС, АБС) демонстрирует наиболее отчетливую зависимость прочности при растяжении от температуры.

4. Температура весьма существенно влияет на жесткость термопластов, характеризующую их модулем упругости. Деформируемость кристаллизующихся термопластов (ПЭВП, ПА 12, ПА 66) резко изменяется даже при сравнительно небольшой вариативности температуры в нешироком (-40...+40°С) интервале. Эту особенность необходимо обязательно учитывать, выбирая пластик для изготовления деталей конструкционного назначения, особенно предназначенных для работы в условиях длительных циклических напряжений (ПА66, СФ, ПК).

5. Ударная вязкость термопластов в функции температуры принципиально антибатна поведению модуля упругости, то есть с возрастанием температуры она увеличивается, а с понижением – соответственно, падает. Необходимо учитывать, что на получаемые результаты существенно влияет методика оценки этого параметра. Даже при испытании по методу Шарпи наличие или отсутствие надреза на образце приводит к несопадающим результатам. Образцы без надреза имеют существенно меньшую теплозависимость, чем образцы с концентратором напряжений (надрез).

Влияние температуры на термореактивные пластики определяется, прежде всего, поведением сетчатого связующего. Известно, что в области стеклообразного состояния с повышением температуры деформационно-прочностные свойства медленно понижаются до достижения температуры размягчения, превышение которой сопровождается ускоренным падением свойств. В отдельных случаях в температурном интервале 10-20 градусов значение модуля упругости и разрушающего напряжения уменьшается на два десятичных порядка. Наличие дисперсных наполнителей, оказывающих аддитивное действие на композит, несколько сглаживает эту ступень, а в случае высоконаполненных армированных пластиков переход связующего из твердого, стеклообразного в высокоэластичное состояние происходит еще медленнее.

*Агрессивность среды.* Перечень агрессивных агентов, влияющих на свойства полимерных материалов, чрезвычайно широк, но может быть, тем не менее, систематизирован в наиболее часто встречающиеся группы. Это минеральные и органические кислоты, а также растворы последних в воде, растворы щелочей и окислителей, алифатические и ароматические растворители, а также горюче-смазочные материалы. Воздействие агрессивной среды на полимер может сопровождаться его набуханием, диффузией среды в полимер и химическим взаимодействием, приводящим к деструкции пластика.

На определение стойкости полимерного материала к агрессивным средам имеются государственные стандарты, определяющие сопротивляемость в баллах. Чем значимее балл, тем выше сопротивляемость материала воздействию агрессивной среды. По ГОСТ 12020 стойкость к агрессивным средам оценивается по изменению их массы, причем по пятибальной шкале: 5 – высокая стойкость; 4 – удовлетворительная; 3 – материал устойчив не во всех случаях; 2 – стойкость недостаточна, к применению не рекомендуется; 1 – материал не стоек и быстро разрушается.

Высокой химической инертностью и стойкостью к деструкции обладают фторопласты. Значительную химстойкость демонстрируют и такие полиолефины, как ПЭНП; ПЭВП и ПП, а также непластифицированный ПВХ. Несколько уступает им по химстойкости ПК и полистирольные пластики (ПС). Гетероцепные полимеры типа полиамидов склонны к гидролитической деструкции и активному набуханию вследствие своей гидрофильности.

Термореактивные пластики чувствительны к щелочным средам и растворам окислителей. Изменение механических свойств пластмасс оценивается в соответствии с ГОСТ 12020 по трехбалльной шкале. Хорошей (три балла) считается сопротивляемость, при которой прочность и деформируемость материала изменяются не более чем на 10% (для реактопластов – 15%). Удовлетворительной (два балла) считается стойкость, когда материал теряет по прочности до 15% (реактопласты – до 25%), а по деформируемости до 20%. И, наконец, одним баллом (1 балл) характеризуются пластики, утратившие более 15% (реактопласты – более 25%) прочности и одновременно 20% деформируемости. Оценка основных разновидностей полимерных пластиков по этому параметру при испытаниях в конкретных средах приведена в таблице 12.

Агрессивные среды в виде органических и неорганических кислот, оснований и их водных растворов, газообразующих примесей (CO<sub>2</sub>; NH<sub>3</sub>; NO<sub>2</sub>; SO<sub>2</sub>; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), содержащихся в воздухе промышленных городов, безусловно влияют на прочность полимерных материалов, вызывая их химическую деструкцию.

Таблица 12 – Сравнительная химическая стойкость полимерных материалов в различных агрессивных средах

Материалы	Кислоты	Кислоты	Кислоты	Кислоты	Растворы	Растворы	Растворы	Минеральные масла	Растворители алифатические	Растворители ароматические
	<i>минеральные средн. конц.</i>	<i>минеральные высокой конц.</i>	<i>органические разб.</i>	<i>органические нераств. в воде</i>	<i>минеральных солей</i>	<i>щелочей</i>	<i>окислителей</i>			
ПЭ	5/5	5/3	5/4	3/2	5/5	5/5	4/2	4/2	3/2	1/1
ПП	5/5	5/3	5/4	5/4	5/5	5/5	4/3	5/4	3/2	1/1
ПВХ	5/4	4/2	4/3	3/3	5/4	5/4	4/2	5/4	4/3	1/1
ПС	1/1	1/1	4/3	4/3	5/4	4/-	4/1	5/4	5/4	4/3
ПА	5/-	3/1	5/-	5/1	5/-	1/1	5/-	5/-	5/-	1/1
ПК	5/4	5/4	5/4	5/4	5/4	5/4	2/1	5/4	5/4	5/4

*Числитель - холодные среды; знаменатель - горячие среды*

Таблица 13 – Сравнительная химическая стойкость термореактивных и термопластичных композитов

Среда	Выдержка, ч				Изменение массы в пресс-материалах, %		
		Реактоп-	Реактоп-	Реактопласты	Реактопласты	Термопласты	Термопласты

		ласты	ласты				
		АГ-4В	СНК-27	РТП-100	РТП-170	М-601-А	М-390
Вода дистиллированная	24	0,07	2,50	1,20	0,40	0,08	0,01
Серная кислота, 10%	24	0,10	0,11	0,08	0,50	0,04	0,03
Раствор едкого натра, 10%	24	0,50	0,24	-	1,00	0,05	0,03
Масло трансформаторное	24	0,06	0,02	0,06	1,00	0,03	0,02
Бензин Б-70	24	0,01	0,12	0,10	1,00	не стоек	не стоек
То же	4	0,01	-	0,05	0,80	то же	то же
Бензол	4	0,02	0,27	0,17	2,00	то же	то же
Ацетон	4	0,10	0,27	-	4,00	то же	то же
Этанол	4	0,10	0,13	0,13	2,00	0,01	0,01

Таблица 14 – Механическая стойкость полимерных материалов к кислотам и растворителям

Полимерный материал	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub> 50%	HCl до 37%	Ацетон	Этанол	Бензол	Фенол
	20-60%						
ПЭНП	3	2	2;3	2;3	3	1	3
ПЭВП	3	1;2	3	2;3	3	2	3
ПП	3	3	3	2;3	3	-	3
ПВХ	3	3	3	1	3	1	2;3
ПС	3	2	3	1;2	3	1-3	-
ПММА	1	1	-	1	2	1	1
ПА	1	1	1	2;3	3	3	1

*Влажность.* Под действием влаги и водяных паров в полимерных материалах могут происходить весьма существенные изменения, причем в гидрофильных пластиках они проявляются резче, чем в гидрофобных. Диффузия влаги в полимер сопровождается уменьшением в нем межмолекулярного взаимодействия, которое до определенного уровня может оказаться полезным с точки зрения прочностных свойств, но дальнейшее возрастание влагосодержания оказывает отрицательное воздействие. Так, при испытании на прочность в воде пленок из ПЭТФ, УПС, целлофана и волокон ПА пластифицирующее действие диффундировавшей в полимер воды приводит на начальной стадии испытаний к некоторому увеличению прочности, по-видимому, за счет ускорения процессов релаксации и уменьшения внутренних напряжений. Интересно, что этот эффект установлен на примере гидрофобных полимеров (ПЭТФ, УПС) широко

используемых в качестве упаковочных материалов в пищевой промышленности.

В то же время сорбируемая поверхностью полимера влага, способствуя образованию новых поверхностей, может облегчать появление микротрещин с последующей утратой изделиями своих потребительских свойств. Такой эффект наблюдается у жестких аморфных термопластов типа поликарбоната и блочного полистирола. Полиамиды относятся к гидрофильным полимерам. Они характеризуются гигроскопичностью и способны сорбировать влагу из воздуха даже в стандартных условиях относительной влажности (50-60%, температура 20°C). В зависимости от химического строения и состава влагопоглощение полиамидов может составлять от 0,7 до 4%. Деформационно-прочностные характеристики полимеров, определенные после сушки образцов до содержания влаги около 0,1%, существенно превышают те же свойства тех же пластиков, но выдержанных в течение 24 ч в стандартных условиях.

Принято считать, что композиты на термопластичном связующем характеризуются лучшей по сравнению с реактопластами влагостойкостью. Действительно, по данным стеклонаполненный поливинилхлорид поглощает не более 0,2% влаги, а композиции на основе фторопластов не поглощают ее вовсе. Стеклонаполненные ПК, ПС и его сополимеры характеризуются влагопоглощением в диапазоне 0,08-0,8%. Однако необходимо учитывать, что применительно к композитам и армированным пластиком процесс сорбции влаги происходит по границе полимерное связующее-наполнитель и, следовательно, будет существенно зависеть как от соотношения физико-химических свойств компонентов системы, так и от технологических условий производства композита. В целом при оценке возможности влияния внешней жидкой среды на пластмассы необходимо также учитывать насколько эта жидкость является растворителем для данной полимерной матрицы. Так, например, для ПММА активные растворители ацетон, этанол, бензол резко снижают прочность, в то же время керосин, олеиновая кислота и вода оказывают значительно меньшее ослабляющее действие.

## **Тема 2.10 Термомеханические и теплофизические свойства полимерных материалов**

В отличие от низкомолекулярных соединений полимеры существуют только в двух агрегатных состояниях: твердом и жидком. По основным физико-химическим признакам (плотности, характеру движения молекул и др.) эти состояния мало отличаются от агрегатных состояний низкомолекулярных веществ. Основное отличие заключается в характере вязкоупругих свойств.

Для аморфных полимеров в зависимости от температуры (и величины механического напряжения) возможны три физических (деформационных) состояния: стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее. В

зависимости от проявления вязкостных и упругих свойств физические состояния полимеров делятся на вязкотекучее (относительно низкая вязкость и большие необратимые деформации), высокоэластическое (высокая вязкость, большая упругая деформация) и стеклообразное (низкая упругая деформация, проявление необратимой вынужденно-эластической деформации).

Для стеклообразных полимеров характерны относительно небольшие упругие (обратимые) деформации (1-10%). Скорость перемещения молекул мала; молекулярные цепи не могут менять ни своей конфигурации, ни взаимного расположения. Полимеры в стеклообразном состоянии применяются в производстве пластмасс.

Высокоэластические полимеры способны обратимо деформироваться на сотни процентов. В высокоэластическом состоянии в условиях эксплуатации находятся все каучуки. Это состояние характерно лишь для полимеров. При таком состоянии вещества возможно изменение взаимного расположения отдельных частей молекул, но не макромолекул в целом. Вещество проявляет эластичные свойства.

В вязкотекучем состоянии полимер ведет себя как очень вязкая жидкость, которая под действием силы проявляет необратимую деформацию (деформацию течения). Это состояние реализуется обычно при повышенных температурах и используется для переработки полимеров в изделия. Молекулы могут перемещаться друг относительно друга. Вещество обладает текучестью.

Переход из одного физического состояния в другое происходит не при определенной температуре, а в интервале температур. Температура начала или середины перехода полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое называется температурой стеклования и обозначается  $T_g$  или  $T_c$ . Средняя температура перехода из высокоэластического состояния в стеклообразное называется температурой стеклования, а из высокоэластического в вязкотекучее – температурой текучести. Значения этих температур зависят от способа их определения.

Зависимость величины деформации полимеров от температуры, выраженная в графической форме, называется термомеханической кривой. На рис. 29 приведена типичная термомеханическая кривая аморфного полимера. Кривая состоит из трех участков, соответствующих трем физическим состояниям. Первые два относятся к твердому агрегатному состоянию, последнее – к жидкому.

Участок I отвечает области стеклообразного состояния, для которого характерны незначительные обратимые деформации.

Участок II представляет собой переходную область. Считают, что для переходной области характерно наличие подвижных ("расстеклованных") и малоподвижных ("застеклованных") участков макромолекул. Ширина перехода может достигать 10–20°C. При этом увеличивается деформация полимера под нагрузкой.



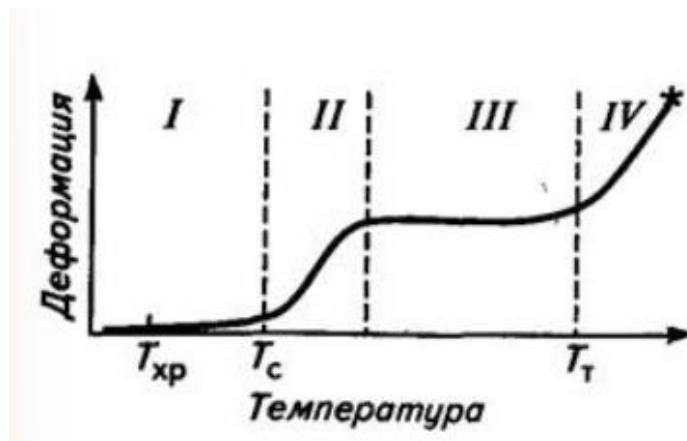


Рис. 29. Термомеханическая кривая аморфного полимера  
 I – область стеклообразного состояния; II – переходная область; III – область высокоэластичного состояния; IV – область вязкотекучего состояния  
 $T_{хр}$  – температура хрупкости;  $T_c$  – температура стеклования;  $T_T$  – температура текучести

Для большинства полимеров после завершения переходной области, полимер в широком диапазоне температур находится в высокоэластическом состоянии (область температур III). Главной его особенностью являются большие обратимые деформации. Высокоэластическое состояние является специфичным для полимеров.

Участок IV отвечает области вязкотекучего состояния полимеров, для которого характерны необратимые деформации или течение.

При дальнейшем повышении температуры (область температур IV) движение сегментов усиливается, и при температуре, близкой к температуре текучести ( $T_T$ ), происходит перемещение молекулярных клубков друг относительно друга и начинается переход полимера из высокоэластического состояния в вязкотекучее. При температуре выше  $T_T$  полимер находится в вязкотекучем состоянии.

Сетчатые полимеры ни при каких условиях не переходят в вязкотекучее состояние. Только при их термической деструкции с разрывом межузловых цепей может проявляться так называемое "химическое течение" (выше температуры деструкции).

Термомеханическая кривая существенно трансформируется для сшитых и кристаллических полимеров. Для сшитых полимеров исчезает область вязкотекучего состояния, для кристаллических вырождается область высокоэластического состояния.

Характерная особенность процессов, имеющих место в полимерах, заключается в том, что они протекают не мгновенно, а требуют для своего осуществления значительных промежутков времени, измеряемых иногда многими сутками и даже месяцами. Если равновесие в полимерной системе под влиянием внешней силы нарушено, то система приходит в равновесие не сразу. Такие процессы перехода из одного равновесного состояния в другое, протекающие во времени, называются релаксационными. Переход любой

системы из неравновесного состояния в равновесное в результате теплового движения атомов и молекул называется релаксацией. Например, первоначальная форма полимерного образца, подвергнутого обратимому растяжению, восстанавливается только по истечении некоторого периода времени после снятия нагрузки; говорят, что образец при этом релаксирует.

Как и в случае аморфных стеклообразных полимеров, кривая напряжение – деформация для кристаллических полимеров имеет три участка, отражающие три стадии процесса. На первой стадии (участок I) удлинение пропорционально действующей силе. Затем на образце возникает «шейка», после чего удлинение возрастает при постоянном значении силы до значительной величины. На этой стадии шейки (участок II) удлиняется за счет более толстой части образца. При этом происходит не просто перестройка конформации макромолекул, а постепенное разрушение кристаллических образований (немного напоминающий процесс роспуска петель в вязаных изделиях). Макромолекулы, уложенные в ламели и ленты, распрямляются. При этом также крупные кристаллические образования распадаются на более мелкие. По структуре и свойствам материал шейки отличается от структуры и свойств исходного образца: элементы кристаллической структуры ориентированы в одном направлении (происходит рекристаллизация). После того, как весь образец превратился в шейку, процесс переходит в третью стадию (участок III), заканчивающуюся разрывом.

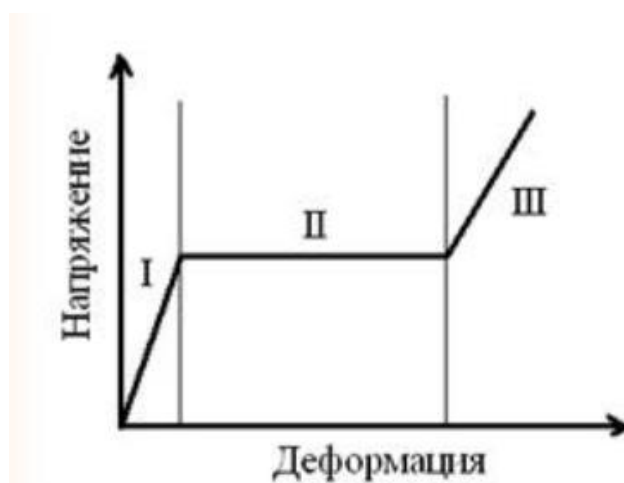


Рис. 30. Зависимость напряжения от деформации для кристаллического линейного полимера

Отличительные особенности:

- на начальных участках диаграммы растяжения деформация развивается преимущественно за счет деформации аморфных прослоек, смещение ламелей относительно друг друга и частичного вытягивания цепей из ламелей;

- в момент образования шейки начинается разрушение ламелей, но благодаря наличию проходных цепей обломки ламелей образуют

относительно упорядоченную структуру (чередующиеся ряды аморфных и кристаллических областей).

– возможно развитие пластической деформации вдоль плоскости скольжения в кристаллите. Но при этом остаются неразорванными проходные цепи

## **Тема 2.11 Компоненты, используемые при производстве пластмасс**

Полимеры и пластические массы на их основе по композиционному составу существенно отличаются друг от друга. Полимер не содержит добавок, пластмассы же – это многокомпонентные системы.

Основой любой пластмассы служит связующее, т.е. полимер. Кроме него в состав могут входить:

- наполнители
- пластификаторы
- смазывающие вещества
- отвердители и ускорители отверждения
- структурообразователи и регуляторы структурообразования
- ингибиторы или стабилизаторы
- красители
- антистатика
- антипирены
- газообразователи
- аппретирующие и другие добавки

Каждый из них придаёт определённые свойства пластмассовому изделию.

*Наполнители для пластмасс.* На протяжении долгого времени наполнители в пластмассах применялись только для снижения себестоимости материала. Сейчас они используются и в других целях: для улучшения физико-механических свойств, тепло- и светостабильности, тепло- и электропроводности, снижения усадки и горючести материалов.

Самым широко используемым наполнителем является карбонат кальция (мел). Минерал, добываемый в различных месторождениях, отличается по составу и чистоте. Поэтому он подбирается соответственно каждому конкретному применению: кабельные пластикаты, трубы, краски, пленки. Мел хорошо воспринимает поверхностную обработку различными агентами, позволяя производить широкий спектр марок карбоната кальция, действующих не только как наполнители, но и как функциональные добавки.

Существуют марки, предназначенные для замещения некоторых красителей, улучшения текучести стеклонаполненного нейлона, повышения проницаемости к газам, снижения усадки, матирования поверхности, улучшения износостойкости или предоставления сцепления пленки.

Исследовательские отделы крупных компаний – производителей наполнителей – разрабатывают ультрамикродисперсные наполнители – нанокомпозиты с размерами частиц, измеряющихся в нанометрах.

Диоксид титана, например, с размером частиц порядка 20 нанометров используется в качестве УФ-стабилизатора длительного действия для парниковых пленок.

Дисперсные наполнители повышают жесткость и теплопроводность полимеров, но при этом снижают их прочность.

Волокнистые наполнители позволяют повысить прочностные и деформационные характеристики. Однако такого же эффекта можно добиться и при использовании ультрамикродисперсных наполнителей за счет улучшенного взаимодействия между поверхностью наполнителя и макромолекул полимера.

#### *Особенности применения наполнителей.*

Наполнители повышают теплопроводность расплава и готового изделия, что позволяет сократить время цикла при литье или термоформировании. При введении наполнителя в полимер могут возникнуть проблемы с адгезией неполярного полимера к полярному наполнителю, поэтому необходимо обеспечить хорошее смачивание частиц наполнителя полимером. Чтобы улучшить же какое-либо свойство, наполнитель должен быть прочно связан с матрицей полимера. От размера и формы частиц наполнителя зависит качество смачивания и, как следствие, адгезия полимера к наполнителю. Поверхностная энергия влияет на воздействие на границе раздела фаз, и, следовательно, на прочность связи.

Для улучшения диспергирования применяют специальные соединения. Обычно это сложные эфиры жирных кислот, облегчающие диспергирование щелочных наполнителей и пигментов в полиолефинах и полистироле.

*Пластификаторы* – это жидкие или твердые вещества, придающие полимеру эластичность, придающие температуре размягчения и температуре стеклования. Они способствуют улучшению перерабатываемости, вводятся в том случае, когда основные компоненты плохо перемешиваются, плохо вальцуются и плохо прессуются. Пластификаторы чаще всего применяются для эфиров целлюлозы, для полимеризационных пластмасс. К пластификаторам предъявляют следующие требования:

- совместимость со связующим и с композицией в целом
- светостойкость
- теплостойкость
- малая летучесть
- должен сообщать материалу пластичность даже при низких температурах
- низкая стоимость

*Влияние пластифицирующих добавок на качество переработки полимеров.* В процессе переработки термопластов литьем под давлением или экструзией одной из важнейших характеристик материала является показатель текучести расплава полимера. От этой величины зависит

возможность его переработки тем или иным способом. Переход от материала с низкой к материалу с более высокой текучестью может быть экономически нецелесообразен. Часто такая проблема возникает при переработке вторичных полимеров в относительно крупногабаритные изделия. В таком случае рекомендуют применять пластифицирующие или, как их еще называют, процессинговые добавки. Они улучшают процесс переработки, а также повышают качество готовых изделий. В основном, действие таких добавок заключается в комплексном воздействии на перерабатываемый расплав полимера: понижается вязкость расплава полимера, и, следовательно, повышается его текучесть. Добавки содержат стабилизаторы и антиоксиданты, предотвращающие механо-термическую деструкцию, окисление и выделение низкомолекулярных продуктов в процессе переработки. При использовании вторичных полимеров такие добавки дают возможность варьировать процесс переработки за счет изменения технологического режима без риска начала термодеструкции.

*Смазывающие вещества:* стеарин, олеиновая кислота. Они предотвращают прилипание пластмассы к технологическому оборудованию на стадии приготовления пластмассы и на стадии переработки при формовании.

*Красители* – они используются в декоративных целях, это обычно органические соединения сложной структуры, полностью растворимые в полимере. Ввиду своей малой концентрации в полимере (0,01% – 1,0%), красители не способны каким-либо образом значительно влиять на свойства полимера (кроме оптических). Полимеры, окрашенные красителем, сохраняют прозрачность, в отличие от окрашенных пигментами.

Добавляются красители в полимер либо в порошковом состоянии, либо в качестве концентрата в другом полимере. В случае добавления в виде порошка, имеет место ряд существенных недостатков, а именно: неравномерное распределение красителя в полимерном материале, образование сгустков, перерасход дорогостоящего красителя, неудовлетворительные условия труда. Все это в значительной мере сказывается на качестве окраски конечного продукта. Также усложняется технологический процесс, в случае, когда нужно менять цвет, так как требуется дополнительная чистка оборудования.

Применяются различные добавки: фенольные пресс-материалы окрашиваются в чёрный и коричневый. Аминопласты, полимеризационные пластмассы, эфиры целлюлозы окрашиваются в разнообразные цвета. Обычно в производстве применяют органические и неорганические красители, они растворяются в углеводородах, спиртах, иногда в воде, а также применяют нерастворимые красители - пигменты (охра, сурик жёлтый, технический углерод).

Для окрашивания пластиков могут использоваться как неорганические, так и органические пигменты. Среди неорганических пигментов наиболее часто используют диоксид титана, карбонат кальция, сажу, кадмиевые,

кобальтовые, железистые, хромовые пигменты, ультрамарин, литопон и др.

Из органических пигментов наиболее важными являются пигменты, имеющие молекулярно-кристаллическую структуру и отличающиеся нерастворимостью в окрашиваемых средах.

К потенциальным красителям предъявляют следующие требования:

- совместимость с компонентами пластмасс
- химически инертные (не вступали в реакции с компонентами)
- чистота окраски
- светостойкость
- теплостойкость
- неизменность во времени
- низкая стоимость.

В последнее время вместо порошковых красителей целесообразнее использовать концентраты и суперконцентраты красителей. Это, как правило, полимерные материалы с высоким содержанием красителя и хорошей совместимостью с окрашиваемым материалом. Для концентратов количество красящего вещества составляет около 20%. В красящей массе суперконцентрата может содержаться до 90% пигмента. Считается, что более целесообразно использовать суперконцентраты из-за значительно меньшего расхода этого красящего материала.

Наиболее востребованы суперконцентраты, полученные методом диспергирования пигмента в расплаве полиолефинов, полиолефиновых восков и полистирола. Объясняется это прежде всего тем, что львиная доля перерабатываемых материалов – именно полиолефины.

Зачастую к окрашенным изделиям из полимерных материалов предъявляют специфические требования. Например, если полимерное изделие находится в непосредственном контакте с пищевыми продуктами, то используемые добавки к полимерным материалам и суперконцентраты должны иметь соответствующее разрешение.

*Отверждающие вещества* - они вводятся в полимерный материал для обеспечения перехода полимера от линейному к пространственному строению. В качестве отверждающих веществ могут быть использованы совместно вводимые инициаторы и ускорители полимеризации. Эти добавки обычно способствуют развитию радикальной полимеризации. Этот способ обычно применяется для отверждения полиэфиракрилатных и полиэфирмалеиновых смол, в состав которых входит стирол и другие полимеризующиеся мономеры.

К числу других добавок, применяемых для изготовления пластмасс, относятся венская известь ( $MgO + CaO$ ), и оксид Mg. Эти оксиды в составе пластмассы нейтрализуют остатки кислых катализаторов и предотвращают коррозию пресс-формы. Они же способствуют снижению прилипаемости формуемых изделий к поверхности оснастки.

В процессе приготовления и ещё более в процессе переработки, а также при эксплуатации изделий из пластмасс, полимерные изделия подвергаются воздействию тепла, кислорода, влаги, света и механических воздействий.

При переработке оба процесса (деструкция и сшивание) могут идти одновременно и происходящие при этом термоокислительные и механохимические превращения в итоге вызывают резкое ухудшение качества полимера. Поэтому задача технолога состоит в том, чтобы по возможности замедлить химические процессы, приводящие к разрушению пластмассы. Следует иметь в виду, что ухудшение качества наблюдается и в процессе эксплуатации. Механохимические и термоокислительные превращения полимеров, которые протекают по механизму цепных реакций, замедляются при использовании для синтеза полимеров очень чистых мономеров.

*Стабилизаторы (ингибиторы)* – это вещества, препятствующие необратимому изменению свойств синтетических смол и пластмасс под действием тепла, кислорода воздуха, света, влаги и прочих факторов, т. е. замедляющие процессы старения.

Системы для стабилизации полимеров в процессе переработки удобно классифицировать следующим образом:

- первичные стабилизаторы – антиоксиданты (фенолы с объемными заместителями или ароматические амины);
- вторичные стабилизаторы – воздействие на полимер сводится к удалению перекисных радикалов и разложению гидроперекисей при их образовании (соединения серы и фосфора – сульфиды, простые тиоэфиры, фосфиты и фосфонаты);
- хелатирующие агенты – дезактивация металлов, способствующих деструкции полимера за счет ускорения разложения гидроперекисей с образованием активных радикалов (органические производные фосфинов и фосфитов и азотсодержащие органические соединения, например, меламин);
- стабилизаторы для галогенсодержащих полимеров – препятствующие термоокислительной, термической деструкции и процессу дегидрогалогенирования (основные соли свинца, слабые основные мыла, карбоксилаты тяжелых металлов, кадмиевые и цинковые мыла и меркаптиды).

Также известный в настоящее время ассортимент стабилизаторов классифицируют по химическим признакам, техническим свойствам и по областям применения.

При классификации по областям применения (техническая классификация) можно разделить стабилизаторы на 6 групп. Деление это условно потому, что некоторые соединения могут защищать полимер от нескольких видов старения:

1. Термостабилизаторы, или антиоксиданты, защищают полимер от термической и термоокислительной деструкции (производные дифениламина, фенолов, фосфиты, оловоорганические соединения и др.).

2. Антиозонаты защищают резины от озонового и светоозонового старения (никелевые соли карбоминовых кислот и некоторые производные фенолов).

3. Светостабилизаторы защищают полимер от действия УФ-лучей и в целом от влияния естественных погодных условий (производные гидроксibenзофенона, серосодержащие оловоорганические соединения).

4. Противоутомители защищают полимерные материалы (главным образом резины) от растрескивания при действии переменных нагрузок (производные дифениламина).

5. Пассиваторы поливалентных металлов защищают полимеры от разрушающего действия металлических «ядов», от примесей продуктов разложения катализаторов, используемых при полимеризации (все производные ароматических аминов).

6. Антирады защищают полимерные материалы от разрушающего действия  $\gamma$ -излучения (ароматические углеводороды с конденсированными ядрами, фенолы и ароматические амины).

Наряду с химической и технической классификациями в практике применения стабилизаторов сложилось их деление на группы по некоторым специфическим признакам:

-окрашивающие и неокрашивающие стабилизаторы. Ароматические амины и их производные относятся к группе окрашивающих стабилизаторов. Фенольные стабилизаторы практически не окрашивают полимерные материалы как при введении в них, так и после действия на них УФ-излучения. Фосфорсодержащие стабилизаторы типа фосфитов сами по себе не окрашивают полимер, но продукты их гидролиза – замещенные фенолы – могут в определенных условиях изменять окраску полимера. Среди оловоорганических соединений только серосодержащие могут вызвать легкое пожелтение поливинилхлоридных композиций. Соли карбоновых и неорганических кислот (бариевые, кадмиевые, цинковые) обычно позволяют получить белые и светлоокрашенные изделия из ПВХ.

-токсичные и нетоксичные стабилизаторы. Ароматические амины, оловоорганические соединения, содержащие серу, все свинцовые соли относятся к токсичным соединениям. Гетероциклические соединения аминного типа, производные фенола, фосфиты относятся к малотоксичным веществам. Стеараты кальция и цинка разрешены для контакта с пищевыми продуктами;

- летучие и нелетучие стабилизаторы. Способность к образованию водородных связей, обеспечивающая межмолекулярное взаимодействие, в известной степени определяет летучесть стабилизатора. Имеющиеся в молекуле фенола или амина заместители, экранирующие НО- или НН-группу, создают препятствия образованию водородных связей.

*Термоокислительное воздействие.* При эксплуатации большинство полимерных материалов находятся в контакте с  $O_2$  воздуха, т.е. в окислительной среде. Реакции, протекающие при старении в естественных условиях, в большинстве случаев носят характер окислительной деструкции



и представляют собой радикальноцепной окислительный процесс. Этот процесс активируется различными внешними воздействиями – тепловым, радиационным, химическим, механическим. Характерная особенность радикально-цепных окислительных процессов – возможность резкого замедления путем введения небольших количеств ингибиторов (стабилизаторов). Добавление стабилизаторов – наиболее эффективное средство защиты полимеров от старения. Стабилизаторы с высокой скоростью реагируют с пероксидными радикалами, обрывая цепной процесс окисления.

Наиболее эффективные ингибиторы, в частности, производные аминов и фенолов, с высокой скоростью реагируют с пероксидными радикалами, обрывая цепной процесс окисления. Другие соединения, например, диалкилпропионаты, взаимодействуют с гидропероксидами, разрушая их без образования свободных радикалов.

*Воздействие света.* На свойства полимеров сильно влияет солнечный свет. Старение полимеров под его действием получило название фотодеструкции. Фотодеструкция полимеров в общем случае представляет собой сложный многостадийный процесс. Важнейший способ повышения стабильности полимерных материалов – введение в полимерную матрицу светостабилизаторов, которые поглощают часть химическиактивного света и превращают превращенную энергию в тепло. В качестве светостабилизаторов применяют производные о-гидроксибензофенона, бензтриазола, триацетонамина.

По механизму действия фотостабилизаторы делятся на три группы:

- поглотители УФ - излучения (абсорберы);
- "тушители" возбужденных состояний (квенчеры);
- ингибиторы радикально-цепных процессов фотоокисления.

Абсорберы предотвращают проникновение УФ-излучений в материал. Эффективность их защитного действия определяется способностью поглощать свет в той же области света, что и полимер. При этом абсорберы не должны подвергаться различным побочным реакциям, приводящим к их химическим превращениям и быстрому расходованию. Типичными УФ-абсорберами являются производные оксибензофенонов, оксибензотриазолов, сложных эфиров бензойной, тарафталевой, салициловой кислот с резорцином и другими фенонами.

*Основные представители светостабилизаторов.*

- 2,4-Дигидроксибензофенол — эффективный светостабилизатор лакокрасочных покрытий, менее эффективен при стабилизации полиолефинов, поливинилхлорида, полиэфиров. Светостабилизатор ацетатного волокна. Дозировка — 0,1-5 %.

- 4-Аллкокси-2-гидроксибензофенол (Бензон ОА) — светостабилизатор полиолефинов, полистирола, поливинилхлорида, ацетобутирата целлюлозы и др. Дозировка — 0,5-1,5 %. Светостабилизатор полиолефиновых, полиамидных и полиэфирных волокон. Дозировка — 0,5 %. Допущен к применению в полимерах контактирующих с пищевыми продуктами.

• 2-Гидрокси-4-метоксибензофенол (Бензон ОМ) — светостабилизатор полистирола, пентапласта, поливинилхлорида, ацетобутираля целлюлозы, полисульфонов и других полимеров, а также полиэфирных, полиамидных и полиолефиновых волокон.

- 4-Гептилокси-2-гидроксибензофенол – неокрашивающий светостабилизатор поливинилхлорида, полиэтилена и других полимеров.

• 2-(2-Гидрокси-5-метифенил)бензотриазол (Бензол П) – эффективный светостабилизатор ударопрочного полистирола, полипропилена, поливинилхлорида, АБС-пластиков. Не окрашивают полимерные композиции. Дозировка – 0,25-3 %.

*Антимикробные добавки* препятствуют зарождению и развитию микроорганизмов в полимерном изделии. Основной задачей антимикробных добавок является снижение количества микробов в массе изделия и на его поверхности. Очень часто рост микроорганизмов бывает незаметен (без видимых пятен или изменения цвета), но приводит к появлению запаха и увеличивает риск переноса инфекции. Предотвращение появления запаха особенно актуально в таких изделиях, как одежда и мешки для пищевых отходов. В некоторых случаях важно лишь предотвратить обрастание пластиковых изделий грибками и водорослями, которые выглядят очень неэстетично, особенно в пластиковых бассейнах и на пляжных сооружениях и бакенах.

К настоящему времени разработаны антимикробные добавки для широкого спектра полимеров – полиолефинов, полистирола и его сополимеров, полиамида и смесей ПК/АБС. По механизму действия антимикробные добавки можно разделить на 2 группы – микробиостатические и микробиоцидные.

Микробиостатические добавки замедляют процесс размножения микроорганизмов, но клетки не погибают, а только замедляется их рост. В зависимости от предназначения такие добавки подразделяются на бактериостатические и фунгистатические.

Микробиоцидные добавки уничтожают микроорганизмы полностью, значительно снижая их количество сразу же после контакта. В зависимости от предназначения такие добавки подразделяются на бактерицидные и фунгицидные.

Активность антимикробных соединений зависит от следующих параметров: концентрация активного компонента, рН, температура, тип полимера, метод ввода (с пластификатором или в расплаве) и время их контакта с полимером. Также следует учитывать такой немаловажный фактор, как чувствительность микроорганизмов. В большинстве случаев грамотрицательные бактерии менее чувствительны к антимикробным добавкам, чем грамположительные, так как обладают дополнительной мембраной, которая замедляет проникновение антимикробной добавки.

Взаимодействие микроорганизмов с пластиками может происходить тремя различными путями:

1. прямое разрушение, когда микроорганизмы используют пластик (или его компоненты – пластификаторы, добавки) в качестве питательной среды
2. разрушение или изменение внешнего вида изделия под действием продуктов метаболизма микроорганизмов (кислоты, ферменты, пигменты и т.п.)
3. образование колоний микроорганизмов на поверхности изделия, не наносящее видимого вреда изделию.

В большинстве случаев пластики повреждаются грибами, но и бактерии также вносят свой вклад, в основном питаясь различными органическими добавками, содержащимися в изделиях. Более всего воздействию микроорганизмов подвержены пластифицированный ПВХ, так как бактерии используют пластификатор в качестве источника питания и вспененные полиуретаны, из-за большого количества пор в которых накапливается пыль, влага и споры грибов.

Полиолефины в целом менее подвержены действию микроорганизмов, по сравнению с ПВХ и полиуретанами. Наиболее склонен к биоразложению низкомолекулярный полиэтилен (молекулярная масса менее 10000) и полимеры с небольшим количеством разветвлений (ПЭВП, ЛПЭНП). Также воздействию микроорганизмов подвержены пластики, полученные из капролактама. Но, тем не менее, в результате исследований различных синтетических волокон и тканей было выяснено, что на поверхности полиэфирных, полипропиленовых и полиамидных волокон прекрасно развиваются стрептококки.

Взаимодействие микроорганизмов с полимерами может проявляться следующим образом:

Появление пятен или изменение цвета происходит в результате воздействия внутриклеточных пигментов (в основном плесени – пенициллин и аспергилла) или внеклеточных красителей (продукты метаболизма бактерий)

Изменение электрических свойств (проводимости) и ухудшение изоляционных свойств происходит в основном из-за колоний микроорганизмов на поверхности изделия, которые не повреждают сам материал, но выделяют в процессе жизнедеятельности полисахариды

Изменение механических свойств в результате поедания бактериями функциональных добавок – пластификаторов и стабилизаторов. Это наиболее серьёзное проявление биоразложения пластиков

Загрязнение поверхности вследствие образования колоний микроорганизмов, которые создают микрошероховатости, на которых задерживается пыль

Повышенная проницаемость к газам и растворителям также возникает в результате повреждения поверхности изделия

Запах обусловлен выделением продуктов метаболизма микроорганизмов - аминов, аммиака и сероводорода.

Типы антимикробных добавок

По назначению антимикробные добавки можно разделить на 2 типа: Биостабилизаторы - защищают пластики от обрастания грибами,

водорослями, плесенью и т.п. и позволяют предотвратить разрушение пластиков микроорганизмами. Биомодификаторы - придают пластикам способность поддерживать стерильность поверхности в течение длительного времени и предотвращают появление запаха.

Первыми биостабилизаторами были соединения мышьяка, серы, ртути или меди, например, Бордоская жидкость. Это был основной биостабилизатор, используемый в США до 30-х годов прошлого века. Затем, во время второй мировой войны, были начаты исследования, приведшие к получению органических антимикробных соединений.

Органические системы представляют собой низкомолекулярные, легкомигрирующие соединения, иногда содержащие ион металла. Они несовместимы с полимером, поэтому мигрируют на поверхность изделия и вступают во взаимодействие с микроорганизмами. Добавки постепенно вымываются с поверхности изделия и защитный слой восстанавливается за счёт запаса в массе изделия.

Номенклатура применяемых добавок довольно широка, около 20-и производителей выпускают порядка 80-и наименований антимикробных добавок. Среди основных соединений можно назвать: 10,10-оксибисфеноксисарсин (ОВРА), трихлоргидроксидифенилэфир (Triclosan), n-октил-изотиазолинон (ОИТ), 4,5-дихлор-2-n-октил-4-изотриазолин-3-он (ДСОИТ), меркаптопиридина оксид (Pyrithione), бутил-бензтиазолинон (Butyl-BIT), N-фтордихлорметилтиофталимид (Sanitized PL), металлсодержащие биостабилизаторы - оловоорганические соединения и соединения серебра, полимеры, обладающие антимикробным действием (полифосфонаты, поли-N-галогенпиридин, поли (стирол-дивинилбензол) сульфамид)

В качестве неорганических антимикробных систем в настоящий момент используются в основном соединения серебра и цинка. Такие соединения практически инертны и начинают выделять ионы серебра (которые с древних времен известны как прекрасное антибактериальное средство) только при взаимодействии с влагой. Ионы серебра способны изменять метаболизм микроорганизмов, в основном взаимодействуя с ферментами. Основными преимуществами таких соединений является высокая термостабильность (до 500 °С) и очень низкий уровень токсичности – допущены к использованию в косметических продуктах и прямому контакту с пищевыми продуктами. Высокая термостабильность позволяет использовать такие материалы для изготовления изделий из конструкционных термопластов.

Общие требования к антимикробным добавкам, используемым в качестве биостабилизаторов и биомодификаторов, одинаковы:

- низкая токсичность для людей, животных и окружающей среды как в процессе переработки, так и при использовании готовых изделий
- лёгкость переработки и применения
- совместимость с другими добавками (стабилизаторы, процессинги и т.д.)

- отсутствие негативного влияния на физико-механические или потребительские свойства изделия
- длительные сроки хранения готовой продукции и высокая эффективность

Также наблюдается возрастание спроса на биомодифицирующие добавки, позволяющие предотвратить появление запаха и способные воздействовать на широкий спектр микроорганизмов.

Другое перспективное направление – это использование полимерных нерастворимых антимикробных соединений. Они гораздо медленнее вымываются из изделия и могут быть регенерированы (например, при обработке хлорсодержащими соединениями во время химической чистки одежды).

Для изготовления пластиковых изделий, предназначенных к прямому контакту с пищевыми продуктами, разрабатываются натуральные антимикробные добавки (например, ферменты пероксидазы). В большинстве случаев эти натуральные антимикробные агенты комбинируют с добавками, повышающими совместимость с полимером и регулируемыми их миграцию.

*Антистатиками* препятствуют возникновению и накоплению статического электричества в изделиях из пластмасс. Накопление на поверхности электрических зарядов при трении или при разрыве контакта между полимером и проводником обуславливается высокими диэлектрическими свойствами. Действие антистатиков основано на повышении электрической проводимости материалов, это и обеспечивает утечку электрических зарядов. Антистатиками являются все порошки металлов и их оксидов, технический углерод, графит, ПАВ, некоторые полимеры с хорошими антистатическими свойствами. Антистатиками наносят на поверхность изделий из разбавленных (0,1-4 %-ных) растворов или дисперсий, либо вводят в состав материала.

Большинство полимеров является диэлектриками и имеет склонность накапливать на поверхности электростатические заряды, которые образуются при переработке полимеров в изделия. Способность вещества накапливать поверхностные заряды определяется величиной удельного поверхностного сопротивления.

Для того чтобы предотвратить накопление электростатических зарядов на поверхности изделий из ПМ, применяются антистатиками, которые делятся на две большие группы: внутренние и наружные. Наружные антистатиками наносятся на поверхность изделия. Они быстро уносятся с поверхности, тем самым требуя постоянного обновления покрытия.

Все промышленно используемые внутренние антистатиками представляют собой мигрирующие на поверхность добавки, которые, в свою очередь, подразделяются на 3 типа: анионные, катионные и неионогенные.

Ионные антистатиками используются в основном для полярных полимеров, таких как ПВХ. Их не рекомендуется применять в полиолефинах из-за низкой термостабильности.

Неионные антистатиками — это органические соединения дифильной структуры (содержащие в молекуле и гидрофобные, и гидрофильные части).

Эти соединения мигрируют на поверхность и, образуя водородные связи с атмосферной влагой, создают тончайший слой воды на поверхности изделия, по которому стекают заряды, образующиеся при переработке полимеров в изделия. Таким образом, свойства антистатиков этого типа в значительной степени зависят от атмосферной влажности.

В качестве внутренних антистатиков также могут применяться проводящие неорганические наполнители, например сажа, порошки металлов или углеродные волокна.

Относительно недавно на рынке появились полимерные антистатик постоянства действия на основе РЕВА (блок сополимер полиэфира и полиамида), свойства которых не зависят от влажности. Эти антистатик образуют электро-проводящие мостики аналогично цепочкам сажи, поэтому требуется значительный процент введения этих соединений (10-20 %).

Из-за дороговизны их рекомендуется применять для изделий, которым необходима постоянная и длительная защита от статического электричества. Преимущества этих антистатиков следующие:

- эффективность при низкой относительной влажности;
- незначительное изменение свойств поверхности (способность к нанесению печати, цветовая гибкость).

В качестве антистатиков может использоваться широкий спектр соединений:

- азотсодержащие соединения (длинноцепные амины, амиды или соли четвертичных аммониевых оснований);
- сульфокислоты и алкиларил сульфонаты;
- многоатомные спирты и их производные;
- производные полиэтиленгликоля;
- этоксилированные соединения.

Поскольку большая часть упаковочных материалов производится из полиолефинов, то более подробно рассмотрим антистатические присадки для этого типа полимеров. Глицерилмоностеарат (GMS).

При реакции глицерина с высшими жирными кислотами получают моно-, ди- и тризамещенные эфиры. Монозамещенные эфиры находят применение в качестве антистатиков. Данные соединения термостойки (до 300 °С) и разрешены к применению в пищевой упаковке при любом количестве в плёнке, но они менее эффективны, чем этоксилированные амины и диэтаноламиды при использовании в полиолефинах. Антистатик этого типа действуют в течение 1-2 мес., что вполне удовлетворяет сроку службы большинства упаковочных плёнок.

В пищевой упаковке также широко используются изделия из полистирола. Для таких изделий применяются другие типы антистатиков, например алкилсульфонаты. Алкилсульфонаты щелочных металлов – это высокоэффективные антистатик для полистирола и его сополимеров, ПВХ и ТПУ. Они разрешены к применению в пищевой упаковке, но основное применение они находят в производстве одноразовой посуды и товаров

народного потребления из ПС, АБС и т. д. Антистатики позволяют предотвратить притягивание пыли, что особенно заметно на белой посуде.

Свойства большинства антистатиков зависят от влажности атмосферного воздуха; при влажности менее 30 % эффективность традиционных антистатиков значительно падает.

На скорость миграции антистатиков влияют плотность и степень кристалличности полимера, поэтому для высококристаллического ПЭВП требуется больше антистатика, чем для ПЭНП.

*Регуляторы структурообразования* или *нуклеирующие агенты* вводятся с целью формирования желаемой надмолекулярной структуры в полимере и желаемых свойств. Часто используется мелкокристаллический материал, тугоплавкий, добавки титана.

*Антиоксиданты* предотвращают термоокисление в процессе переработки полимера и замедляют деструкцию материала во время хранения и эксплуатации изделия. К антиоксидантам относятся смеси соединений фенолов и фосфидов.

*Антипирены* значительно снижают горючесть полимеров. Специальные антипирены используют для производства негорючих пленок, листов и литевых изделий. К антипиренам относятся сульфат аммония, а также различные бромиды и хлориды.

*Антистатики* позволяют избавиться от статического эффекта, присущего всем полимерам. Антистатиками являются алкиламины.

*Скользкие добавки* (слипы) применяются в качестве внутренней смазки в полимере. Такие добавки уменьшают вязкость расплава и существенно повышают производительность экструзии. Придают поверхности пленок и других полимерных изделий большую гладкость, блеск, глянец. Уменьшают коэффициент трения готовых изделий. К скользким добавкам относятся производные высших жирных кислот.

*Антислипы* придают поверхности пленок шероховатость. Используются при производстве тары, мешков для упаковки сыпучих продуктов и прочих изделий, где шероховатость необходима. В качестве антислипа может использоваться сверхвысокомолекулярный полиэтилен.

*Антиблоки* препятствуют слипанию готовых изделий, что особенно важно при производстве пленок. Пакеты, изготовленные из пленки с добавлением антиблоков, легко раскрываются, а стенки пакета не слипаются. В качестве антиблоков используются кремневая кислота или амидные воски.

*Нуклеаты* увеличивают коэффициент светопропускания, повышая прозрачность пленок. Также нуклеаты оказывают влияние на надмолекулярную структуру полимера, делая ее более мелкозернистой, благодаря чему существенно сокращается время кристаллизации, и процесс охлаждения изделия осуществляется быстрее. Нуклеаты применяются исключительно для полипропиленовых материалов. В качестве нуклеатов используются бензоаты натрия или флуоресцентные органические вещества, поглощающие ультрафиолетовое излучение.

*Вспенивающие агенты* разрыхляют структуру полимера. Используются для производства пористых изделий. В качестве вспенивающих агентов применяются трифторхлорметан, бензосульфонилогидразин и другие вещества.

## **Тема 2.12 Полимерные пленочные материалы**

Полимерная пленка – гибкий и эластичный тонкостенный материал из одного или нескольких полимеров. Практически все основные полимеры обладают способностью к пленкообразованию, но наиболее популярны материалы на основе полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП), поливинилхлорида (ПВХ), полиэтилентерефталата (ПЭТ) и некоторых других полимеров. Применяется большое разнообразие видов полимерной пленки не только по типу сырья, но и по количеству слоев, толщине, газопроницаемости или барьерным свойствам, механическим характеристикам и областям применения.

Современные виды полимерных пленок дают возможность не только обеспечивать эстетически привлекательную упаковку практически для любого вида продукции, но также сохранять оригинальные свойства продуктов и защищать их от различных внешних воздействий. Примечательно, что всего несколько десятилетий назад отечественный рынок упаковки был ориентирован исключительно на производство одного вида полимерных пленок – однослойных. Сегодня же ассортимент производимой продукции существенно расширился благодаря современным разработкам в области химической промышленности, а также наличию новейшего оборудования на производствах.

Пленки популярны прежде всего из-за своей низкой сырьевой емкости при высоких характеристиках, что обуславливает высокую экономическую привлекательность применения пленок в различных областях. Классическим примером применения этого материала является тепличное сельское хозяйство. Другое основное направление для использования – огромный и постоянно растущий сектор пластиковой упаковки. Кроме того, полимерные пленки находят использование в строительстве, домашнем хозяйстве, как компоненты различных изделий, например, мебели или электроники, для ламинации картона и других материалов, в композитах и во многих других областях.

Виды пленок по строению:

- однослойные;
- многослойные.

Многослойная полимерная пленка состоит из трех основных слоев:

- Структурного – самого верхнего слоя, который защищает упакованную продукцию от воздействия большинства внешних факторов.
- Барьерного – внутреннего слоя пленки для дополнительной защиты от температурных перепадов, влаги, пара и т.д.



- Связывающего – промежуточного слоя, который находится между структурным и барьерным слоями полимерной пленки.

Помимо полимерных слоев в многослойных пленках для улучшения их качественных характеристик может также использоваться металлическая фольга и бумага.

Основными характеристиками пленок являются следующие параметры:

- прочность в различных направлениях;
- газопроницаемость, критически важная для упаковки и хранения пищевых продуктов;
- плотность, обусловленная применяемым сырьем;
- теплостойкость;
- химическая стойкость;
- эластичность;
- водопоглощение;

Кроме того, применимо к некоторым полимерным пленкам можно выделить прочие важные свойства. Так, полистирольные и поликарбонатные продукты обладают высокими оптическими характеристиками. Пленочный материал из полиамида имеет хорошую маслостойкость. Пленки из полиэтилена и полипропилена обладают водо- и химстойкостью. Важнейшую характеристику имеют термоусадочные пленки, они дают большую усадку под воздействием температурного поля. При этом «термоусадка» обтягивает продукт или изделие, которое необходимо упаковать, принимая его форму и придавая ему защищенность, герметичность и привлекательный вид.

*Виды пленок по функциональности:*

- Термоусадочная (PVC, LDPE, OPS, LLDPE, PET, различные виды многослойных) Основные свойства термоусадочной пленки - способность сокращаться под действием температуры и принимать форму упакованного изделия, высокая прозрачность и хороший блеск, высокая прочность, защита продукции от воздействия окружающей среды. Перфорированные термоусадочные пленки используются для упаковки хлебобулочных изделий.

- Скин-пленка (skin) Полиэтиленовая пленка с термоклеевым слоем. Отличные оптические и механические свойства, защита от пыли и влаги. Применяется для упаковки на картон и как аналог блистерной упаковки.

- Стрейч-пленка (PVC, LDPE, LLDPE - линейный ПЭВД) Основные свойства стрейч-пленки - высокая растяжимость, стойкость к проколу, защита от повреждений, загрязнений, высокая прозрачность, способность слоев пленки при соприкосновении прилипать друг к другу. Предохраняет грузы на паллетах от рассыпания и повреждения.

- Ламинированные пленки / материалы

Многослойные комбинированные материалы производятся на основе различных полимерных пленок (PP, PE, PA, PET), алюминиевой фольги и бумаги. Такие материалы имеют важные преимущества перед широко распространенными в качестве упаковки обычными пленочными материалами с печатью, благодаря: длительному сроку хранения

упаковочной продукции, высоким механическим свойствам, межслойной печати, улучшению внешнего вида упаковки. В зависимости от необходимых барьерных свойств, производитель подбирает оптимальный состав композиционных материалов, в некоторых случаях используется металлизация, покрытие термолаком и др. виды покрытий.

- Ламинированная бумага – комбинированный материал, состоящий из бумаги-основы и нанесенного на нее полимерного слоя – PE, PP, CPP (пленка соэкструзионная полипропиленовая) и т.д. Сочетая в себе свойства двух материалов: бумаги и полимерного слоя, ламинированная бумага является качественной упаковкой для многих видов товаров в фармацевтической, пищевой, легкой и химической промышленности. Возможно нанесение печати. Типы ламинированной бумаги: бумага/PE, бумага/PP, OPP (ориентированная пп пленка) /OPP/бумага, бумага/LDPE, бумага/Al/ LDPE, OPP/бумага/PP и т.д.

- вакуумные пленки – многослойные пленки, обладающие высокими барьерными свойствами, высокой газонепроницаемостью. Обеспечивают привлекательный внешний вид свежих продуктов, значительно продлевают сроки хранения, предотвращают запотевание, выдерживают высокие и низкие температурные режимы. Используются для вакуумной упаковки мясных и рыбных продуктов, колбас, полуфабрикатов, овощей и т.д. Существуют различные разновидности вакуумных пленок, свойства которых зависят от количества и типов слоев и добавок, применяемых при производстве пленки.

- пленки с "твист-эффектом"(PE, Полифан, Хайкор, PVC, BOPP)

Основное свойство твист-пленок – сохранять скрученное состояние, т.е. "хорошую память" - твист-эффект (это важно, например, при упаковке конфет). Пленка термосваривается, металлизуется и ламинируется, имеет хороший блеск, дает продуктам привлекательную форму, хорошо держит печать и имеет хорошие барьерные свойства.

- голографическая пленка (PET, PVC, BOPP, многослойные).

За счет высокого уровня яркости и блеска придает различной продукции эстетические свойства и неординарные оптические эффекты. Применяются также для "холодного" и "горячего" ламинирования, для изготовления голографического картона, бумаги, самоклеящихся материалов. Голографические пленки бывают прозрачные и металлизированные.

- вспененная пленка (пенополиэтилен, пенополипропилен)

Материал из гибкого пористого вспененного PE или PP, предназначенный для упаковки стеклянных, хрупких, бьющихся предметов и посуды, электронной, бытовой и промышленной техники, компонентов микроэлектроники и т.д. Применяется в качестве уплотнительной изоляционной прокладки для крышек, колпачков. Находят также широкое применение при тепло-, звуко-, гидро- и электроизоляции в строительстве, автомобилестроении, энергетике, электротехнике и легкой промышленности. Защищает от ударов, царапин, сколов.

- воздушно-пузырчатая пленка (воздушно-пузырьковая)

Пленка, которая производится из ПЭВД и состоит из нескольких слоев: 2-х слойная - слой гладкого полиэтилена и слой пузырьков, 3-х слойная - слой пузырьков между двумя слоями гладкого полиэтилена. Пленка обеспечивает защиту от ударов, предотвращает проникновение влаги, защищает от царапин, создает презентабельный внешний вид упакованному изделию, обладает гибкостью, позволяет изготавливать пакеты по индивидуальным размерам. Также применяется в качестве укрывного материала бассейнов, теплиц и как изоляционный материал в строительстве.

*Виды пленок по типу полимера:*

– PE - полиэтиленовая пленка (ПЭВД (LDPE), LLDPE, LDPE/LLDPE, NOPE);

– PE Соех -Соекструзионная полиэтиленовая пленка (возможны различные сочетания ПЭВД и ПЭНД). Данную пленку отличают повышенные оптические свойства. Также существенно увеличивается прочность пленки на разрыв, растяжение и прокол. Трехслойная структура позволяет достигнуть оптимальных технологических и эксплуатационных свойств пленки при минимизации ее себестоимости.

– PVC - поливинилхлоридная пленка (ПВХ) используется в качестве одноразовой упаковки продуктов длительного срока хранения.

– BOPP (двуосноориентированная полипропиленовая пленка) обладает превосходной прозрачностью, блеском и отличным внешним видом, высокой эластичностью и прочностью на разрыв (что позволяет применять пленки более тонкие по сравнению со многими др. пленками), отличными диэлектрическими характеристиками и барьерными свойствами на паро- и газопроницаемость и к посторонним запахам. Специальный слой сополимера, нанесенный методом коэкструзии, обеспечивает отличную способность к сварке.

– CPP (Cast (поливная) неориентированная полипропиленовая пленка) обладает высокой механической прочностью, высокой прозрачностью, блеском, превосходным внешним видом, повышенной стойкостью к кислотам и жирам, способностью к термической сварке, металлизации и нанесению любых видов печати. Благодаря высокой термической прочности полипропилена, упакованные продукты можно стерилизовать в пленке толщиной от 30 до 40 мкм, что позволяет избежать использования консервантов. На пленку можно наносить микроперфорацию, что дает возможность упаковывать продукцию в горячем виде. Применяется для ламинирования пленок, изготовления гибких упаковочных материалов.

– PP (неориентированная полипропиленовая пленка) характеризуется стойкостью к повреждениям и отличной свариваемостью, способностью к нанесению любых видов печати, безопасна при контакте с пищевыми продуктами.

– BOPS (двухосноориентированная полистирольная пленка). Применение: канцелярские товары, упаковка для цветов.

– PS (полистирольная пленка) – один из самых распространенных пластиков, в первую очередь благодаря его низкой цене. Обладает хорошей

влагонепроницаемостью, выдерживает низкие температуры, отличается стойкостью к кислотам и щелочам. Полистирольная пленка применяется на фасовочных автоматах для упаковки молочных и др. пищевых продуктов, для изготовления коррексов (подложек для конфет), одноразовой посуды, блистерной упаковки и прочей продукции.

– ПЕТ (полиэтилентерефталатная пленка) обладает высокой прочностью, высокими барьерными свойствами и температурной стойкостью. Применяется для производства упаковки из многослойных пленок на основе ПЭТ, ламинирования и металлизации.

#### *Способы производства.*

Существует два основных метода: каландровый; экструзионный. Каландровый вариант изготовления пленочного полотна базируется на формовке этого полотна в отверстиях между валками, которые вращаются. Чтобы пленка была равной толщины и с гладкой наружной текстурой, необходимо пропускать полимерную смесь через специальные щели. Каландровый метод используется для выработки пленочной продукции из разной степени жесткости композиций поливинилхлорида. Сначала в смеситель помещают полимерное сырье и добавки, дальше полученная гомогенная смесь движется к вальцам или в экструдер. После этого гомогенный расплав поступает в нужный зазор. Там и происходит формирование пленочного полотна. Метод каландрования используется значительно реже экструзии. Он менее производителен, но способен дать полимерную пленку с более точными размерными характеристиками, а также нанести нужную текстуру. Основным видом используемого оборудования является каландр, состоящий из 3-6 термостатируемых валов. Пленочное полотно формируется в зазорах между вращающимися валками каландра.

Экструзией называется одна из самых распространенных технологий производства изделий из пластмасс. Экструзионный процесс в простейшем виде представляет из себя выдавливание расплавленной полимерной массы через специальный формирующий инструмент (экструзионную головку). С точки зрения производства пленок, формирующая головка должна быть щелевой либо кольцевой, то есть подходящей для оформления тонкой полимерной полосы конечной ширины или пленочного рукава. Метод экструзии незаменим для выпуска многослойных полимерных пленок. В этом случае несколько экструдеров, загруженные разным типом сырья, работают в одну сложную по конструкции головку, оформляющую обычно нечетное (от 3 до 11) количество слоев с разными свойствами. Экструзия – технология производства, суть которой состоит в проталкивании расплавленной полимерной смеси через определенную щель в автомате. Метод экструзии применяется для изготовления пленочного материала из ПНД, либо ПВД.

*Соэкструзией* называется процесс получения за один цикл многослойных материалов, представляющих собой комбинацию из нескольких полимерных слоев. Метод позволяет изготавливать пленки с заданными

свойствами. Соэкструзия применяется только для полимеров с близкими условиями переработки.

### **Тема 2.13 Многослойные полимерные материалы и особенности технологий их производства**

К многослойными полимерными материалами (МПП) обычно относят материалы, состоящие из полимерных слоев. Это ориентированные и неориентированные пленки – полипропиленовые, полиэтиленовые, лавсановые, полиамидные. Разнообразие комбинаций этих пленок очень велико: ОПП/ОПП, ПЭТФ/ПЭ, ПА/ПЭ, ПЭТ/ОПП мет/ПЭ, ПЭТ/ПП и многие другие. К комбинированным же материалам (КМ) относят композиции, состоящие из слоев различной природы – полимерные пленки, бумага, алюминиевая фольга (ПЭТФ/АL/ПЭ, ОПП мет/Бумага, АL/Бумага, Бумага/ПЭТФ, Бумага/АL/ПЭ, АL/Бумага/ПП и др). Деление упаковочных материалов на многослойные и комбинированные достаточно условно. Многослойные и комбинированные материалы являются одним из видов композиционных материалов. Распространение многослойных материалов можно объяснить практически неограниченными возможностями варьирования их свойств за счет:

- выбора состава композиционного материала;
- установления порядка чередования слоев;
- обеспечения необходимого уровня адгезионного взаимодействия между слоями;
- выбора оптимальной технологии и оборудования для получения конкретного материала.

Порядок чередования слоев, т.е. структура композиционного упаковочного материала, определяется его функциональным назначением. Внешний слой (субстрат) осуществляет защиту от внешнего воздействия, а также служит основой для нанесения красочной печати. Он должен быть термостойким и не размягчаться в условиях термической сварки при формировании шва. Обычно это двухосноориентированные полиэфирные, полипропиленовые или полиамидные пленки, бумага, картон.

Внутренний слой обеспечивает герметизацию упаковки, а также защищает продукт от контакта с внешним слоем упаковки. Средний или внешний слой обеспечивают барьерные свойства.

В промышленных масштабах выпускается широкий ассортимент многослойных пленок и комбинированных пленочных материалов, число слоев в таких пленках составляет от 2 до 10 и более. При этом ряд слоев в такой системе может повторяться. Порядок чередования слоев, т.е. структура композиционного упаковочного материала, определяется его функциональным назначением, определяемым индивидуальными свойствами упаковываемого продукта, а также условиями и сроками хранения.

Многослойная пленка состоит из "структурных" слоев, обычно

снаружи, и барьерных слоев внутри, где необходимо "скрепляющие" слои используются в качестве клея между слоями.

Такие материалы имеют важные преимущества перед широко распространенными в качестве упаковки однослойными пленочными материалами, благодаря высоким механическим свойствам, межслойной печати, защищенной от повреждений, улучшению внешнего вида упаковки.

В зависимости от необходимых барьерных свойств, производитель подбирает оптимальный состав композиционных материалов.

Выбор того или иного типа упаковки обусловлен стремлением производителя товара придать ему более привлекательный внешний вид, сохранив при этом качество и, обеспечив гарантированные сроки хранения продукта. Используя комбинацию тех или иных материалов можно получить многослойные и комбинированные упаковочные материалы с заданными барьерными и прочностными характеристиками, а также материалы различные по внешнему виду.

Основными методами производства многослойных пленочных систем являются:

- соэкструзия (рукавная и плоскощелевая);
- экструзионное ламинирование;
- склеивание или каширование;
- нанесение покрытий из растворов и дисперсий;
- вакуумная металлизация.

#### *Методы производства многослойных пленочных материалов*

Монолитность композиционного упаковочного материала достигается за счет адгезии. На способности полимеров к адгезии основано их использование в качестве пленкообразующих материалов (клеи, герметики, покрытия), а также при получении наполненных и армированных полимерных материалов.

Для создания адгезионного соединения один из материалов должен быть пластичным, текучим (адгезив) а другой может быть твердым (субстрат). Иногда при соединении одинаковых по химической природе материалов возникает самослипаемость (аутогезия).

Некоторые распространенные полимерные пленки, имеют гидрофобную, малопористую поверхность, поэтому при использовании их в качестве конструкционных материалов при склеивании и комбинировании необходима специальная обработка, приводящая к повышению гидрофильности, шероховатости и изменению химического состава поверхности. Существуют различные способы активации поверхности с целью улучшения их адгезии. Ими могут быть механические, физические и химические способы.

Особое место среди перечисленных методов получения пленок занимает соэкструзия. Её основные преимущества – безотходность производства, экономичность и, самое главное, - возможность связывать в расплавленном состоянии взаимно несоединимые полимеры. В производстве соэкструзионных пленок участвуют, как минимум, два, а чаще большее

число экструдеров, снабженных совместной головкой.

В настоящее время одним из основных требований при производстве КПМ является высокая скорость их производства. Процессы формирования адгезионного взаимодействия при экструзионном ламинировании подразумевают формирование истинной поверхности контакта во время нанесения расплава на основу. При увеличении скорости процесса времени на смачивание поверхности становится все меньше. При очень высокой температуре расплава (300–320 °С) в нем могут протекать процессы сшивания, которые в основном локализованы во внешних слоях расплава и препятствуют в дальнейшем установлению интенсивного адгезионного взаимодействия. В связи с этим сопротивление расслаиванию по границе раздела слоев становится недостаточным для успешной эксплуатации. Поэтому улучшение эксплуатационных свойств композитов часто связано с изысканием методов регулирования адгезионного взаимодействия между компонентами гетерогенной системы.

Для изготовления многослойных и комбинированных упаковочных материалов существует несколько способов. Они отличаются между собой типом соединительного слоя. Соединение различных материалов между собой называют ламинированием или кашированием. Слова «ламинирование» и «каширование» в данном случае являются синонимами: в английском языке – "lamination" и в немецком - "kaschieren".

В таблице 15 приведены примеры некоторых КПМ и МПМ, получаемых вышеупомянутыми методами

Таблица 15 – Метод получения многослойных материалов

Метод получения	Материал
Нанесение покрытия из расплава	ОПЭТФ/ПЭ; бумага/ПЭ; БОПП/ПП; картон/ПЭ; AL /ПЭ
Нанесение клея из растворов или дисперсии	Бумага/AL; картон/AL; ПА/ПЭВД; ПЭТФ/ПЭВД
Совмещение посредством промежуточного слоя, наносимого из расплава	БОПП/ПЭ/AL /ПЭ; AL /ПЭ/бумага; AL /ПЭ/картон; ПЭ/ AL/ПЭ/картон; ПЭТФ/ПЭ/ AL /ПЭ
Совмещение посредством клеевого слоя	Многослойные пленки из ПП (ОПП, БОПП), в том числе металлизированные
Созэкструзия	Многослойные созэкструдаты ПА с ПЭ, сополимера этилена с виниловым спиртом с ПЭ и др.

К основным способам получения многослойных и комбинированных материалов относятся:

▪ *Клеевое ламинирование.* Используются различные типы полиуретановых клеев. Используется при производстве как МПМ, так и КМ. Выбор того или иного типа клея зависит от возможностей ламинирующего оборудования и конечных свойств предъявляемых к ламинату.

▪ *Восковое каширование* применяют в основном для изготовления таких комбинированных материалов как: А1/Бумага, ОПП/бумага, ПЭТФ/Бумага. В качестве соединительного слоя служат углеводородные микровоски, модифицированные различными органическими добавками.

▪ *Экструзионное ламинирование* – используется расплав ПЭНП для создания комбинированных упаковочных материалов, в основном А1/Бумага. Также этот принцип используется для получения ламинированной бумаги и структур типа ОПП/ПЭ, где толщина слоя полиэтилена меньше 20 мкм.

▪ *Соэкструзия* применяется только для получения многослойных полимерных пленок, соединение слоев происходит в состоянии расплава. В основном применяется для получения барьерных пленок.

▪ *Термокаширование* - соединение происходит при подаче пара (до 180 °С) между материалами, имеющими термосклеиваемые слои. Для производства упаковочных материалов практически не используется.

*Ламинирование* – это соединение двух или более материалов с помощью склеивающего вещества либо нанесения на один материал расплава другого материала. Материал сложной структуры (ламинат), получаемый таким образом, обладает физическими, химическими и механическими свойствами, образующимися в результате комбинации свойств составляющих его материалов. Таким образом, каждый из составляющих ламинат материалов вносит свои полезные свойства, а их сочетание, взаимное влияние и даже усиление качеств образует совершенно новый материал.

Для получения многослойных полимерных пленок, в том числе с использованием алюминиевой фольги и бумаги, применяются следующие технологии ламинации:

- «мокрая»;
- «сухая»;
- под давлением;
- с использованием расплавленных масс;

#### *Вакуумная металлизация*

В последние годы резко возросло использование металлизированных полимерных пленок и бумаги. Металлизированные материалы успешно конкурируют на рынке упаковки с КПМ на основе алюминиевой фольги, причины этого:

- относительно невысокая себестоимость;
- значительное снижение расхода металла (толщина наиболее часто употребляемой фольги составляет 7–12 мкм, а слоя металла на пленке или бумаге - 0,01–0,3 мкм);
- более широкие возможности применения;
- привлекательный внешний вид и легкость печати.

Напыление позволяет экономить до 98–99 % металла, использовать более безопасные в экологическом отношении технологии и при этом иногда выигрывать в качестве пленок. Наиболее распространено термическое



напыление алюминия с декоративной целью и для повышения барьерных свойств пленок. В последнее время развивается метод распыления с помощью магнетрона. Это позволяет наносить слои даже из высокоплавких металлов и их сплавов, а также химические соединения металлов, например, нитриды или оксиды.

Металлизацию пленок осуществляют в вакуумных камерах, где при высоком разрежении испаряют металл и осаждают его на поверхность полимера, перематываемого с одного рулона на другой.

Металлизация приводит к увеличению барьерных характеристик пленки, увеличению прочности, увеличению стойкости к различным веществам. Пленка становится светонепроницаемой, что особенно важно для продуктов чувствительных к свету.

Подбор материала и исполнение упаковки зависят от состояния продукта – твердого, жидкого или газообразного, а также его особенностей – температуры, размера и тому подобное. Очевидно, что выбор упаковки должен соответствовать требованиям технологии упаковочного оборудования, а так быть безопасными при производстве.

Материалы на основе алюминиевой фольги представляют собой пленки с высокими барьерными свойствами. В большинстве случаев на базе этих материалов изготавливают различные виды эластичной упаковки (пакеты), используя тонкую алюминиевую фольгу - 7-14 мкм.

Металлизированные пленки используются для длительного хранения пищевых продуктов, обладающих повышенной чувствительностью к воздействию влаги, солнечного света, посторонних запахов и др. Запечатывание еще больше повышает светонепроницаемость материала, что особенно важно при использовании прозрачных пленок. Запечатанная ПП-пленка, ламинированная металлизированным ПП, применяется для упаковки и длительного хранения (от 8 недель) картофельных чипсов.

## **Тема 2.14 Адгезия, адгезивы (клеи) и термосклеивание (термосваривание)**

Тенденция развития технологии склеивания полимерных изделий нуждается в разработке надежных и экономичных методов для соединения требуемых комбинация материалов, при недоступности других способов соединения – посредством сварки, винтов или заклепок. Использование клеев, отвечающих таким требованиям, как прочность, эластичность и возможность сочетания с традиционными способами соединения, открывают технологиями склеивания широкий спектр применения. К основным преимуществам клеев относится возможность их применения для соединения материалов с сильно различающимися свойствами. Необходимо, чтобы клеевые конструкции имели гарантированную высокую прочность. Для оптимизации свойств клеевых соединений таких как прочность,

долговечность, все подверженные механической нагрузке участки должны исследоваться в равной мере.

Механическую прочность клеевого соединения определяют два важных фактора: адгезия и когезия. Явление адгезии лежит в основе образования прочного контакта (склеивания) между твердым телом – субстратом и клеящим агентом – адгезивом, являющимися основными компонентами адгезионного соединения. В волокнистых ПКМ субстратами являются волокна, а адгезивами – полимерные матрицы (связующие).

При контакте апплицируемого клея и поверхности субстрата на межфазных границах и прилегающих слоях происходят различные взаимодействия.



Рис. 31. Схематичное изображение клеевого соединения

В тоже время в самом склеиваемом материале, а также на клее-адгезиве существует внутреннее взаимодействие между молекулами, которые характеризуют прочность материала и прочность клея. Эта внутренняя прочность называется когезия.

При создании клеевых соединений должны учитываться следующие факторы:

- вследствие малых радиусов действия адгезионных сил (от 0,1 до 0,5 нм) для их реализации необходим хороший контакт между адгерендом (подложкой) и клеевым слоем;
- необходимо хорошее смачивание поверхности субстрата клея;
- межфазные взаимодействия затрагивают только поверхностные слои материалов;

Учитывая данные факторы, на практике необходимо руководствоваться следующими условиями:

- первым шагом для улучшения адгезии является очистка поверхности;
- шероховатость поверхности влияет на адгезионное взаимодействие и должна учитываться при склеивании;
- чрезмерная шероховатость не улучшает адгезию, так как смачивание перестает быть оптимальным;
- выбор клея должен производиться в зависимости от характеристик поверхности полимера и должен всегда обеспечивать хорошее смачивание поверхности;

- если адгезия остается недостаточной, то для ее улучшения может быть использована модификация поверхностных слоев.

**Состав и основные разновидности клеев.** Клеи – природные или синтетические вещества, применяемые для соединения материалов за счет образования адгезионной связи клеевой пленки со склеиваемыми поверхностями. По физическому состоянию (при температуре 20 °С) клеи делятся на жидкие и твердые. Жидкие клеи наиболее часто используются при изготовлении самоклеящихся материалов. Они состоят из адгезива, растворителя или диспергирующей среды, а также включают различные добавки, модифицирующие свойства адгезива. Твердые клеи состоят из термоплавкого адгезива и добавок. В современных самоклеящихся материалах используются органические клеи на основе акриловых полимеров или каучуков.

Большинство клеев, используемых в современных самоклеящихся материалах, представляют собой водные дисперсии. После нанесения клея на подложку вода в процессе сушки испаряется. Органические растворители по причине их экологической опасности в последнее время в состав клеев не включаются. Сравнительно недавно были разработаны УФ-отверждаемые акрилатные клеи. Входящая в их состав фотополимеризующаяся композиция отверждается под действием УФ-излучения. Акрилатные УФ-клеи характеризуются наилучшей по сравнению с другими видами клеев химической и физической стойкостью. Каучуковые термоплавкие клеи используются сравнительно редко. Для нанесения на подложку термоклей расплавляется. К достоинствам подобных клеев относится хорошая адгезия к влажным поверхностям, а к недостаткам — низкая технологичность нанесения на подложку и низкая стойкость к высоким температурам.

Съемный клей характеризуется более высокой адгезией к этикетке, чем к этикетируемому материалу, а также высокой когезией. Величина адгезии съемного клея к этикетируемому материалу должна быть также согласована с прочностью этикетки на разрыв. Благодаря этому возможно удаление наклеенной этикетки без повреждения товара или его упаковки, клеевого слоя и самой этикетки. После этого этикетка может быть переклеена на другой товар. Этикетка со съемным клеем прилипает к этикетируемому материалу, после чего не должно происходить значительных изменений адгезии.

Постоянный клей обеспечивает устойчивое соединение этикетки с поверхностью товара или его упаковки. При попытке удаления этикетки обычно происходит ее разрыв или разделение клеевого слоя. Для постоянного клея характерна очень высокая адгезия и к материалу этикетки, и к поверхности товара или его упаковки, а также высокая когезия. При применении постоянных клеев процесс приклеивания этикетки включает два этапа: прилипание и закрепление. В процессе закрепления адгезия клея к поверхности, на которую нанесена этикетка, должна достигнуть максимального значения. При работе с высокоскоростными этикетировочными линиями очень важно иметь возможность оперативного

исправления ошибки при наклейке этикетки. Для этого разработаны постоянные клеи, окончательное закрепление которых происходит лишь через несколько часов после приклейки. До этого времени они работают как съемные клеи и позволяют удалять и переклеивать этикетку.

На величину адгезии оказывают влияние факторы, обусловленные особенностями этикетуемых материалов, условиями нанесения этикетки, условиями транспортировки, хранения и потребления товара с нанесенной на него этикеткой.

***Влияние на адгезию особенностей этикетуемых материалов.***

Значительное влияние на величину адгезии оказывают шероховатость, поверхностное натяжение и геометрическая форма этикетуемого материала.

Высокая шероховатость, характерная для дерева, фактурной бумаги, картона, пенопластов, ткани, может существенно ухудшить адгезию. В случае если толщина клеевого слоя незначительна, клей покрывает только вершины макронеровностей и не проникает во впадины. В результате уменьшается площадь контакта клея и поверхности, на которую наносится этикетка.

Для хорошей адгезии поверхностное натяжение клея должно быть ниже поверхностного натяжения этикетуемого материала. В случае если это условие не соблюдается, необходимо повышать поверхностное натяжение этикетуемого материала, например путем его обработки коронным разрядом. Поверхностное натяжение постоянных клеев (в особенности клеев на основе акриловых полимеров) изготовители самоклеящихся материалов понижают путем введения в их состав специальных добавок. Съемные клеи наоборот должны иметь высокое поверхностное натяжение.

При нанесении на поверхности сложной формы или значительной кривизны (например, ампулы, бутылки малого размера) этикетка сильно деформируется. Если материал этикетки достаточно упругий, она будет стремиться вернуться к плоской форме и клеевой слой будет подвергаться высоким нагрузкам. В этом случае предъявляются повышенные требования к адгезионной и когезионной прочности клея. Необходимо также отметить, что для хорошей адгезии этикеток поверхности, на которые они наносятся, должны быть очищены от пыли, жиров, остатков химических веществ, использовавшихся при производстве товара или упаковки, и т.п.

***Влияние на адгезию условий нанесения этикетки.*** В зависимости от климатических условий этикетуемая поверхность может иметь отличную от комнатной температуру и быть покрыта слоем влаги, что отрицательно влияет на адгезию клея. При низких температурах клей становится тверже, что снижает его адгезионные свойства, в особенности способность к первоначальному схватыванию. При повышенной температуре клей, наоборот размягчается, что ухудшает его когезионную прочность. При нанесении этикетки на охлажденный товар на его поверхности может конденсироваться влага. Поскольку водно-дисперсионные клеи имеют

свойство абсорбировать влагу, их адгезия к влажным поверхностям может быть неудовлетворительной.

**Влияние на адгезию условий транспортировки, хранения и потребления товара с нанесенной этикеткой.** В процессе транспортировки, хранения и потребления товара на клеевой слой могут воздействовать низкие или высокие температуры, влага, воздух и солнечный свет.

Если этикетка наклеена в нормальных условиях и клей успел закрепиться, то влияние отклонений температуры и влажности на прочность клеевого слоя значительно снижается. Окисление клеевого слоя в результате реакции с кислородом ведет к повышению твердости и ухудшению адгезионных свойств клея. С течением времени этот процесс завершается полной потерей самоклеящимся материалом эксплуатационных свойств. Скорость окисления возрастает при повышении температуры. Клеи на основе акриловых полимеров мало склонны к окислению. Для повышения стойкости к воздействию кислорода каучуковых клеев в их состав вводят специальные стабилизаторы.

Негативное влияние на свойства клеевого слоя, в особенности при использовании прозрачного этикеточного материала, оказывает УФ-излучение. Если акрилатовые клеи характеризуются очень высокой светостойкостью, то светостойкость каучуковых клеев не велика. Для повышения долговечности самоклеящегося материала необходимо соблюдать правила его хранения.

Склеивание гофрированного и многослойного картона, а также склеивание картонной тары и упаковки производят различными клеями, которые условно можно разделить на: *жидкие твердеющие клеи, клеи постоянной липкости и клеи-расплавы.*

*По происхождению* связующего, клеи классифицируют на три группы: *природные, синтетические и комбинированные.*

В первую группу входят клеи «животные» (глиотиновые, казеиновые, альбуминовые и др.), растительные (на основе крахмала, декстрина, соевого протеина и др.) и минеральные (силикатные, асфальтовые, битумные и др.). Во вторую группу входят синтетические клеи на основе термопластичных смол (поливинил-ацетатные, полиамидные, поливинилхлоридные и др.) и терморезистивных смол (феноло - и мочевиноформальдегидные и др.). В третью группу-клеи на основе природно-синтетических связующих (латексно-казеиновые, декстрино-поливинилацетатные и др.).

Наибольшее применение для картонной упаковки получили жидкие водные клеи на природной и синтетической основе.

Клеи на основе крахмала и его производных наиболее применимы при склеивании картона. Для приготовления крахмальных клеев используются различные виды крахмалов.

Таблица 16 - Сравнительная характеристика крахмалов, применяемых для приготовления клеев

Свойства	Крахмал на основе:
----------	--------------------

	тапиоки	пшеницы	кукурузы	картофеля
Влажность. %	10-13	17-20	10-13	10-13
Массовая доля протеинов, %	0,1	0,1	0,45	0,35
Массовая доля липидов, %, не более	0,1	0,1	0,9	0,8
Зольность.%, не более	0,25	0,25	0,25	0,15.
pH (20 % раствора)	6-7	6-7	6-7	6-7
Амилоза, %	16-18	20-22	25-28	25-28
Амилопектин, %	82-84	80-78	75-72	75-72

В настоящее время гофрокартон склеивают преимущественно клеевое суспензией кукурузного крахмала. Например, в 1 т гофрокартона массой 500 г/м<sup>2</sup> на долю крахмальной суспензии может приходиться 20-50 кг. Приготовление крахмального клея для производства гофрокартона более эффективно осуществлять не с помощью отдельных реакторов, а на специализированных установках, функционирование которых взаимосвязано с работой гофроагрегатов. Это необходимо, поскольку высокие клеящие способности крахмальной эмульсии сохраняются в течение 4-6 ч.

К преимуществам специализированных установок по изготовлению клея относятся: полностью автоматизированный процесс; получение клея стабильного качества; экономичность и высокий КПД; низкие эксплуатационные затраты.

Основой *декстринового клея* является декстрин - продукт модификации крахмала. Такой клей имеет значительную силу сцепления - склеивание происходит быстро, что является эффективным при использовании клея на быстроходных упаковочных машинах при изготовлении и скреплении картонных коробок и ящиков.

Из *клеев животного происхождения* наибольшее распространение получили клеи на основе казеина (казеиновый, казеиново-крахмальный, казеиновый В-105, «Экстра») с жизнестойкостью 6-12 месяцев. Казеиновые и казеиново-крахмальные клеи надежно скрепляют картон, бумагу и пергамент, их также часто используют для приклеивания этикеток.

*Силикатный клей* на основе жидкого натриевого стекла относится к клеям минерального происхождения. В основном его используют для склеивания отдельных слоев гофрированного картона. Силикатный клей представляет собой 35 % раствор жидкого стекла, полученный растворением твердого силиката натрия. При производстве этих клеев применяют каолин, латексы и другие компоненты.

Среди *синтетических клеев* наибольший удельный вес приходится на клей ПВА - водную дисперсию поливинилацетата (ГОСТ 18992-80 «Дисперсия поливинилацетатная гомополимерная»). Клей ПВА белого цвета, обладает быстрым изначальным схватыванием с образованием эластичной пленки. Его можно применять для склеивания бумаги и картона. Клей ПВА получил наибольшее распространение при автоматизированном склеивании клапанов

картонных пачек и коробок.

При изготовлении картонной упаковки нашли применение клеи на основе латексов, представляющих собой водные дисперсии синтетических каучуков. Эти клеи, а также костные клеи применяют при изготовлении клейких лент и этикеток, становящихся клейкими после увлажнения.

Клеи-расплавы часто используются как при изготовлении картонной упаковки, так и в процессе упаковывания разнообразной продукции. Они изготавливаются на основе сополимеров этилена с винилацетатом, модифицированных полиолефинов, полиамидов, полиизобутиленов, полиэфиров, сополимеров стирола с бутадиеном и других полимеров, эфиров канифоли и нефтяных парафинов. Клеи-расплавы представляют собой порошкообразные, гранулированные, пастообразные или кусковые (прутки, ленты, полосы и т.п.) композиционные материалы. При повышении температуры до 70-230 °С они переходят в вязкотекучее состояние, характеризующееся повышенной липкостью. В этом состоянии клей-расплав подается с помощью шестеренчатых, плунжерных, шнековых насосов или иным образом. На склеиваемые поверхности клеи-расплавы наносятся с помощью специальных пистолетов и клеевых аппаратов. После быстрого соединения поверхностей клей в течение 1-5 с остывает, твердеет и быстро схватывается. Это позволяет обеспечить большую производительность оборудования и высокую прочность склеивания. Кроме этого, клеи-расплавы не содержат в своем составе растворителей. Поэтому процесс склеивания более безопасный в санитарном и противопожарном отношении. Клеи-расплавы универсальны. Их можно использовать для соединения разнородных материалов: картона с полимерами, металлами, бумагой, тканью и т.п. В отличие от других клеев, клеи-расплавы стабильны и могут длительно храниться. Клеевые соединения имеют высокую прочность, устойчивость к влаге, химическим веществам и микроорганизмами, а также к действию низких температур. Клеи-расплавы нашли широкое применение при изготовлении коробок, банок, пакетов, пачек, лотков.

### **Глава 3. Экструзия полимерных пленок и листов**

#### **Тема 3.1 Входной контроль полимерного сырья**

Качество изделий из полимерных материалов зависит в первую очередь от качества сырья. Сырье контролируют как на заводе, изготавливающем сырье, так и на перерабатывающем предприятии. Поступающие на переработку полимерные материалы подвергают входному контролю в соответствии с требованиями соответствующих ГОСТ, ТУ и т. д.

Наиболее часто возникает необходимость в проверке на соответствие стандартам таких характеристик, как показатель текучести расплава (ПТР),

влажностное содержание и объемные показатели. В зависимости от специфики получаемых изделий проверке могут подвергнуться и другие показатели.

Большинство полимерных материалов изготавливают в виде гранул или порошков. Оптимальный размер гранул зависит от вида материала и метода его переработки. С повышением температуры плавления материала размер гранул рекомендуется уменьшать. Размер гранул термопластов колеблется в большинстве случаев от 2 до 6 мм.

Гранулометрический состав полимерных материалов характеризуется размером отдельных частиц и содержанием частиц различных размеров (фракций), выражаемых в % к общей массе материалов. Гранулированные материалы состоят из частиц приблизительно одинаковой формы и размеров. Единичные гранулы отличаются по размерам обычно не более чем на 30-40%. Иногда присутствуют более крупные включения, состоящие из нескольких гранул (непрорезанные гранулы) и пылевидные частицы, но их содержание невелико (3-4%).

Гранулометрический состав порошкообразного сырья зависит в определенной степени от условий транспортировки и хранения. Для получения стабильных по качеству изделий гранулометрический состав многих марок сырья регламентируется стандартами. В стандартах на гранулированное сырье предусматривают допустимые колебания размеров гранул, минимальное содержание непрорезанных гранул, посторонних включений, пыли.

Для определения размеров частиц и фракционного состава порошкообразных и гранулированных полимерных материалов используется большое число экспериментальных методов: ситовый (при размерах частиц от 0,06 до 10 мм), микрометрический (при размерах частиц от 0,001 и до 0,06 мм) и седиментационный (при размерах частиц от 0,0001 до 0,06 мм).

Ситовый анализ заключается в разделении пробы материала по фракциям путем просева через набор сит с различными ячейками и определении остатка на каждом сите.





Рис. 32. Классификация контроля исходного полимерного сырья

Седиментационный метод основан на определении скорости оседания взвешенных в газе или жидкости твердых частиц под действием силы тяжести, которая зависит от размера взвешенных частиц и плотности дисперсионной среды (закон Стокса).

Известно несколько вариантов седиментационный анализа (оптический, пипеточный, весовой и т. д.) однако при использовании полимеров чаще всего применяется метод седиментационной турбодиметрии.

Метод прямого измерения размеров частиц применяется для анализа гранулированных полимерных термопластов и эластомеров. Для испытания отбирают пробу материала массой 100 г и просеивают через сито с достаточно крупным размером ячейки. Взвешивают общее количество частиц, прошедших через сито, и определяют содержание (в %) пылевидной фракции. Оставшийся в сите гранулированный материал рассыпают ровным слоем на гладкой горизонтальной поверхности, извлекают из него непрорезанные гранулы и посторонние включения и взвешиванием определяют их содержание в сырье.

Затем произвольно из пробы выбирают 10 частиц, исключают из этого количества самую крупную и самую мелкую частицы и измеряют размеры оставшихся восьми гранул. В протокол испытаний заносят среднеарифметические результаты указанных измерений.

Сыпучестью называется способность материала равномерно истекать через отверстие в стенке сосуда. Сыпучесть чаще всего характеризуется временем (в секундах), необходимым для опорожнения металлической

воронки с цилиндрическим отверстием определенных размеров, или скоростью (в кг/с) вытекания материала из воронки.

Очевидно, что хорошей сыпучестью должны обладать те порошкообразные и гранулированные полимерные материалы, которые подаются на перерабатывающее оборудование при температуре ниже температуры размягчения полимера (к таким материалам относится подавляющее большинство полимеров).

На сыпучие свойства полимеров существенное влияние оказывают межчастичное взаимодействие (внутреннее трение), влажность материала, плотность, гранулометрический состав и другие факторы.

Тонкодисперсные порошки, как правило, малосыпучи. Это связано с тем, что частицы порошка из-за сильноразвитой поверхности обладают повышенной сорбционной способностью и легко поглощают из окружающей среды влагу. Присутствие в порошкообразном материале влаги способствует его слеживанию, комкованию и сводообразованию, что существенно ухудшает сыпучие свойства материала. С увеличением размера частиц сыпучесть порошкообразного или гранулированного материала возрастает, однако лишь до определенного размера частиц (3-3,5 мм), при превышении которого сыпучесть материала начинает ухудшаться.

При определении угла естественного откоса сыпучий материал свободно насыпают на горизонтальную поверхность в виде конусообразной горки. Угол между образующей и основанием этого конуса называется углом естественного откоса, а чем выше сыпучесть порошка, тем меньше угол естественного откоса. Угол естественного откоса у порошкообразных и гранулированных полимерных материалов находится, как правило, в интервале от 30 до 50°.

Порошкообразные и гранулированные полимерные материалы, обладающие плохой сыпучестью, при хранении быстро слеживаются и зависают на стенках бункеров перерабатывающего оборудования, в результате чего нарушается равномерность его питания.

Нарушение подачи материала в экструзионных машинах приводит к пульсации давления на выходе из пластикационного цилиндра и к колебаниям производительности установки. Полученные при этом профильные изделия существенно разнотолщинны в продольном сечении, а также имеют шероховатую поверхность. При экструзии пленок неравномерность подачи материала вызывает образование складок и морщин, а иногда приводит к местным разрывам полотна (или рукава).

При литье под давлением на поршневых машинах полимеров с недостаточной сыпучестью порция материала, которая поступает за один цикл из бункера в материальный цилиндр, может существенно различаться от цикла к циклу, при этом величина пробки нерасплавленных гранул перед литьевым плунжером, а следовательно, и потери давления будут от цикла к циклу также заметно изменяться. Все это вызывает значительное колебание массы готовых изделий (до  $\pm 15\%$ ), а в ряде случаев недолив или образование облоя.

Содержание влаги в сырье, а также общее количество влаги и летучих - важнейшие показатели качества сырья, оценка которых предусмотрена для многих полимеров. Присутствующая в веществах влага может быть кристаллизационной, химически связанной с веществом, количество которой зависит от давления паров в веществе и от относительной влажности воздуха. В полимерном материале определяют только адсорбционную внешнюю влагу.

Присутствие влаги и летучих часто отрицательно сказывается на технологических свойствах полимерных материалов, поэтому при их хранении и транспортировке необходимо использовать герметичную упаковку, а перед подачей в производство обязательно проводить контроль качества сырья на соответствие его стандартам по данным показателям.

Стандартами допускается несколько методов измерения содержания в полимерных материалах влаги и летучих. Содержание влаги и летучих можно определить по потере массы испытуемого материала после нагревания и выдержки при определенной температуре в термошкафу.

Насыпная плотность и удельный вес выражаются массой единицы объема (в  $\text{г/см}^3$  или  $\text{кг/м}^3$ ) и объемом единицы массы (в  $\text{см}^3/\text{г}$  или  $\text{м}^3/\text{кг}$ ) свободно насыпанного материала. Они связаны между собой обратно пропорциональной зависимостью.

Насыпная плотность утряски и обратная ей величина (удельный объем утряски) характеризуют свойства сыпучих материалов после их уплотнения после утряски до постоянного объема. Коэффициент уплотнения представляет собой отношение плотности материала в отформованном виде к насыпной плотности сырья.

### **Тема 3.2 Оборудование экструзионной линии**

Процесс экструзии полимеров на одношнековых (одночервячных) машинах – это процесс получения из исходного полимерного материала (гранулы, порошок) непрерывных профильных изделий (труб, листов, пленок и т.п.) путем непрерывного выдавливания расплава через формирующий инструмент (головку).

Основным рабочим органом одношнекового экструдера (Рис. 33) является обогреваемый материальный цилиндр (1), внутри которого вращается шнек, называемый иногда червяком (2). Привод вращения шнека осуществляется двигателем (6) через редуктор (5). Шнеки характеризуют длиной ( $L$ ), диаметром ( $D$ ), геометрией поперечного сечения канала шнека (высотой нарезки, углом подъема, шириной гребня нарезки), шагом  $t$ , степенью сжатия  $i$ , и числом заходов нарезки.

Глубина винтового канала переменна по длине шнека: уменьшается по мере удаления от загрузочного окна. В зависимости от перерабатываемого материала и назначения одношнекового экструдера шнеки имеют разное

отношение длины к диаметру ( $L/D$ ). Наиболее часто используются шнеки с  $L/D = 20 - 25$ .

Материал в виде гранул (крошки) или порошка подается в бункер-дозатор (4), откуда поступает через загрузочное окно в материальный цилиндр и попадает на витки шнека.

Попав на витки шнека, материал перемещается в винтовом канале, образованном внутренней поверхностью материального цилиндра и нарезкой шнека. При движении по винтовому каналу от загрузочного окна к головке материал уплотняется, расплавляется, из него удаляется воздух, происходит гомогенизация расплава.

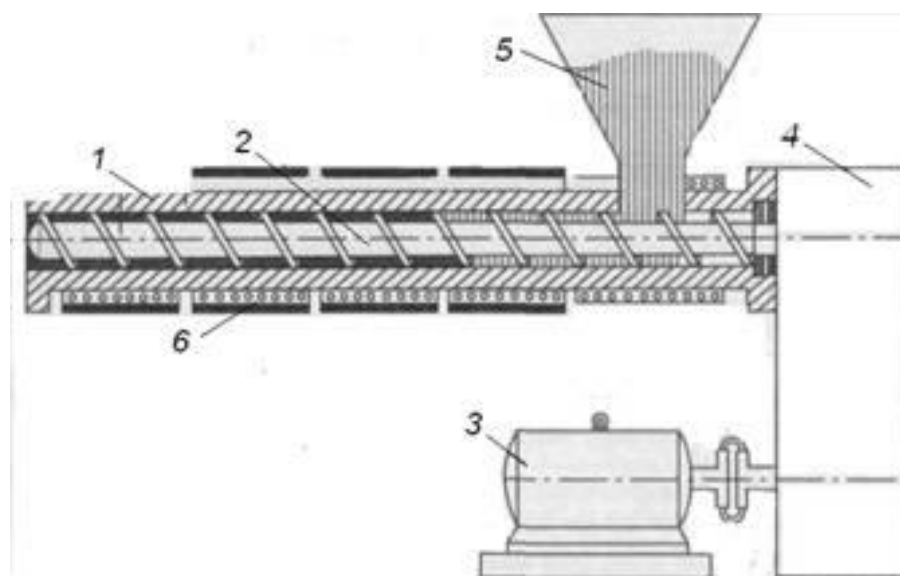


Рис. 33. Схема устройства одношнекового экструдера

В соответствии с характером процессов, протекающих в одношнековом экструдере в направлении движения материала выделяют 3 зоны (рис. 34):

- зона загрузки (питания) – длиной  $L_1$ ;
- зона плавления (пластикация) – длиной  $L_2$ ;
- зона дозирования (выдавливания) – длиной  $L_3$ .

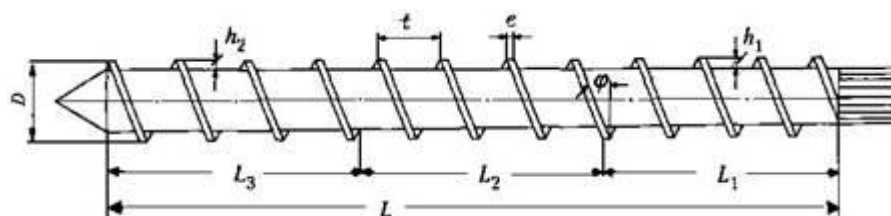


Рис. 34. – Схема деления шнека экструдера на зоны

Длина зон экструдера может колебаться в значительных пределах в зависимости от типа перерабатываемого материала (рис. 35).

В зоне загрузки (I) происходит прием перерабатываемого материала и его перемещение в направлении зоны уплотнения и плавления. Чтобы

материал не подплавлялся и не образовывал пробку, загрузочную горловину охлаждают водой.

Перемещение материала по направлению к формующей головке будет происходить только в том случае, если сила трения материал - поверхность шнека будет меньше, чем материал - поверхность материального цилиндра.

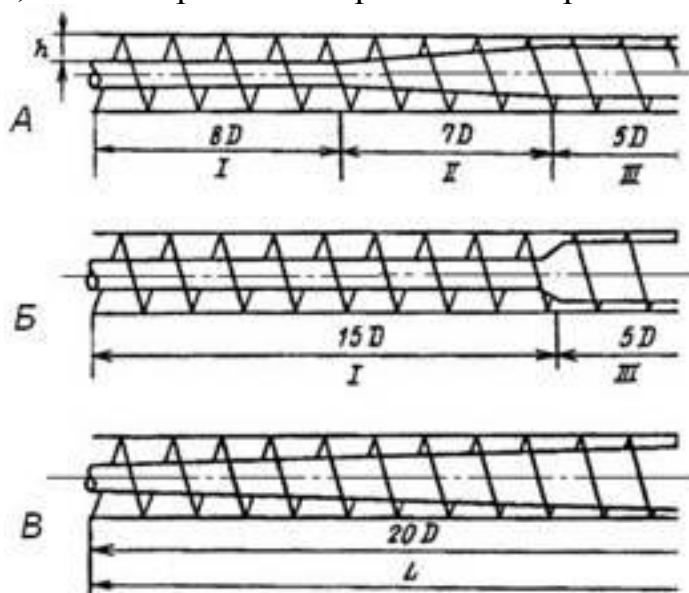


Рис. 35. Основные типы шнеков для экструзии термопластов:  
 а – шнек общего назначения с тремя (I, II, III) зонами;  
 б – шнек для переработки высококристаллических полимеров,  
 в – шнек для экструзии ПВХ

Коэффициент трения термопластичных материалов возрастает до температуры плавления (текучести), а затем снижается. Поэтому при переработке ряда материалов внутри шнека в зоне загрузки предусматривают охлаждающий канал.

В зоне плавления (пластикации) (II) происходит переход материала в вязко-текучее состояние, его уплотнение и удаление воздушных включений. Канал червяка в этой зоне выполняется с постепенно уменьшающимся объемом, что достигается либо уменьшением глубины винтового канала  $h_1$ , либо шага винтовой линии  $t$ , или обоих параметров.

В начале зоны плавления (пластикации) происходит под-плавление полимера, примыкающего к поверхности цилиндра. Расплав постепенно накапливается и воздействует на убывающую по ширине пробку (рисунок 3) поскольку глубина нарезки шнека уменьшается по мере продвижения материала от зоны I к зоне III, то возникающее давление заставляет пробку плотно прижиматься к горячей стенке цилиндра, где и происходит плавление полимера.

В зоне пластикации пробка плавится также и под действием ем тепла, выделяющегося из-за внутреннего, вязкого трения в материале в тонком слое расплава (поз. 3 на рис. 36), где происходят интенсивные сдвиговые деформации – материал пластицируется, т.е. переходит в текучее состояние.

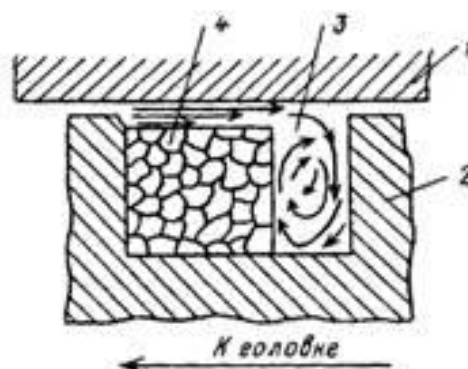


Рис. 36. Схема плавления пробки материала в зоне плавления в межвитковом сечении шнека:

- 1 – стенки цилиндра; 2 – гребень шнека; 3 – потоки расплава полимера;  
4 – спрессованный твердый полимер (пробка) в экструдере.

На поверхности пробки образуется тонкий слой расплава. Постепенно толщина этого слоя увеличивается, и в тот момент, когда ширина пробки уменьшится до 0,1-0,2 ширины винтового канала червяка, циркуляционное движение в слое расплава, собирающемся перед толкающей стенкой, разрушает остатки пробки, дробя ее на мелкие куски

Зона дозирования (III). Продвижение гетерогенного материала (расплав, частички твердого полимера) продолжает сопровождаться выделением внутреннего тепла, которое является результатом интенсивных сдвиговых деформаций в полимере. Расплавленная масса продолжает гомогенизироваться, что проявляется в окончательном плавлении остатков твердого полимера, усреднении вязкости и температуры расплавленной части.

В межвитковом пространстве расплав имеет ряд потоков, основными из которых являются продольный и циркуляционный. Величина продольного (вдоль оси шнека) потока определяет производительность экструдера  $Q$ , а циркуляционного – качество гомогенности полимера или смешения компонентов.

Загрузочный бункер – это та часть экструзионного агрегата, из которой гранулированный материал поступает непосредственно в экструдер. Обычно он просто просыпается под действие собственной тяжести. Однако для некоторых материалов такой способ невозможен и необходимо применение дополнительных устройств.

Загрузочное (входное) отверстие – часть экструдера, через которую материал вводится в канал шнека. Отверстие находится около первых нескольких витков шнека. Геометрия загрузочного отверстия должна обеспечить прохождение материала с высокой скоростью высыпания. Разрез нескольких загрузочных отверстий представлен на рис.

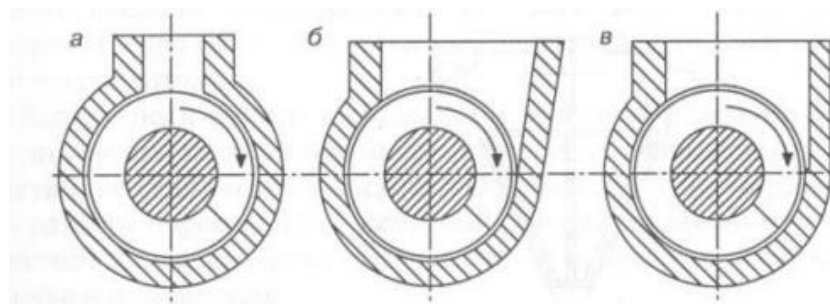


Рис. 37. Различные конструкции загрузочного отверстия

На рис. 37 а показана стандартная конструкция загрузочного отверстия, а на рис. 37 б представлен тип расширенного загрузочного отверстия, который применяют на экструдерах с загрузкой расплава. В конструкции на рис в представлена конструкция, в которой предусмотрена подрубка для улучшения загрузки полимера, а клин ограничен плоскостью, имеющей радиальное положение.

Требования к загрузочному устройству:

- обеспечение стабильной подачи сырья
- надежное охлаждение зоны загрузки
- надежная теплоизоляция загрузочной области от последующих зон экструдера
- способность развивать высокое давление

Хорошая теплоизоляция призвана ослабить поток тепла из нагретой рабочей части. Формование рукавной заготовки происходит в экструзионной головке, куда поток расплава полимера поступает из экструдера и затем выдавливается из кольцевого оформляющего зазора. Между головкой и цилиндром

### Тема 3.3 Раздув и прием рукавной пленки

Выходящая под небольшим давлением с определенной скоростью  $v_3$  экструзионная трубчатая заготовка подвергается охлаждению воздухом через кольцо 4 (Рис. 38) и в большинстве случаев вытягивается по длине – тянущими валками и раздувается по ширине воздухом, подаваемым внутрь рукава. Поэтому рукав должен обладать максимальной деформационной способностью, которая достигается за счет применения расплава с меньшим ПТР.

Процесс деформирования рукава происходит в интервале между головкой и линией затвердевания, а охлаждение продолжается вплоть до сжатия пленки тянущими валками. Таким образом, до линии кристаллизации происходит:

- разбухание (увеличение толщины) экструдата относительно размера кольцевого зазора головки;
- растяжение и/или раздув трубчатой заготовки;

- охлаждение расплава;
- кристаллизация (для кристаллизующихся полимеров).

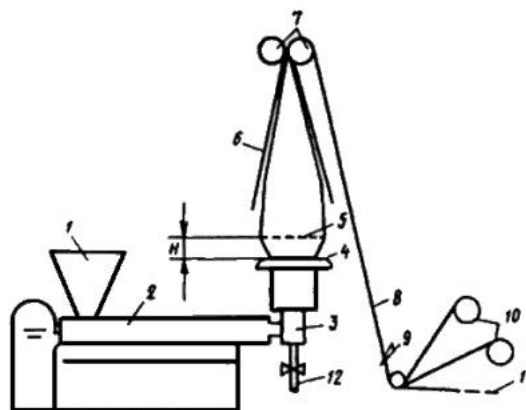


Рис. 38 Технологическая схема агрегата для получения рукавной пленки: 1 – бункер; 2 – экструдер; 3 – кольцевая угловая головка; 4 – полое кольцо для воздушного охлаждения рукава пленки; 5 – линия кристаллизации высотой  $H$ ; 6 – складывающиеся щеки; 7 – прижимные тянущие валки; 8 – пленка; 9 – ножи для обрезки кромок; 10 – намоточное устройство; 11 – кромки, отрезанные от пленки; 12 – патрубок подачи сжатого воздуха для раздува рукава

Эластическое разбухание экструдата происходит в результате реализации накопленной высокоэластической деформации полимерного расплава. Высокоэластическая деформация расплава образуется при прохождении его в формующих каналах головки, а ее величина тем больше, чем выше напряжение сдвига. Вытяжка и раздув рукава приводят к утонению заготовки и к ориентации цепей макромолекул в пленке (упрочнению).

Охлаждение и кристаллизация полимерного рукава необходимы для регулирования скорости ориентации и кристаллизации до линии кристаллизации, а выше ее – для охлаждения твердой пленки до температур, при которых полотно не будет повреждаться и слипаться, проходя между складывающимися щеками и далее в зазор между тянущими валками. Время охлаждения пленки лимитирует скорость ее отбора, т. е. производительность экструдера. Для увеличения интенсивности охлаждения при тех же габаритах установки и здания можно применять дополнительные вентиляторы, воздуходувки, охлажденный воздух и т. п.

Охлаждение рукава – обычный процесс передачи тепла от горячей поверхности к окружающей среде. Для расчета времени охлаждения используются обычные формулы, по которым можно определить высоту линии кристаллизации и уровень расположения тянущих валков. Последнее особенно важно, так как пленка, например из ПЭНП, не может иметь температуру выше  $50...60\text{ }^{\circ}\text{C}$  к моменту ее попадания в зазор между тянущими валками. С учетом силы сжатия рукава при более высоких температурах будет происходить слипание рукава. Большая часть вытяжки в



продольном направлении реализуется ближе к формирующей части головки, а раздува – ближе к линии кристаллизации. Изменяя скорость вытяжки, температуру и интенсивность охлаждения рукава, форму рукава, а следовательно и свойства пленки, можно получить рукав следующих форм (рис. 39). Форма *a* соответствует высокому расположению линии кристаллизации *H*, что приводит к недостаточному охлаждению деформируемого рукава. Пленка вначале растягивается в длину, а затем в ширину. Это сопровождается частичной переориентацией макромолекул. Форма *б* соответствует нормальной величине *H* при хорошей интенсивности охлаждения. Продольная и поперечная, ориентации при вытяжке и раздуве осуществляются почти одновременно. Пленка получается равнопрочной и равнотолщинной.

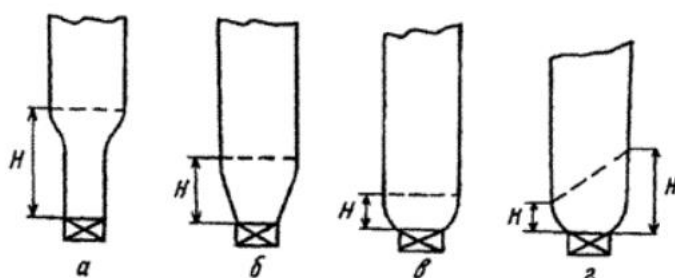


Рис. 39. Некоторые типичные формы рукавов пленки:  
*H* – высота линии кристаллизации; *a-г* – формы рукавов

Форма *в* соответствует резкому интенсивному охлаждению рукава, линия *H* мала. Пленка имеет преимущественно поперечную ориентацию, а для некоторых видов полимеров происходит уменьшение степени кристалличности.

Форма *г* соответствует неравномерному обдуву пленки охлаждающим воздухом по периметру. Пленка разнотолщинна, рукав несимметричен. Для большинства пленок, отвечающих общим требованиям к свойствам, в зависимости от их толщины значение *H* колеблется в пределах 0,3...2 м. Чем толще пленка (и соответственно экструзионная заготовка), тем больше *H*, и наоборот.

Изменение режимов охлаждения пленки существенно влияет на ее оптические свойства и отражается в такой комплексной характеристике, как высота линии кристаллизации *H* (рис. 40). Чем выше *H*, тем более длительное время расплав охлаждается. С учетом того, что в это же время происходит одно или двухосная вытяжка пленки, структура изделия претерпевает значительные изменения.

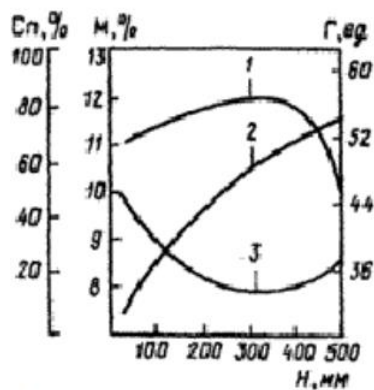


Рис. 40. Влияние высоты линии кристаллизации (Н) на глянец  $\Gamma$  (1), мутность  $M$  (2), светопропускание  $Sp$  (3) рукавных пленок из ПЭНП

### Тема 3.4 Оптимизация процесса экструзии

Температура в зонах цилиндра определяется свойствами перерабатываемого материала и вязкостью его расплава.

Таблица 17 – Ориентировочные температурные режимы экструзии рукавных пленок

Полимер	Температура цилиндра по зонам, °С				Температура головки, °С		Давление на расплав головки, МПа	ПТР, г/10 мин	Температура плавления полимера, °С
	I	II	III	IV	V	VI			
ПЭНП	125	135	135	145	140	140	10–15	3–6	105–108
ПЭВД (СД)	130	150	160	170	176,5	170	12–17	2–8	125–130
ПЭВП (НД)	140	160	175	180	180	182	13–19	2–8	165–170
ПП	185	215	235	245	250	250	15–20	1–6	160–168
СЭП	170	210	225	230	235	235	18–22	0,6	118–125
СЭВА	120	130	135	140	135	135	10–15	3–8	–

Из таблицы видно, что температура в зоне I выше температуры зоны плавления, вследствие того что значения температур, приведенные в таблице, соответствуют показаниям термопар, расположенных в теле цилиндра близко к нагревательным элементам, поэтому они не отражают истинной температуры полимера в этой зоне.

Следует иметь в виду, что недогретая пленка получается мутной. Ее невозможно раздуть. Для перегретой пленки характерно высокое положение линии кристаллизации, гуляние рукава.

В процессе производства рукавной пленки возникает проблема регулирования ее толщины. С помощью ультразвуковой измерительной техники (или других средств) проводят постоянные замеры пленки. Если регулятор фиксирует отклонение от заданного значения, регулировкой центрирующих

винтов (изменением положения дорна) производится грубая регулировка толщины в поперечном направлении, в случае экструзии плоской пленки толщину экструдата корректируют с помощью винтов регулируемой губы формирующей щели или путем изменения скорости отвода.

Существуют и другие возможности регулировки, например, при экструзии рукавной пленки за счет контроля над потоком воздуха, подаваемую для раздува рукава, обеспечивается соблюдение ширины пленки, а равномерность хода полотнища достигается с помощью кромкоулавливателей.

Факторы, влияющие на толщину пленки:

- . ширина зазора щели;
- . скорость подачи расплава;
- . скорость тянущего устройства.

Увеличение зазора кольцевой щели ведет к возрастанию разнотолщинности. При увеличенных шорах возрастает длина пластического участка рукава, так как большая толщина заготовки требует более длительного охлаждения; рукав в этих случаях чрезвычайно неустойчив, а влияние внутренней поверхности кольцевого канала головки на реологические свойства потока при этом очень велико, так как в широких зазорах линейная скорость потока низкая.

Если толщина пленки слишком велика, необходимо увеличить скорость вращения тянущего вала. В противном случае, если пленка слишком тонкая, необходимо снизить скорость вращения тянущего вала.

Увеличение степени раздува также влечет за собой резкое увеличение разнотолщинности пленки, особенно в поперечном направлении. При увеличении степени раздува прогрессивно падает толщина пленки в местах так называемых «стыков» (*стыком* называется линия сая двух потоков расплава после обтекания ими дорна в головке). На практике стараются работать со степенью раздува не более 2,5-3, поэтому в производстве пленки применяются головки с очень большим диаметром кольцевой щели (например, 300-400 мм), а приемно-намоточное устройство располагают так, чтобы «стыки» попадали в зону обрезки сгибов сложенного рукава.

При получении разнотолщинной пленки следует произвести настройку головки экструдера.

### **Тема 3.5 Производство плоских пленок и листов**

Получение плоских пленок осуществляют подачей расплава плоского экструдата либо на поверхность охлаждающего барабана либо в холодную проточную воду. Толстые пленки и листы производят в основном первым способом. Известно, что плоские листы и пленки могут быть получены и на каландрах. Однако экструзионный способ подготовки листового или пленочного расплава имеет ряд несомненных преимуществ:

- большую производительность;
  - лучшее качество листа или пленки за счет меньшей термоокислительной деструкции;
  - меньшую трудоемкость и большую безвредность процесса, и т. д.
- Сочетание процесса подготовки экструдата – заготовки на экструдере с калибровкой и охлаждением его на каландре дает несомненное преимущество по всем перечисленным выше позициям перед чисто каландровым способом получения.

Для получения тонких аморфных пленок из кристаллизующихся полимеров применяют охлаждение экструдата в холодной воде различной температуры. Основной схемой является экструзионная машина, оснащенная плоскощелевой головкой. Продавливаемый расплав попадает в водоохлаждающей ванны. Расстояние, которое проходит экструдат от головки до уровня воды, колеблется в пределах 5...15 мм. Далее охлаждаемая пленка проходит в воде и через направляющий валок тянущими роликами подается под боковые ножи для обрезки кромок; другой парой тянущих роликов пленка подается на намотку в рулон.

Листы получают (рис. 41) с помощью двух основных агрегатов: экструдера 1 с плоскощелевой головкой 2 и валкового агрегата 3, 4 типа каландра (трех- или четырехвалкового). Экструзионная заготовка – полуфабрикат, проходя через фиксированный зазор, калибруется по толщине и полируется по двум поверхностям валками каландра. В горячем состоянии у листа обрезаются кромки двумя ножами 5. Теплый лист 6 далее поступает на рольганг 7, где происходит его окончательное охлаждение. Движение листа после каландра осуществляется тянущим устройством 8, после которого он обрубается по ширине ножом типа гильотины 9. Листы нужной длины складываются на транспортную тележку 10.

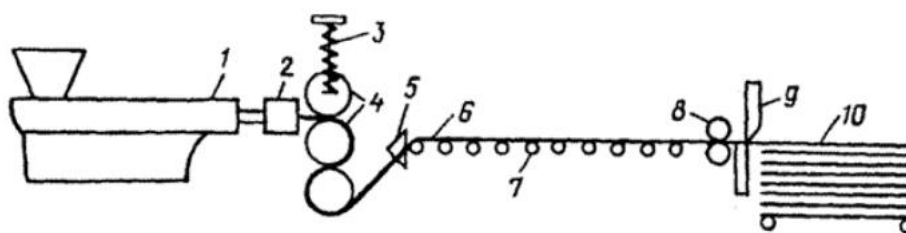


Рис. 41. Технологическая схема агрегата для получения листов: 1 – экструдер; 2 – листовальная головка; 3 – механизм для регулирования зазора между валками; 4 – гладильно-калибровочные валки каландра; 5 – ножи для обрезки кромок; 6 – лист; 7 – рольганг; 8 – тянущее устройство; 9 – гильотинный нож; 10 – штабель листов

Основное оборудование, применяемое для получения плоских пленок – экструдеры с типичным отношением  $L/D = 25...35$ , а листов –  $10...25$ . Причина применения длинношнековых экструдеров та же, что и для рукавных пленок: уменьшение пульсации расплава. Короткошнековые экструдеры более дешевы, и для получения листа-заготовки допускается

определенное колебание  $\Delta Q$ . Последнее незначительно влияет на качество готовых листов, так как после экструдера заготовка проходит окончательное калибрование по толщине в регулируемых зазорах между валками каландра. Поверхность приемных устройств должна быть отполирована до зеркального блеска. Если необходимо получать изделия с рифленой или матированной поверхностью, то поверхность приемного устройства также должна иметь соответствующий профиль. Приемные охлаждаемые валки должны иметь равномерные температурные поля по всей поверхности. При медленном охлаждении на воздухе путь пленки или листа должен соответствовать условиям теплоотдачи и скорости их движения. Каландр – трех- или четырехвалковый с индивидуальным приводом каждого валка, желательно с Z-образным расположением валков. Рольганг – агрегат с многими валками, вращающимися свободно, или с индивидуальным приводом.

Основные технологические режимы экструзии плоских пленок те же, что и для рукавных. Специфика процесса состоит в последующих стадиях – охлаждение и образование соответствующей надмолекулярной структуры. При получении пленок с аморфизированной структурой применяется охлаждение расплава в ледяной воде или на поверхности холодного барабана. При получении толстых пленок поверхность барабана может иметь большую температуру либо даже дополнительный прогрев. Это необходимо для снижения остаточных напряжений, возникающих при резком охлаждении расплава. Окончательное охлаждение толстых пленок происходит на воздухе на пути их следования от приемного валкового оборудования до намоточного устройства. Расстояние между поверхностью головки и поверхностью приемного барабана или зеркала воды должно быть минимальным для предотвращения самопроизвольного растяжения пленок и сужения расплавленной ленты.

Режимы калибровки и полировки. Верхний и (под ним) нижний валок каландра являются калибрующими, т. е. разнотолщинная эструзионная листовая заготовка, проходя в строго фиксированный зазор между валками, выходит из него, имея одинаковую толщину. Температура поверхности верхнего валка при переработке ПЭНП 60...65 °С, ПЭВП 80...90 °С. Средний валок имеет соответственно температуры 80...85 и 80...100 °С, а нижний – 60...65 и 80...90 °С. Средний и нижний валки полируют поверхность листа. Для дополнительной полировки может применяться специальное устройство. Для усиления эффекта полирования нижний валок имеет несколько большую (на 10...15 %) скорость вращения, чем средний.

Окончательное охлаждение листа происходит на рольганге. В зависимости от толщины листа длина рольганга колеблется от 3 до 15 м. На рольганге наряду с охлаждением происходит и усадка листа по длине. Для листов и пленок этот эффект нежелателен, так как затрудняет дальнейшую их переработку в изделие, например методом вакуумного формования.

Виды брака при производстве плоских пленок и листов. Главные виды брака при производстве пленок и листов могут обуславливаться грубым

нарушением технологического регламента процесса и чисто механическими неисправностями оборудования.

- Глубокие продольные полосы, грубая поверхность пленок и листов могут быть обусловлены: о повреждениями поверхности формирующей щели; о образованиями большого количества подгоревшего материала на щели; о повреждениями поверхности валков каландра, охлаждающего барабана.

- Поры раковины, выпуклости образуются вследствие: о повышенного содержания влаги; о избытка легколетучих примесей.

- Большая усадка, анизотропия механических свойств обусловлены: о повышенной фильерной вытяжкой, вытяжкой на каландре; о слишком быстрым охлаждением на рольганге и вследствие этого фиксации остаточных напряжений.

- Разнотолщинность пленок и листов образуется из-за: о существенной пульсации расплава; о большой разнотолщинности экструдированной заготовки.

Повышенная хрупкость толстых пленок из кристаллизующихся полимеров может возникать по следующей причине: на стороне пленки, которая примыкает к поверхности барабана, фиксируется аморфная структура полимера. Внешняя сторона охлаждается наружным воздухом значительно большее время до той же температуры и полимер кристаллизуется в различной степени. Пленка приобретает структурную неоднородность по толщине, из-за чего дальнейшая переработка такой пленки затрудняется.

### **Тема 3.6 Термоусадочные пленки**

Пакетирующие оболочки из термоусадочной пленки широко применяются для скрепления транспортных пакетов как самостоятельно, так и в комплекте с другими средствами пакетирования, в том числе плоскими поддонами, подкладными листами и рамками. В оболочку из термоусадочной пленки могут помещаться единичные изделия, группа изделий или упаковочных единиц и транспортные пакеты или блок-пакеты на поддонах или без них.

Для получения укрупненных грузовых единиц из штучных изделий, тарно-штучных грузов (ящиков, мешков) или бандеролей на плоском поддоне или без него формируют многоярусный транспортный пакет или блок-пакет и скрепляют его плотно облегающей пакетирующей оболочкой, выполненной из термоусадочной пленки.

Термоусадочные пленки – полимерные пленки, способные сокращаться под воздействием температуры, превышающей температуру размягчения полимера.

Используются в качестве упаковочных материалов, так как при нагревании сжимаются и плотно обхватывают пакуемый предмет. Используются в качестве упаковочных материалов, так как при нагревании сжимаются и плотно обхватывают пакуемый предмет.

Пленки приобретают термоусадочные свойства в результате ориентации полимерного материала в высокоэластичном состоянии с последующим его охлаждением. Следствие этого – направленная ориентация молекулярных цепей полимера и возникновение в них напряжений. При последующих охлаждении и затвердевании эти деформации и напряжения фиксируются в материале (процессы стеклования и кристаллизации). При повторном нагревании (например, в термошкафу) в термоусадочных пленках протекают релаксационные процессы, и они стремятся вернуться к своим первоначальным размерам. Эту способность обратного возвращения называют памятью полимера или термоусадкой.

Термоусадочные пленки могут быть изготовлены из кристаллизирующихся полимеров, в том числе из ПЭНП, ПЭВП, ПП, сополимеров этилена с винилацетатом, ПВХ, сополимера винилиденхлорида и винилхлорида, полистирола и др.

В зависимости от степени усадки в продольном и поперечном направлениях различают пленки *однооспоориентированные* и *двухоспоориентированные*.

В зависимости от характера усадки изготавливают пленку двух типов:

- однооспоориентированная, с преобладающей усадкой в продольном направлении (60-80 %) и незначительной усадкой в поперечном (10-20 %);

- двухоспоориентированная, с близкими значениями усадок в продольном и поперечном направлениях (50-60 и 30-50 % соответственно).

В зависимости от технологии (со)экструзии термоусадочные пленки имеют вид:

- рукава; производится экструзией с раздувом рукавной заготовки;

- полотна; производится методом плоскошелсовой экструзии, либо рукав, произведенный методом экструзии с раздувом, разрезается вдоль подлине;

- полурукава; представляет собой свернутое полотно, произведенное методом плоскошелсовой экструзии, либо разрезанный рукав, произведенный методом экструзии с раздувом.

Таблица 18 – Марки и виды термоусадочных пленок

Марка пленки	Вид пленки	Рекомендуемая область применения
У	Рукав, полурукав, полотно	Упаковывание способом полной обертки одного или нескольких изделий общей массой до 5 кг
О	Рукав, полурукав, полотно	Упаковывание способом обертки бандеролью одного или нескольких изделий общей массой до 20 кг
Т	Рукав, полурукав, полотно	Упаковывание способом полной обертки одного или нескольких изделий общей массой до 20 кг
П	Рукав с фальцовкой, полурукав, полотно	Скрепление пакетов грузов

В зависимости от метода производства и требований потребителей термоусадочные пленки выпускаются толщиной от 20 до 250 мкм. Наиболее распространённые толщины пленок 25-50, 57-150 мкм.

Одним из самых распространенных способов получения термоусадочных пленок является экструзионный способ с пневмомеханической ориентацией рукавной заготовки. Обычная тонкая рукавная пленка может быть растянута до соотношения приблизительно 9 : 1 в продольном направлении и только 2:1 в поперечном. По этой причине такая пленка будет иметь очень большую усадку в продольном направлении и почти нулевую в поперечном. Получаемая пленка, получаемая таким образом, является одноосноориентированной.

Для получения сбалансированной термоусадочной пленки необходимо провести молекулярную ориентацию в обоих направлениях. Для этого, прежде всего, должны быть одинаковыми коэффициент растяжения в продольном направлении и коэффициент раздува (коэффициент растяжения в поперечном направлении). Однако на практике растяжение в продольном направлении превалирует вследствие сдвигового течения расплава при его прохождении через головку; а также оно предопределено формой пузыря и другими факторами.

Изготовление специальных усадочных (с термическим усадками до 50 %) пленок целесообразно разделить на стадии формования и растяжения заготовки, охлажденной до оптимальной с точки зрения ориентации температуры. Для этого используется так называемая технология Double-Bubble, при которой на первой стадии заготовка в виде расплава незначительно раздувается и охлаждается до заданной температуры ниже температуры плавления (текучести) полимера. После этого рукав складывается, повторно раздувается и вытягивается на второй стадии (при низкой температуре и высоком давлении) и окончательно охлаждается. В этом случае ориентация пленок и, соответственно, степень анизотропии возрастают во много раз. Значения термоусадок таких пленок приближаются к рассчитанным из условия полной обратимости деформации заготовки. Представленная технологическая схема позволяет получать высокоориентированные термоусаживающиеся пленки.

Свойства термоусадочных пленок:



- толщина и однородность толщины
- степень усадки;
- напряжение усадки;
- стойкость к разрыву;
- ударная прочность;
- стойкость к проколу;
- прозрачность;
- скольжение и отсутствие слипания;
- стойкость в УФ-излучению.

Величина термоусадки зависит от температуры процесса (температуры термоусадки). Так, для ПЭНП термоусадка происходит в интервале температур 106-121 °С, при этом раздув полностью компенсируется (усадка 100%) при температуре 117 °С. Если необходимо получить минимальное напряжение усадки, то процесс ведут в нижней части температурного диапазона; при необходимости достижения максимальной величины усадки - в средней.

С увеличением толщины пленки усадка в обоих направлениях уменьшается, что объясняется различными факторами, влияющими на формирование пленочного рукава, в том числе скоростями его охлаждения и снижением степени вытяжки.

Следует отметить, что увеличение молекулярной массы (уменьшение ПТР до 0,3 г/10 мин) улучшает формоустойчивость рукава, позволяет снизить его разнотолщинность, стабилизировать процесс во времени, способствует увеличению прочностных показателей пленки. ПТР существенно влияет на силу усадки, но степень усадки в продольном направлении, а также коэффициент раздува при сбалансированной усадке от него зависят мало. Чем ниже ПТР тем выше напряжение усадки. Это означает, что для толстой термоусадочной пленки предпочтителен низкий ПТР. Кроме того, низкий ПТР сочетается с пониженным коэффициентом раздува для сбалансированной усадки и с большой усадкой в продольном направлении.

### **Тема 3.7 Стретч-пленки**

Стретч-пленка— материал, обладающий способностью обратимо растягиваться с удлинением 200-300% и отличающийся от обычных полиэтиленовых пленок повышенной стойкостью к проколу и раздиру, а также способностью прилипать к самому себе, не приликая к обертываемому содержимому (умеренные избирательные адгезионные свойства). Стретч-пленка – один из самых перспективных и наиболее распространенных видов упаковочных материалов для пищевых продуктов, изделий бытового назначения, для фиксации габаритных грузов, в частности на паллетах, для

упаковки спрессованных в крупные брикеты твердых бытовых отходов, рулонных материалов и др.

Стретч-пленка может иметь однослойную или многослойную структуру с добавлением адгезивов для усиления сцепления и с отчетливо выраженной способностью к восстановлению формы после растяжения.

Структуру пленки можно представить в виде трех слоев: внутренний слой составляет 15% от толщины материала и обеспечивает липкость; средний слой составляет 60–70% и обеспечивает основные механические качества пленки; внешний слой, так называемый «блокирующий», составляет 15-25% и обеспечивает непроницаемость агентов липкости на внешнюю поверхность пленки.

Пленка производится методом экструзии с раздувом (рукавная экструзия) и плоскощелевой экструзией.

Стретч-пленка производится из модифицированного полиэтилена высокого давления, линейного ПЭНП, поливинилхлорида, сополимеров винилиденхлорила и мономеров, а также полистирола и полиэтилентерефталата. Наиболее распространенными видами сырья для производства стретч-пленок являются композиции: полиэтиленовые, поливинилхлоридные (ПВХ) и из сополимеров этиленвинилацетатов (ЭВА).



Рис. 42. Классификация стретч-пленок

Основная характеристика стретч-пленки – преретч. Это относительная длина, на которую может быть растянута пленка при обертывании паллеты, с обеспечением гарантированного скрепления и сохранения груза без повреждения пленки, в процентах.

Наиболее важные свойства пленки (паллетной и сенажной):

- прочность при растяжении:
  - а) в продольном направлении;
  - б) в поперечном направлении;
- предельное растяжение при разрыве, измеряемое в процентах:
  - а) продольное;
  - б) поперечное;
- стягивающее усилие – остаточное напряжение в пленке после растяжения и обмотки, обеспечивающее скрепление груза на поддоне;

- стойкость к проколу, надрезам и изгибу;
- стойкость к раздиру;
- липкость;
- прозрачность;
- достаточно низкий коэффициент трения для обеспечения движения (скольжения) пленки в упаковочной машине, но позволяющий складывать упаковки друг на друга.

Предельную фактическую способность полиэтиленовой стретч-пленки к растяжению, которая может достигать до 600 и даже 800%, следует отличать от так называемой гарантированной способности стретч-пленки к предварительному растяжению. Последняя характеристика определяет способность пленки противостоять мощному начальному рывку, имитирующему реальные условия работы пленки в высокоскоростных паллетообмотчиках. Чем выше степень растяжения пленки, тем эффективнее ее использование. Так, если пленка характеризуется линейным растяжением 300%, это означает, что пленка шириной 500 мм, толщиной 23 мкм и длиной 1 м растянется до 4 м, при этом ширина ее уменьшится до 400 мм. За счет этого при машинной упаковке расход пленки в 2 раза меньше, чем у ручной.

### **Тема 3.8 Контроль качества готовой продукции**

Продукция предприятий по переработке пластмасс должна соответствовать требованиям, изложенным в технической документации на изделие. С этой целью качество изделий контролируется непосредственно в цеху, а также в отделах технического контроля.

К методам испытаний продукции в обязательном порядке предъявляются несколько требований:

- быстрота проведения испытаний, чтобы результаты можно было использовать для контроля качества в условиях работы высокопроизводительных машин без создания задержек в производстве и отправке продукции;
- результаты должны быть воспроизводимыми в различных испытательных лабораториях и на различных испытательных машинах.
- обязательное условие – технологическая значимость результатов, которые должны отражать реальные функциональные свойства пленки.

Для проведения ряда испытаний специалисты отдела контроля качества продукции на предприятии подготавливают образцы, вырубая или вырезая их из полотна готовой продукции, или специально изготавливают стандартные образцы. Далее образцы кондиционируют (для завершения релаксационных процессов), выдерживая их не менее 24 ч при заданных условиях. Чтобы добиться достоверности сравнения, необходимо стандартизировать условия по температуре и влажности, которые воздействуют на полимеры до и во время испытаний.

Проведение испытаний регламентируется соответствующими стандартами. Так, контроль качества пленки полиэтиленовой производят в соответствии с ГОСТ 10354-82.

Основные определяемые параметры качества готовой продукции:

- толщина и разнотолщинность пленки (ГОСТ 17035-71);
- внешний вид полотна;
- прочность при растяжении (ГОСТ 14236-81);
- статический коэффициент трения (для пленки со скользящей добавкой по требованию потребителя);
- удельное поверхностное электрическое сопротивление (для пленки с антистатической добавкой по требованию потребителя, ГОСТ 6433.2-71).

Гигиенические показатели пленки (ГОСТ 22648-77):

- определение запаха и привкуса;
- определение концентрации формальдегида;
- определение изменения цвета и прозрачности дистиллированной воды после выдержки в ней пленки.

Для термоусадочной пленки дополнительно:

- усадку пленки в воздушной или жидкой среде;
- плотность намотки пленки в рулоне.

После проверки продукции на соответствие стандарту пленку упаковывают, маркируют и транспортируют на хранение или отгружают заказчику.

Мутность – это туманный или неясный вид прозрачного материала, возникающий при рассеянии света внутри или на поверхности образца. Мутность связана с внутренним рассеянием света. Материалы, имеющие мутность выше 30%, считаются диффузно пропускающими свет и подлежат тестированию.

Метод ISO 1003 позволяет оценивать степень рассеивания света при его прохождении сквозь пленку (мутность пленки). Низкие значения мутности указывают на высокую прозрачность пленки. Помимо информации о прозрачности и качестве поверхности пленки, мутность может также давать информацию и об однородности пленки.

Глянец – это отражение света от поверхности. Сильный глянец обусловлен гладкостью поверхности.

При изготовлении пленки могут возникать неровности поверхности, например избыточная вытяжка полотна до стадии деформационного упрочнения обычно снижает глянец. У раздувных пленок менее глянцевая поверхность, поскольку кристаллизация делает их поверхность шероховатой. Быстрая кристаллизация пленки с помощью охлажденного воздуха, направленного на рукав, снижает размер кристаллов и усиливает глянец.

Поверхность образца должна быть достаточно плоской, поскольку морщины, волны или кривизна поверхности могут существенно исказить результат испытаний. На испытываемых поверхностях не должно быть мусора или продуктов истирания. Метод оценки блеска поверхности пленок заключается в измерении с помощью рефлектометра отражающих свойств

поверхности пленки: чем выше отражательная способность поверхности, тем сильнее блеск.

*Оценка стойкости к воздействию атмосферных условий* используется для оценки стойкости полимерных пленок к воздействию атмосферных условий. Климат, время года, суток, присутствие или отсутствие промышленных загрязнений атмосферы, а также погодные колебания являются самыми важными факторами, поэтому результаты испытаний служат лишь для сведения.

Краткосрочные, ускоренные испытания в специальной камере, оборудованной угольной дугой в качестве источника света, могут указать относительные характеристики работы вне помещений, но не могут предсказать абсолютной длительной работоспособности.

#### *Испытания на истирание.*

Истирание – это поверхностное явление, которое происходит за счет механического воздействия и может существенно ухудшать некоторые физические (например, пропускание света), тепловые и механические свойства.

Абразивное истирание оценивается по изменению оптических свойств или же общей потере объема (с помощью машин для испытаний на истирание).

#### *Испытание на прочность при растяжении*

При этом испытании закрепленный образец пленки растягивается на разрывной машине с постоянной скоростью. Одновременно регистрируются и отображаются в виде графика изменение длины образца (L) и значения приложенного усилия растяжения (F).

Согласно стандарту испытания проводятся при скоростях деформирования пленки, равных 50, 100, 200 или 500 мм/мин. Разрывные машины для оценки прочностных характеристик полимерных материалов являются основным видом испытательного оборудования в лаборатории любого предприятия – производителя пленок.

Для практических целей наиболее важным является определение значений предела текучести и относительного удлинения, превышение которых в процессе эксплуатации пленки приводит к ее необратимой деформации.

#### *Испытание падающим грузом*

Испытание падающим грузом представляет собой механический процесс, при котором определенный груз с определенной высоты (66 см) падает на образец пленки. После испытания падающим грузом оценивается внешний вид поверхностей разрушения. При этом визуально определяют соотношение поверхностей пластичного и хрупкого разрушения. Анализ также может базироваться на использованной образцом энергии удара. Метод предназначен для определения прочности пленки на прокол под действием ударной нагрузки.

## Глава 4. Бумага и картон - сырьё, производство, свойства.

### Тема 4.1. Бумага и картон для упаковки

#### *История бумаги и картона.*

Технический прогресс в упаковочном деле связан с все более широким применением упаковки из бумаги и картона. Видовое разнообразие бумаги и картона, предназначенных для производства упаковки, в сочетании с комплексом потребительских свойств, поставило эти материалы во главу индустрии упаковки и роль их постоянно растёт.

В ряде европейских стран бумага получила название от своего предшественника папируса. Папирус научились изготавливать в Древнем Египте еще в 4-3 тыс. до н.э. При изготовлении писчего материала стебель папируса очищали от листьев, отделяя внешнюю лубяную оболочку. Рыхлую сердцевину расщепляли на тонкие полоски. Их долго вымачивали, отбивали молоточками и плотно укладывали в один слой. Последующий слой накладывали под прямым углом. Слои спрессовывали до получения тонкого и гибкого материала и высушивали его на солнце. Затем листы проклеивали смолами, чтобы при написании чернила не растекались. Со времен 1-й египетской династии (3 тыс. до н.э.) сохранился обрывок папирусной бумаги, в которую были завернуты кремневые орудия. С 1 тыс. до н.э. папирус начал распространяться по всему Средиземноморью. В Римской империи во времена правления императора Августа (1 в. до н.э.) из папируса производили 8 различных сортов бумагоподобных материалов. Первоначально такие материалы изготавливались из крапивы, изношенных веревок, тканей и не могли использоваться для письма, но его успешно использовали для обертывания и упаковывания.

Первые упоминания о бумаге в том виде, в каком она известна нам сейчас, были сделаны в 105 г. до н. э. Ли Янем в Китае. Процесс изготовления бумаги был изобретен Цай Лунем, придворным императора Хо Ти. Заслуга Цай Луна состоит в усовершенствовании уже известного в Китае способа изготовления бумаги и открытии основной технологической принцип производства бумаги - образование листового материала из отдельных волокон путём их обезвоживания на сетке из предварительно сильно разбавленной волокнистой суспензии. Метод Цай Луна позволил использовать для производства бумаги любое растительное сырьё и отходы; лубяные волокна тутового дерева и ивы, побеги бамбука, солому, траву, мох, водоросли, всякое тряпье, конопляные очёсы, паклю.

С X в. н.э. писчую бумагу начали производить из срезанных весной молодых побегов бамбука. Ветви долго вымачивали в воде, отделяли кору от древесины, полученную суспензию смешивали с известью, варили в течение нескольких суток и отцеживали. Полученную массу тщательно перетирали и помещали в черпальную форму, представляющую собой шелковое сито, натянутое на деревянную рамку или тонкую плотную циновку из побегов

бамбука. После того как стекала вода, высаженный слой волокон подпрессовывали вместе с формой, перекладывали сукнами, а затем отжимали под прессом. Листы отделяли от формы, высушивали и обрезали края. Для бытовых нужд, в том числе для обертывания и упаковывания товаров, использовали бумагу, которую изготавливали из рисовой или пшеничной соломы. А из коры сандалового дерева производили ароматные сорта бумаги [Малявин В.В. Китайская цивилизация. – М.:Астрель.-2000.-632с.].

Из Китая технология производства бумаги во II в. была завезена в Корею, в III в. В Синьцзян и Турфан, а затем и в Японию, где она выпускалась уже с VI века. В Центральной Америке бумагоподобные материалы изготавливались ацтеками задолго до прихода европейцев. Для этого использовались кора смоковницы и волокна агавы.

В начале VIII в. бумагу начали изготавливать в Индии. В 751 г. войско арабов разгромило армию китайского императора в битве на реке Тхераз. В плен к арабам попали китайские ремесленники, знающие технологию изготовления бумаги, которая была государственной тайной. В среднеазиатских мануфактурах секреты изготовления бумаги были заимствованы и освоены во второй половине VIII в. Основным центром производства бумаги в Средней Азии стал Самарканд. Местные мастера применили для растирания растительных волокон мельничные жернова. Пеньку и льняное «тряпье» вычесывали, обрабатывали раствором извести, размачивали и варили, добавляя золу, а затем размалывали. Для черпания бумажной массы использовалось сито из тонкой металлической проволоки. С целью улучшения свойств бумаги ее проклеивали крахмальным раствором.

Через Среднюю Азию и Персию бумажное производство проникло на Ближний Восток. В X в. бумагу производили во многих местах Арабского халифата - Багдаде, Дамаске, Палестине, Египте и Северной Африке. В XI в. о «бомбикине» (бумаге) узнали в Византии. Около 1150 г. бумагоделательная мастерская появилась в испанском городе Касатива, на завоеванной арабами территории. В 1154 г. первая бумажная мануфактура заработала в итальянском городе Фабриано. В 1189 г. бумажное производство появилось во Франции. В других странах Западной Европы с процессами бумажного производства познакомились в период крестовых походов. Первая в Германии бумажная мельница начала работать в Нюрнберге в 1389 г. Несколько позднее, в 1488 г. бумагу начали производить в Англии. В 1532 г. бумажная мануфактура появилась в Швеции, а в 1565 г. бумажная мельница заработала в Московии. Но еще раньше, примерно в конце XV в., бумажное производство появилось на западе Украины. Для изготовления бумаги в европейских странах использовалось пеньковое, льняное и хлопчатобумажное «тряпье». В остальном технология изготовления осталась традиционной (Рис. 43).

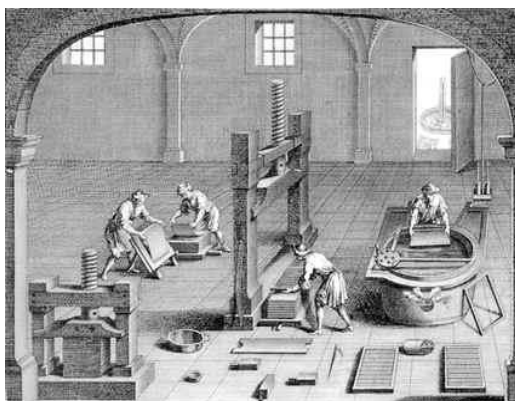


Рис. 43. Технологический процесс производства бумаги в средневековой мануфактуре

В Китае бумага первоначально использовалась для письма и рисования, которые выполнялись тушью с помощью кисточки. Другой областью применения бумаги стали книги. Древнейший образец рукописной бумажной книги - буддийская сутра «Пиюй цзин» (III в. н.э.). С VI в. н.э. возникло печатание с использованием высекаемых из камня клише. В дальнейшем эта технология привела к возникновению литографии - изображение наносилось на плоский камень, а затем отпечатывалось на бумаге. VIII в. в Китае начали применять ксилографию - печать с медных гравированных досок.

В период 1041 -1048 гг. в Китае кузнецом Би Шеном была изобретена печать с использованием подвижного шрифта, выполненного из обожженной глины. В 1340 г. появилась первая книга, напечатанная в две краски, что свидетельствовало об изобретении многокрасочной печати. Повсеместное распространение китайских печатных книг приходится на X-XIII вв. В XII-XIII вв. в Корее (а с XV в. - и в Китае) для печатания начали применять раздвижной металлический шрифт.

В средневековом Китае использование бумаги достигло колоссальных объемов. Несколько миллионов листов ежегодно тратили в минской империи на ведение государственных дел. Бумага шла на производство обоев, матрацев, одеял, ширм, занавесок, лубочных картин, талисманов, визиток, игральные принадлежности, географических карт, ассигнаций, ценных документов, трубок для фейерверков, воинских доспехов, использовалась для туалетных надобностей и заклеивания окон. Бумага обладала способностью к сохранению придаваемой ей формы, что нашло широкое применение в изготовлении бумажных журавликов, вееров, фонариков, воздушных змеев, конвертов, гирлянд и других изделий, характерных для Китая, Японии, Кореи и Юго-Восточной Азии.

Важнейшим изобретением, увеличившим потребление бумаги в Европе, стало изобретение книгопечатания Йоганом Гуттенбергом приблизительно в 1440 г. Во все более растущих объемах бумага начала использоваться для книг, газет, журналов, писем, ведения гражданских, церковных и государственных дел. В XV в. в Западной Европе появились бумажные листы с водяными знаками, на которых печатались ценные



бумаги. Всего лишь через 60 лет, в 1500 г. более чем в 260 европейских городах уже работали свыше 1500 типографий и несколько сотен «бумажных» мельниц.

С появлением в Европе бумажных мануфактур возникли первые попытки применения бумаги и в упаковочных целях. При этом использовались обрезки бумажных листов и пробные типографские оттиски. В средневековых городах Италии (Венеции, Флоренции, Милане, Падуе) возник обычай во время карнавалов и праздников бросать из окон и балконов в толпу брусочки и шарики из сахарной плавленной массы, завернутые в разноцветные бумажные обертки. Такие изделия, называвшиеся «конфетти» (confetti), являются одними из первых известных образцов бумажной упаковки - обертки. В XV веке в Венеции, а затем и в других городах Италии и Германии появились первые типографские марки, этикетки и ярлыки. С середины XVII века в лавках Англии бумага использовалась для заворачивания «колониальных» товаров - американского табака и китайского чая. В ХУН-ХУШ вв. в различных странах Европы бумагу стали применять для изготовления простейших бумажных пакетов и как оберточный материал.

В середине XVI в. появились первые образцы прессованного картона (фибры). Полагают, что слово «картон» происходит от итальянского «cartope», что означает «твердый», «жесткий». С развитием в Европе книгопечатания для переплетов первоначально применяли деревянные дощечки и шпон, которые обклеивали бумагой, обтягивали кожей, тканью и пергаментом. Затем в качестве обложки начали использовать несколько листов бумаги, склеенных между собой заваренным крахмальным клейстером или декстрином и пропущенных через пресс. Этот материал - прообраз современного картона - применялся для переплетов книг и журналов, далее - для изготовления футляров и как упаковочный материал. Кроме этого, в конце XVIII в. начал использоваться новый материал - папье-маше. Он изготавливался из бумажной массы с добавлением крахмала, декстрина, гипса, мела, каолина. Из папье-маше делались игрушки, муляжи, футляры, шкатулки, коробки, ларцы.

Долгое время бумага изготавливалась примитивным ручным способом. В 15–17 вв. для помола и приготовления бумажной массы использовался водяной. Предприятия этой эпохи были мануфактурами, где преобладал ручной труд.

В Российской империи быстрый рост количества бумажных мануфактур приходится на эпоху правления Петра I. Указом 1720 г. предписывалось производить на «бумажных» мельницах книжную, писчую и оберточную бумагу. Из картузной бумаги в то время производились кульки, пакеты, обертки для пачек табака и различная подарочная упаковка.

Противоречие между ростом потребности в бумаге и ее ручным способом изготовления, требовавшего большого количества квалифицированных работников, привело на рубеже XVIII-XIX вв. к разработке машинного способа производства бумаги. Так в 1798 г. для отжима и разглаживания сырого бумажного листа на английских фабриках начали использовать

валковую машину - каландр. А в 1799 г. французский мастер Никола-Луи Робер получил патент и построил первую в мире бумагоотливную машину непрерывного действия - «самочерпку». Она позволила заменить ручной отлив бумажных материалов механизированным. Дискретный процесс черпания бумажной массы стал полностью непрерывным и можно было произвести бумажное полотно желаемой длины. Из деревянного чана с помощью вращающегося барабана бумажная масса подавалась на бесконечную ленту из медной сетки, натянутую между двумя деревянными цилиндрами. Вода проходила сквозь отверстия и на сетке оседал слой бумажных волокон. Скорость движения ленты, приводимой вручную, достигала 5 м/мин. Технология Робера использовала бесконечную бегущую сетчатую ленту и постоянный равномерный напуск бумажной массы и до настоящего времени практически не изменилась.

Только проходной сьем ленты посредством гауч-пресса, по замыслу Робера, встроенного в машину, был конструктивно завершен лишь в XX в. благодаря разработанным проходным сьемникам ленты на сетчатых вытяжных валах. Отлитое бумажное полотно не планировалось разрезать после машины и применять характерный для того времени ручной способ высушивания отдельных листов.

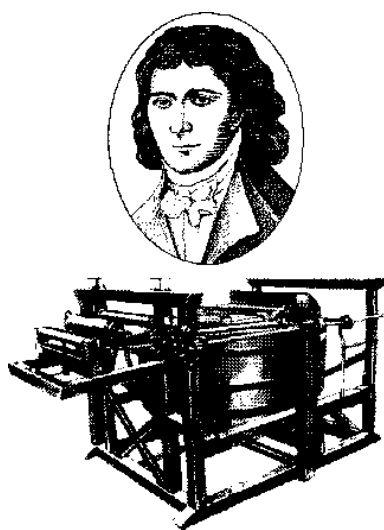


Рис. 44. «Самочерпка» Никола-Луи-Робера (1761-1828гг) – первая в мире бумагоотливная машина непрерывного действия.

Однако, как это было тогда со многими изобретениями, Робер не смог самостоятельно реализовать свое изобретение и продал его в 1800 г. фабриканту Дидоту. Затем патент перекупили французские предприниматели - братья Анри и Сили Фурдринье, которые, эмигрировав в Англию, пытались там построить бумагоделательную машину.

Замысел конструкции Робера удалось воплотить в действующую бумагоотливную машину непрерывного действия лишь английскому механику Брайяну Донкину, который в 1804 г. по проекту Робера построил первый в Англии прототип бумагоделательной машины с рабочей шириной в 30 дюймов (76,2 см). Машина была усовершенствована, снабжена водяным

приводом и введена в действие в 1807 г. Донкин улучшил конструкцию механизма тряски сетки и гауч-пресса. Он установил изменяемый декельный ремень и оснастил машину дополнительным прессом. В последующем, рабочая ширина была увеличена Донкином до 60 дюймов (152,4 см). В 1825 г. была сконструирована первая цилиндровая машина.

Значительного прогресса Донкин достиг в 1829 г., построив многоцилиндровую машину с узлом сушки, используя нагреваемые паром сушильные цилиндры. Так были разработаны основополагающие технологические процессы машинного производства бумаги: непрерывного формирования листа, механического обезвоживания и термического высушивания. При этом переход от ручного штучного изготовления бумаги к машинному - высокопроизводительному - стал возможным и далее протекал во все возрастающем темпе.

В 30-х годах XIX в. первые бумагоделательные машины стали производиться в Российской империи на Санкт-Петербургском литейном заводе. В 30-40-х годах XIX в. отливные части бумагоделательных машин были дополнены усовершенствованными секциями подпрессовки, сушки, каландрирования и намотки бумаги в рулоны, образовав, таким образом, непрерывно действующие бумажные линии. К 1850 г. рабочая ширина машин составляла 0,9-1,5 м, а скорость - 3-20 м/мин.

Рост потребления бумаги в Европе привел к нехватке традиционного сырья - «тряпья», поэтому началась интенсивная разработка технологии и оборудования для производства бумаги из древесины. В 1670 г. в Нидерландах был изобретен ролл - устройство для размола растительных волокон. Это позволило использовать для изготовления бумаги более грубые волокна и получать для отлива более однородную бумажную массу. В 1719 г. физиком Реомюром было предложено изготавливать бумагу из волокон древесины. Но для изготовления бумаги древесные волокна были использованы лишь спустя 40 лет немецким естествоиспытателем Шеффером. В 1774 г. шведским химиком Карлом Вильгельмом Шееле были открыты отбеливающие свойства хлора. Англичане Кемпбелл и Чарльз Теннант в 1792 г. применили хлор, а в 1798 г. - хлорную известь для отбеливания бумаги. В 1807 г. французский инженер М. Иллиг предложил проклеивать бумагу канифольным клеем, что позволило значительно улучшить печатные свойства бумаги. В XIX веке появились специальные виды упаковочной бумаги. Так, в 1827 году во Франции была изобретена «вощанка» – дешевая, покрытая с одной стороны олифой упаковочная бумага, а в 1853 году в Великобритании был выдан патент на так называемую пергаментную бумагу.

В 40-х годах XIX в. саксонским ткачом Фридрихом Готлибом Келлером был создан прообраз измельчительного устройства, где для истирания волокон использовался абразивный камень. Изобретение было продано инженеру Генриху Фельтеру, который в 1847 г. построил дефибрер - машину для расщепления древесины на отдельные волокна. Огромный вращающийся жернов истирал деревянные щепки в волокнистую массу, смываемую водой. Дефибрер позволил производить механическую

бумажную древесную массу, которая нашла широкое применение в производстве упаковочной бумаги и картона. В 1857г. английский химик Ф. Б. Хаутон обработал древесину горячей каустической содой и получил целлюлозу, которая позволила получить более высококачественную, плотную и упругую бумагу. В 1866 г. американский инженер Венниамин Тильгман разработал способ производства целлюлозы путем обработки древесной щепы серной кислотой. В 1876 г. американцем Александром Мичерлихом был предложен способ получения сульфитной целлюлозы. На базе этих разработок и изобретений осуществлялось строительство заводов по изготовлению сырья для заводов по производству бумаги. В 1854 г. был пущен первый завод древесной массы в Германии, а затем -заводы натронной и сульфитной целлюлозы в США, Англии, Швеции и Финляндии. За короткое время древесное сырье вытеснило из бумажного производства дорогостоящее «тряпье». Со второй половины XIX в. для изготовления бумаги и картона начали использовать солому и тростник. С началом XIX в. бумага и проклеенный прессованный картон все больше используют как упаковочный материал. Картонные коробки для дорогих товаров и подарков первоначально были штучным изделием. Их изготавливали вручную, часто придавая им круглую или овальную форму. В 1798 г. баварский картограф Алоиз Зенефельдер изобрел способ цветной плоской печати - литографию, которая получила широкое распространение. В 1834 г. в одном только Лондоне было больше 700 литографов. Это позволило освоить производство многоцветных и недорогих этикеток, которые появились на коробках со спичками, пачках чая, банках с рыбой и мясом, флаконах с духами, бутылках с вином и т.п. С 50-х гг. XIX в. в розничной торговле США начали использоваться плоские бумажные пакеты и картонные коробки с раскладывающимися крышками. Одной из первых картонные коробки начала использовать для упаковывания гвоздей компания «Wig1». Картонные заготовки не имели битов и просечек и их сгибали, складывали или склеивали непосредственно при упаковывании товара в магазине. В 1852 г. в г. Бэтлехеме, штат Пенсильвания, был изготовлен и введен в действие один из первых станков для производства бумажных пакетов. В 1859 г. в Англии по заказу почтового ведомства началось изготовление картонных ящиков для посылок. В 60-70-х гг. XIX в. потребление бумажных пакетов, мешков и картонных коробок стало стремительно увеличиваться в различных странах мира. В 1870 г. появился патент Лютера Чайльдса Кроуэлла на способ изготовления бумажных пакетов одним. Эти пакеты вскоре стали универсальной тарой. В них упаковывали сахар, крупу, макароны, печенье, конфеты.

В 1856 г. два англичанина - Эдуард Чарльз Хейли и Эдуард Элис Аллен получили британский патент № 1597/56 на гофрированные бумажные ленты, которые закладывались в шляпы с целью поддержания их формы. В патенте не предлагалось использовать гофрированные ленты в упаковке. Лишь в 1871 г. в Нью-Йорке Альберту Л. Джонсу был выдан патент США № 122023 на гофрированную бумагу, которая могла использоваться как амортизирующий материал для предохранения стеклянных флаконов и

бутылок от боя. Джонс не смог реализовать свое изобретение и через два года продал его Генри Д. Норрису. В 1873 г. Норрис начал производить однослойный гофрированный материал для упаковывания стеклянных бутылок и для амортизированных прокладок. Для получения гофрированной бумаги использовались нагреваемые рифленые валы. В 1874 г. Оливером Лонгом были получены патент США № 154498 на гофрированную бумагу с покровными слоями для упаковывания продукции в стеклянной таре. Предложение Лонга состояло в том, что полученная согласно патенту Джонса рифленая бумага оклеивалась с одной стороны гладкой лентой. Патент также давал указание, что это можно делать с двух сторон. Это было часом рождения одно- и двухслойного гофрированного картона. В этом же году другой американский изобретатель - Роберт Х. Томпсон разработал и изготовил амортизирующий материал на основе бумаги и измельченной пробки. Норрис и Томпсон решили объединить свои усилия и в 1875 г. основали в Нью-Йорке компанию «Тотрзоп & Лэпиз», которая начала производство однослойного гофрокартона, используя разработанное и закупленное компанией специальное оборудование: установки для гофрирования и приклеивания плоских слоев, а также вентиляторные конвективные сушилки. Вначале гофрированный картон использовался как прокладочный, амортизирующий материал. В 1882 г. Роберт Х. Томпсон получил патент США № 252547 на двухсторонний (3-слойный) гофрокартон, что позволило начать его производство.

Во второй половине XIX в. Брамах и Дикинсон, независимо друг от друга, изобрели круглосеточные машины для изготовления бумаги, а Якоб Оехельхаузер - самосъемную пап-машину. В последующем развитие производства бумаги шло путем повышения производительности машин. Это выражалось в увеличении, прежде всего, рабочей ширины машины, и их скорости. В 70-90-х гг. XIX в. были созданы в США и Западной Европе совершенные бумагоделательные машины, приводимые в движение паровыми устройствами, а затем электродвигателями. В этот период началось расширенное использование как одноцилиндровых - «папочных» машин, так и многоцилиндровых комбинированных-длинносеточно-цилиндровых машин. С появлением длинносеточных бумагоделательных агрегатов стало возможным машинное производство картона - бумажного материала с массой 1 м<sup>2</sup> - 400-1200 г.

В 1868 г. англичанин Чарльз Гоулд создает автоматический сшиватель для брошюровки журналов и книг, используемый в дальнейшем для скрепления картонной тары и упаковки. В 70-х гг. эти сшиватели начали использоваться в типографиях, а затем и в картонажных цехах. Несколько позднее Е.У. Бонфилд сконструировал оборудование для рилевания, в ысекания и склеивания картона, что дало начало широкому применению гофрированных картонных материалов для изготовления ящиков.

Первая по-настоящему удобная складная коробка была изобретена в 1879 году Робертом Гейром, владельцем бруклинской типографии, специализировавшейся на печати на пакетах. Однажды в его типографии случилась неполадка – металлическая линейка печатного станка стала делать ровные прорезы в пакетах. Это навело *Гейра* на мысль, что отточенные штампы можно использовать для вырубки картонных коробок, а тупые для бигования картона для обеспечения ровного сгиба. В результате *Гейр* совместил печатный процесс с процессом производства коробок, что позволило ему производить до 7 500 коробок в час. Первым продуктом, упакованным в складную картонную коробку, стала «Квакерская овсянка», появившаяся спустя 7 лет после изобретения Гейра. Компания «Quaker Oats», упаковав свой продукт в складную коробку Гейра обнаружила, что продажа товара в небольших аккуратных упаковках очень сильно увеличивает спрос на него. Еще через десять лет уже все товары фабричного производства продавались в таких коробках. В это же время Генри М. Смитом была создана поясная коробка.



Появление гофрированного картона было связано с необходимостью создания не просто упаковочного материала, а материала, обеспечивающего защиту товара от механических воздействий. Сначала в 1871 году американец Альберт Джонсон предложил использовать для упаковки стеклянных колб и бутылок гофрированную бумагу. Спустя три года был запатентован двухслойный гофрокартон. Владелец патента стал американец Оливер Лонг, предложивший приклеивать к гофрированному картону плоский слой бумаги. А в 1881 году в США была выпущена первая машина с механическим приводом для изготовления двухслойного гофрокартона и сматывания его в рулоны. Еще год спустя американский подданный Роберт Томпсон запатентовал трехслойный гофрокартон.

В 1883 г. американская компания «Tompson & Norris» основала в Лондоне первую в Европе фабрику изделий из гофрокартона, в 1886 г. - основала собственную фабрику в Германии, в Фукстале, неподалеку от Киршберга. В 1888 г. новая фабрика картонных изделий «Tompson & Norris» начала свою работу во Франции. В начале XX в. в Европе уже работало более двадцати фирм, производящих упаковку из гофрокартона, и ее интенсивное развитие продолжалось.

В конце XIX в. началось массовое производство бумаги и картона из древесной массы и целлюлозы. До 1900 г. рабочая ширина бумагоделательных машин находилась в диапазоне 1,6-3,0 м, а скорость машин - 30-120 м/мин. Изготовители машин столкнулись с границами возможностей, которые предоставляли технологические решения того времени. Скорость ограничивалась (250 м/мин), прежде всего, из-за малой интенсивности процессов обезвоживания бумажного полотна посредством гауч-прессов и покрывных прессов.

В последнее десятилетие XIX в. в США, Англии, Германии появились все более совершенные конструкции машин и оборудования для производства картонных изделий. В 1895 г. в США изобретателем Сефтоном был построен прототип комбинированной машины для производства гофрокартона. Это привело к дальнейшему развитию производства картонных изделий. В 1907 г. для тестирования картона стал использоваться Муллен-тестер - гидравлический измеритель усилия продавливания картона, изобретенный в 1887 г. Джоном В. Мулленом. Оборудование для производства картона и картонных изделий в 20-30-х годах XX в. постепенно приобретало современный облик.

Первая бумагоделательная машина в России была изготовлена русскими мастерами на Петербургском литейном заводе и в 1916 году пущена в работу на Петергофской бумажной фабрике. В 1916 г. американский изобретатель Сефтон изготовил в г. Кокомо, штат Индиана, первый 5-слойный гофрокартон. Производительность машин для изготовления гофрокартона увеличилась с 3 м/мин (1895 г.) до 10 м/мин (1910 г.). В начале 20-х годов XX в. инженер Эрнст Могель построил в Дрездене первую быстроходную роторную машину для производства картонных заготовок с рабочей скоростью до 30 м/мин. Современные машины развивают скорость свыше 1500 м/мин.

### ***Бумага и картон для упаковки***

В настоящее время выпускается более 600 различных видов бумаги и картона, удовлетворяющих потребности рынка и отличающихся композицией по волокну (беленая или небеленая целлюлоза или древесная масса, первичное или вторичное волокно), видом обработки и добавками, используемыми на этапе подготовки бумажной массы. Материалы на основе бумаги и картона могут выпускаться различными по массе кв. м и толщине. Отделка поверхности (внешний вид) может изменяться за счет механической и физико-химической обработки. Добавки, введенные на этапе подготовки бумажной массы, обеспечивают специальные свойства. Покрытия, нанесенные на одну или обе стороны основы бумаги или картона, обеспечивают получение различного внешнего вида и функциональных свойств материала, которые улучшаются с помощью последующей печати и дополнительной обработки. В результате получают различные виды упаковочного материала.

*Термины и определения. Классификация упаковки из бумаги и картона.*

Выпускаемая бумага подразделяется на следующие виды (в соответствии с ГОСТ 17586 – 80 «Бумага. Термины и определения»):

*Бумага и картон* — это волокнистые материалы в виде листа, состоящие из переплетенных волокон целлюлозы. На материалы можно наносить печать, а физические свойства волокон позволяют изготавливать из бумаги и картона различные типы гибкой, полужесткой и жесткой упаковки. Существует много видов бумаги и картона. Их внешний вид, прочность и многие другие свойства зависят от вида и количества волокнистого полуфабриката, от способа варки целлюлозы и приготовления бумажной массы, а также от технологии производства бумаги и картона.

В бумагоделательной промышленности используется своя особая терминология, хорошим примером которой являются термины для описания массы и толщины.

*Бумага* – материал с массой квадратного метра до 250 г, состоящей преимущественно из растительных волокон, связанных между собой силами поверхностного сцепления, в котором могут содержаться проклеивающие вещества, минеральные наполнители, химические и натуральные волокна, пигменты и красители.

*Многослойная бумага* – бумага, состоящая из нескольких слоев одинаковой или различной композиции, связанных в процессе производства во влажном состоянии без использования склеивающих веществ.

*Плотная бумага* – бумага с сомкнутой поверхностью и уплотненной структурой.

*Тонкие виды бумаги.* Тонкие виды бумаги имеют массу кв. м от 12 до 30 г/м<sup>2</sup>. Самую тонкую бумагу для пакетиков с чаем или кофе, которые должны быть прочными и пористыми, изготавливают из целлюлозы с длинными волокнами. Такие пакетики, запечатываемые термосваркой, требуют наличия термосвариваемых волокон (например, полипропилена). Виды бумаги с нейтральным значением рН и с низким содержанием остаточных хлоридов и сульфатов покрывают алюминиевой фольгой и используют для упаковки ювелирных изделий, одежды и т.п.

Бумага для печати – газетная, литографская, типографская, офсетная, для глубокой печати, картографическая, документная, этикеточная и др. Газеты, книги, журналы, изобразительные издания географических и топографических карт, документы печатают различными способами — типографским, офсетным, литографским и глубокой печати. Для повышения печатных свойств этих бумаг в их композицию вводят много наполнителя (12 – 15% зольности).

Для иллюстрированной печати используют в основном бумагу с высоким содержанием древесной массы, неклееную или слабосклееную с высоким содержанием наполнителя (до 25 % зольности) и сильно каландрированную.

*Декоративная бумага* – аэрографная, бархатная, крепированная, перламутровая, цветная глянцевая, шагреновая и др. Бумага, имеющая окрашенную гладкую или крепированную поверхность, или поверхность, имитирующую бархат, мрамор, кожу, полотно. Применяется для отделки, оклейки книжных переплетов, картонажных и бумажных изделий и для изготовления потребительской тары.

*Бумага для письма*, черчения, рисования писчая, тетрадная, для карточек, для почтовых документов, нотная, машинописная, копировальная, чертежная, прозрачная чертежная, бумажная калька, рисовальная, ватман и др. Бумаги этой группы должны иметь хорошую проклейку, равномерный «малооблачный» просвет, высокую степень гладкости. Высокая степень белизны и отсутствие посторонних включений придают бумаге хорошие эстетические свойства. Писчая бумага отличается достаточно высокой



механической прочностью, гладкостью, белизной. Зольность 6–7%.

*Электротехническая бумага* — изоляционная, электроизоляционная, кабельная, телефонная, конденсаторная и др. Кабельная и телефонная бумаги должны иметь высокие механические показатели и диэлектрические свойства. Конденсаторная бумага должна обладать высокой механической прочностью, хорошими диэлектрическими свойствами и чистотой)

*Упаковочная и оберточная бумага*

Бумага для упаковывания продуктов на автоматах – клееная бумага для автоматического упаковывания продуктов, а также для изготовления стаканов для напитков.

Упаковочная бумага для сахара – клееная бумага для упаковывания сахара-рафинада в пачках

Упаковочная бумага для чая - клееная бумага односторонней гладкости или каландрированная , иногда склеенная фольгой , для упаковывания чая.

*Жиронепроницаемая бумага, пергамин и пергамент* - это прочная обработанная животным клеем, для жиронепроницаемой и влагостойкой упаковок.

Жиронепроницаемая бумага изготавливается из химической сильноразмолотой целлюлозы. Тонкие волокна плотно сбиты друг с другом и образуют структуру, плохо поглощающую жидкость. Такая бумага может также подвергаться дальнейшей обработке фтористыми веществами или покрываться поливинилденхлоридом для увеличения барьера. Эти сорта бумаги используются для упаковки закусок, печенья, кондитерских изделий и других жирных продуктов.

Пергамин - это в сущности усиленная жиронепроницаемая бумага. Он суперкаландрирован и имеет гладкую, плотную и полупрозрачную поверхность. Пергамины используются для упаковки масла, сала, а также в случаях, когда кроме жиронепроницаемости требуется ещё и полупрозрачность. Пергамин – полупрозрачная клееная без наполнителей бумага с высокими показателями механической прочности для изготовления кальки, упаковывания пищевых продуктов.

Пергамент - это следующий - по мере возрастания жиростойкости - тип бумаги. Когда непроклеенная бумага обрабатывается серной кислотой, качество волокон снижается, и продукт становится почти похожим на пластмассовую пленку.

Оберточная бумага – бумага, изготовленная из различных волокнистых полуфабрикатов, для упаковывания пищевых продуктов и промышленных изделий.

Натуральная крафт-бумага - это самая прочная бумага, используемая в тех случаях, когда требуется максимальная прочность. Светло-коричневая бумага используется для изготовления промышленных мешков, сумок с ручками и в качестве внутреннего и внешнего слоев в многосенных мешках. Для придания промышленным мешкам большей прочности, крафт-бумага дополнительно крепится. Способность к незначительному растяжению

повышает стойкость бумаги к удару (поглощение энергии разрыва). Бумага для пакетов с ручками каландрируется для придания поверхности приятного блеска. Волокнистая природа и цвет натуральной крафт-бумаги не предполагают нанесения изящной печати.

В случаях, когда важное значение имеют прочность и внешний вид, крафт-бумага может отбеливаться. Для тех случаев, когда материал будет запечатываться, крафт-бумага каландрируется или обрабатывается до машинной гладкости. Чаще всего такая бумага используется для изготовления мешков для муки и сахара.

Этикеточная бумага похожа на книжную бумагу. В общем, требуемое качество печати и будет определять выбор бумаги. Например, мелованная бумага используется только для штриховой печати или печати простых текстов. Бумага машинной гладкости дает хорошие результаты, обеспечивая 110-строчный растр, а суперкаландрированная бумага требуется для обеспечения 120-и 133-линейных растров.

Чаще всего, бумага, используемая для нанесения печати на этикетки, покрывается с одной или обеих сторон. Покрытие может быть матовым, тусклым, блестящим или очень блестящим. Мелованная бумага с повышенным лоском изготавливается в отливной машине. Покрытие сохнет на бумаге при наличии контакта с нагретым и хорошо отполированным барабаном. В итоге, бумага имеет гладкую и сверхблестящую поверхность.

Твердая белая сульфатная бумага - это прочная белая бумага, состоящая на 100% из белой сульфатной массы, обычно проклеенная (с клеящими добавками) для увеличения влагостойкости. Такая бумага - сплошь белая и используется для влажных пищевых продуктов, ящиков для замороженных продуктов, т.е. в тех случаях, когда важное значение имеет сохранение хороших свойств во влажных условиях. Хорошо проклеенные бумаги этого вида часто называют пищевым картоном, хотя они не отвечают официальным стандартам картона по толщине.

#### *Этикеточная бумага*

Этикеточная бумага может быть мелованной, обработанной на лоцильном цилиндре или каландрированной на машинном каландре. Масса 1 м<sup>2</sup> этикеточной бумаги составляет 70–90 г/м<sup>2</sup>. Нанесение меловального покрытия может осуществляться на меловальной установке, встроенной в бумагоделательную машину, или на отдельно стоящей установке — например, «литое мелование», обеспечивающее получение глянцевого мелованной бумаги.

#### *Бумага для пакетов и мешков*

«Имитация крафт-бумаги» – термин, не имеющий общепринятого определения. Это может быть смесь крафт-целлюлозы (сульфатной целлюлозы) со вторичным волокном или бумага из 100% вторичного волокна. Обычно бумагу для пакетов окрашивают в коричневый цвет и применяют для обертывания изделий и изготовления пакетов (в последнем случае ее могут подвергать обработке на лоцильном цилиндре или подвергать рифлению). Более тонкие сорта такой бумаги иногда покрывают алюминиевой фольгой и полиэтиленом для последующего использования па формующих и фасовочно-

упаковочных машинах. Для изготовления пакетов под сахар и муку применяют беленую крафт-бумагу (как с покрытием, так и без него) с массой 1 м<sup>2</sup> от 90 до 100 г/м<sup>2</sup>.

#### *Мешочная бумага*

Для производства мешочной бумаги используют небеленую крафт-целлюлозу (90-100% сульфатную), однако применяется также беленая крафт-целлюлоза. Диапазон массы 1 м<sup>2</sup> мешочной бумаги – от 70 до 100 г/м<sup>2</sup>.

Бумага, используемая в условиях повышенной влажности, при насыщении водой должна сохранять значительную остаточную прочность (не менее 30%). Чтобы добиться прочности во влажном состоянии, в бумажную массу добавляют смолы влагопрочности (мочевино- и меламиноформальдегидные), которые адсорбируются на поверхности целлюлозных волокон и в процессе сушки образуют поперечные химические связи, препятствующие поглощению волокнами целлюлозы влаги.

Мешочная бумага – прочная высококлеёная бумага из небеленой сульфатной целлюлозы, которая может быть подвергнута поверхностной обработке или обработке в массе для придания защитных свойств или повышения прочностиво влажном состоянии, применяемая для изготовления мешков.

#### *Ламинированная бумага*

Мелованную и немелованную бумагу на основе сульфатной и сульфитной целлюлозы можно ламинировать алюминиевой фольгой и покрывать полиэтиленом методом экструзии. Бумага с большей массой квадратного метра может ламинироваться с заранее полученными полимерными пленками (например, полиэтиленом) и при помощи воска или клея ламинироваться с неклееным макулатурным картоном. Диапазон массы единицы площади ламинированных видов бумаги — от 40 до 80 г/м<sup>2</sup>.

#### *Картон из беленой целлюлозы (картон хромовый)*

Такой картон обычно изготавливают исключительно из беленой целлюлозы. Верхнюю сторону обычно покрывают меловальным покрытием, причем у некоторых сортов им покрывают и нижнюю сторону. Картон имеет поверхность высокого качества и отличные печатные свойства. Он легко подвергается высечке, биговке, тиснению, его легко резать, сгибать складывать и клеить, что позволяет конструировать из него разнообразную упаковку. Поскольку картон из беленой целлюлозы удовлетворяет требованиям безопасности, предъявляемым к материалам, контактирующим с пищевыми продуктами его широко применяют для упаковки изделий, чувствительных к запахам и привкусам — шоколада, замороженных, охлажденных и разогреваемых продуктов, чая кофе, напитков, а также таких непищевых изделий, как сигареты, косметические и лекарственные препараты.

#### *Картон из небеленой целлюлозы*

Такой картон изготавливают исключительно из небеленой целлюлозы, он имеет коричневатый цвет. Этот материал называют также картоном из небеленой сульфатной целлюлозы. Для увеличения белизны поверхности иногда картон мелуют, то есть покрывают картон меловальной суспензией, иногда в

сочетании с использованием беленой целлюлозы в верхнем слое.

Картон из небеленой целлюлозы применяют при наличии высоких требований к прочности – к сопротивлению проколам и разрыву и/или хорошей прочности во влажном состоянии (например, у групповой тары для бутылок или банок, или при его использовании в качестве основы в производстве упаковки для жидкостей).

*Коробочный картон из беленой целлюлозы и древесной массы (хром-эрзац)*

Коробочный картон хром-эрзац состоит из нескольких слоев: из беленой целлюлозы и расположенных между ними слоев из древесной массы. На верхний слой из беленой целлюлозы обычно наносят меловальное покрытие. Обратная сторона имеет кремовый цвет (цвет манильской пеньки), так как нижний слой из беленой целлюлозы полупрозрачный и через него просвечивает цвет средних слоев. Если древесную массу средних слоев подвергнуть отбелке, то она становится белее и обратная сторона приобретает более светлый оттенок.

Коробочный картон с белым нижним слоем получают путем увеличения его массы или нанесения на него меловального покрытия. Сочетание внутренних слоев, состоящих из древесной массы, и наружных слоев, состоящих из беленой целлюлозы, позволяет получать картон повышенной жесткости.

Сорта такого картона с меловальным покрытием характеризуются гладкой поверхностью и прекрасными печатными свойствами. Данный картон производится из первичных волокон и обеспечивает безопасность пищевых продуктов; кроме того, он пригоден для упаковки пищевых продуктов, чувствительных к посторонним запахам и привкусам. Коробочный картон используют для упаковки кондитерских изделий, замороженных, охлажденных и сухих пищевых продуктов, изделий медицинского назначения, сигарет, косметики, игрушек, настольных игр и фототоваров.

*Макулатурный картон*

Средние слои макулатурного картона состоят из вторичного волокна, получаемого из смешанной макулатуры — бумаги или обрезков картона, и имеют сероватый цвет. На верхний покровный слой из беленой целлюлозы обычно наносят меловальное покрытие. В состав второго слоя может входить также беленая целлюлоза или древесная масса. Такой картон называют также газетно-макулатурным (макулатурным, переплетным) картоном.

В композиции нижнего слоя этого картона, обычно сероватого цвета, содержится вторичное волокно, полученное из сортированной беленой макулатуры. Белизна нижнего слоя этого картона обычно достигается за счет введения в композицию беленой целлюлозы, нанесением меловального покрытия или полиэтиленового покрытия белого цвета. Существуют и другие сорта макулатурного картона, в том числе со специально окрашенными слоями.

В состав макулатурного картона входит около 80-100% вторичного волокна (в зависимости от вида волокно используется в различных слоях). Такой картон широко используется для упаковки сухих, замороженных и охлажденных пищевых продуктов, игрушек и товаров для дома.

ГОСТ 32096-2013 «Картон тароупаковочный для пищевой продукции» распространяется на тароупаковочный картон (далее - картон), предназначенный для изготовления упаковки для пищевой продукции - ящиков, коробок, лотков, тубусов, пачек, пакетов-сумок и др., а также для изготовления вспомогательных упаковочных средств – вкладышей, прокладок, обечаек, амортизаторов и др. Картон по настоящему стандарту может быть также использован в качестве картона-основы для поверхностной обработки и изготовления комбинированных материалов.

Согласно ГОСТ 32096-2013 «Картон тароупаковочный для пищевой продукции» следующая классификация картона:

**хромовый картон** – однослойный или многослойный несклеенный картон с композиционным составом каждого слоя из беленых видов целлюлозы в различных соотношениях, соединенных между собой во влажном состоянии в процессе изготовления на картоноделательных машинах, с последующим мелованием или без мелования.

**хром-эрзац картон** – однослойный или многослойный несклеенный картон с композиционным составом слоев из беленых, полубеленых, небеленых видов целлюлозы, древесной массы и макулатуры в различных соотношениях, соединенных между собой во влажном состоянии в процессе изготовления на картоноделательных машинах, с последующим мелованием или без мелования.

**склеенный хром-эрзац картон** – картон, состоящий из двух или более слоев картона с одинаковой или разной композицией из беленых или небеленых волокнистых полуфабрикатов и макулатуры, склеенных между собой в процессе изготовления продукции, с мелованным или немелованным покрытием.

**склеенный плоский тарный картон** – картон, состоящий из двух или более отдельно изготовленных слоев, склеенных между собой в процессе изготовления продукции, с наружными проклеенными слоями из сульфатной целлюлозы для придания продукции повышенной прочности и жесткости.

**лицевая сторона картона** – сторона с лучшим внешним видом.

**наружные слои картона** – наружные элементарные слои картона в структуре двух- или многослойного картона.

**поверхностная обработка картона** – нанесение на поверхность картона одного или нескольких покровных слоев в виде суспензии и других веществ в жидкой форме.

**картон-основа** – картон, предназначенный для дальнейшей переработки, например для поверхностной обработки различными веществами и разными способами, или изготовления комбинированных материалов.

**комбинированный материал на основе картона** – двухслойный или многослойный материал, в котором слои картона прочно соединены склеиванием, припрессовкой или другими способами с полимерными пленками, алюминиевой фольгой или другими материалами в различных сочетаниях слоев, с дополнительной поверхностной обработкой слоев или

без нее.

Картон толщиной до 0,9 мм включительно следует производить в рулонах, бобилах и листах, а толщиной более 0,9 мм - в листах.

Таблица 1

Вид картона	Марка, толщина, мм	Назначение картона (рекомендуемое)
Хромовый: мелованный немелованный	ХР: ХРм ХРнм От 0,30 до 1,50	Для изготовления упаковки для сухих бакалейных пищевых продуктов, кондитерских и хлебобулочных изделий, чая, кофе, конфет, шоколада, печенья, готовых завтраков и др.
Хром-эрзац: мелованный немелованный	ХРЭ: ХРЭм ХРЭнм От 0,30 до 1,50	Для изготовления упаковки для сухих бакалейных пищевых продуктов, кондитерских и хлебобулочных изделий, чая, кофе, конфет, шоколада, печенья, готовых завтраков и др.
Хром-эрзац склеенный: мелованный немелованный	ХРЭС: ХРЭСм ХРЭСнм От 1,00 до 3,00	Для изготовления упаковки для сухих сыпучих продуктов: муки, сахара, соли, круп и др.
Тарный плоский склеенный	ТПС и ТПС-1 Не менее 2,20	Для изготовления ящиков для упаковывания сливочного масла, маргарина и других жиросодержащих продуктов

Гофрированный картон (гофрокартон) – это наиболее распространенный упаковочный материал, изготавливается путем наклеивания плоских слоёв картона с двух сторон гофрированной бумаги.

Действует ГОСТ 7376-89 «Картон гофрированный. Общие технические условия». В зависимости от числа слоев гофрированный картон должен быть изготовлен следующих типов:

Д - двухслойный, состоящий из одного плоского и одного гофрированного слоев;

Т - трехслойный, состоящий из двух плоских и одного гофрированного слоя;

П - пятислойный, состоящий из трех плоских (двух наружных и одного внутреннего) и двух гофрированных слоев.

Гофрированный картон должен быть изготовлен с гофрами А, С, В.

Допускается изготовление гофрированного картона с гофром Е типов Д, Т первого класса и П.

Примеры условного обозначения: картона гофрированного двухслойного с гофром А: Картон ДА ГОСТ 7376-89

Для изготовления гофрированного картона должны применяться:

-картон по ГОСТ 7420 - для плоских слоев;

-бумага по ГОСТ 7377 - для гофрированных слоев.

## Тема 4.2 Выбор сырья и производство бумаги и картона

*Выбор сырья.* Считается, что бумага была впервые изготовлена в Китае примерно в 105 г. и в ней использовались волокна хлопка и льна. Это волокна растительного происхождения, основным компонентом которых является целлюлоза, природный полимер, образующийся в растениях из углекислого газа и воды под действием солнечного света. Этот процесс ведет к образованию природных полисахаридов — макромолекул, состоящих из элементарных звеньев -глюкопиранозы, соединенных глюкозидной связью 1 - 4 в длинные цепи.

Множество макромолекул целлюлозы образуют фибриллы и волокна, длина, форма и толщина которых зависят от вида растения. Чистая целлюлоза нетоксична, она не обладает вкусом и запахом. Целлюлоза  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , где  $n$  — коэффициент полимеризации, показывающий сколько раз повторяются в молекуле элементарное звено. Коэффициент полимеризации целлюлозы составляет от 102 до 104. Чем больше значение коэффициента полимеризации, тем больше длина макромолекулы и само волокно, а значит выше механическая прочность. Коэффициент полимеризации различен у растительных волокон различного происхождения. Линейное строение молекул целлюлозы придает волокнам гибкость и эластичность, что обеспечивает их достаточно плотное переплетение. Располагаясь в растительных клетках параллельно друг другу, макромолекулы целлюлозы образуют фибриллы.

Волокна целлюлозы легко смачиваются водой и набухают, при этом вода, проникая между молекулами целлюлозы ослабляют водородные связи, при этом теряется прочность бумаги. Если избышек воды удалить, то связи восстановятся, и прочность снова возрастет. Однако при полном удалении воды из бумаги водородные связи разрушаются и бумага рассыпается.

Структура получаемой бумаги обусловлена трехмерной сетью переплетенных волокон и степенью развитости межфибриллярных и межволоконных связей. Толщину, массу единицы площади и прочность этой структуры можно регулировать, получая лист бумаги с определенными свойствами. На этом плоском материале можно печатать, его можно сгибать, складывать, склеивать, ему можно придавать плоскую или объемную форму. Все эти свойства делают бумагу и картон идеальными материалами для обертывания и упаковки.

Компонент, отрицательно влияющий на свойства бумаги, который входит в состав любой одресневевшей растительной клетке является лигнин. Он делает растительные волокна жесткими и хрупкими, они плохо переплетаются, поэтому бумага, полученная из таких волокон — рыхлая, шероховатая, с малой прочностью. Лигнин легко окисляется, из-за чего бумага, содержащая данный компонент желтеет под действием света. Для изготовления качественной бумаги выбирают те волокна, которые содержат минимальное количество лигнина: хлопок, пихта, сосна, тополь и др.

В настоящее время имеется возможность выбора:

- источника волокна;
- способа производства волокнистой массы;
- отбеленного или неотбеленного волокна;
- степени подготовки бумажной массы перед ее поступлением на бумаго- или картоноделательную машину.

*Источники волокна.* Выбор в основном осуществляется между *первичным* и *восстановленным, вторичным* волокном, получаемым из отходов бумаги и картона (макулатуры). Здесь следует учитывать, что:

- при изготовлении определенных видов бумаги и картона волокно из всех источников (и первичное, и вторичное) не является полностью взаимозаменяемым;
- некоторые виды волокна из-за особенностей его использования не подлежат переработке, а часть переработанного волокна не подлежит повторному использованию по санитарно-гигиеническим соображениям;
- вторичное волокно не может перерабатываться бесконечно.

Свойства первичного волокна зависят от вида используемой древесины. Способность формировать однородную сетчатую структуру зависит от гибкости, формы и размеров древесных волокон. Некоторые особые бумажные изделия изготавливают с использованием целлюлозных волокон из недревесных источников (хлопка, пеньки), а также синтетических волокон.

Производители бумаги или картона используют волокна из хвойной древесины (ель, пихта, сосна), из которой получают сравнительно *длинные* волокна, обеспечивающие прочность и жесткость, и лиственной древесины (из березы, эвкалипта, осины, акации, каштана) со сравнительно *короткими* волокнами, обеспечивающей большую пухлость (низкую плотность), сомкнутую структуру и гладкую поверхность.

В бумажной промышленности используют волокна из древесины с длиной около 3-4 мм и более короткие (1-1,5 мм). Волокна обычно имеют форму ленты шириной около 30 мкм и, следовательно, их можно видеть невооруженным глазом (прилагательные «длинные» и «короткие» мы здесь используем только применительно к волокнам из древесины, поскольку волокна хлопка и пеньки могут иметь длину до 20-30 мм).

Основными источниками сырья для получения волокнистых полуфабрикатов являются:

1) древесина хвойных пород: ель, сосна, пихта, лиственница. Она обладает длинными волокнами, подходящими для производства прочной бумаги. 2) древесина лиственных пород: береза, осина и т.д. Она имеет более короткие волокна, поэтому обладает худшими механическими свойствами. Преимущества: быстро возобновляются.

3) стебли однолетних растений: злаков кукурузы, тростника и т.д. Они имеют волокна небольшой длины и содержат клетки не волокнистого строения. Хорошая перспектива возобновления сырья.

4) лубяные волокна однолетних растений и отходы хлопкового производства. Волокна обладают высокой прочностью, большой длиной.



5) тряпичная полумасса. Представляет собой отходы текстильного производства, которые сортируются по типу волокон: пеньковое, хлопковое, льняное. Тряпичную полумассу используют для производства специальных высокопрочных видах бумаги.

б) макулатура. Отходы производства и переработки бумаги в виде брака и чистых обрезков, а также бумажные изделия, находящиеся в употреблении в быту, в различных областях народного хозяйства. Её можно смешивать с другими видами сырья, а также производства картона и некоторых видов бумаг. Доля макулатуры в производстве бумаги будет все время возрастать.

*Другие виды сырья.* Кроме волокнистых полуфабрикатов, составляющих в производстве бумаги и картона примерно 88% сырья, используют также неволоконистые добавки, а именно:

- минеральные пигменты для мелования;
- наполнители и вещества для проклейки в массе;
- добавки для придания прочности;
- вещества для поверхностной проклейки;
- химикаты, облегчающие процесс производства бумаги.

Все они способствуют улучшению внешнего вида, функциональных свойств производимых материалов и повышают эффективность производства.

*Изготовление волокон из древесины.* Волокна целлюлозы в древесине связаны между собой жестким трехмерным полимером - лигнином, составляющим до 30% массы древесины. Получение волокон из древесины осуществляется в процессе приготовления волокнистой массы с применением механических или химических методов.

При механическом получении древесной (механической) массы к древесине прикладывают механические усилия, истирая или размалывая древесину в водной среде. При этом выделяется теплота, лигнин за счет действия воды, тепла дополнительных реагентов размягчается, и древесина разделяется на отдельные волокна. Так как лигнин не удаляется, выход древесной массы очень высок. Присутствие лигнина на поверхности и внутри волокон делает их твердыми и жесткими со сравнительно стабильными размерами.

Это связано с тем, что при высокой относительной влажности волокна целлюлозы поглощают влагу из атмосферы, а при низкой относительной влажности ее теряют, что сопровождается изменениями размеров волокон (если волокно покрыто лигнином, то эти изменения меньше, степень межволоконных связей невысока). Листы, изготовленные из механической массы, имеют высокую пухлость или низкую плотность, то есть сравнительно низкую массу единицы площади для данной толщины. Это, как будет показано далее, имеет технические и коммерческие последствия.

Схема производства древесной (механической) массы представлена на рисунке 45.

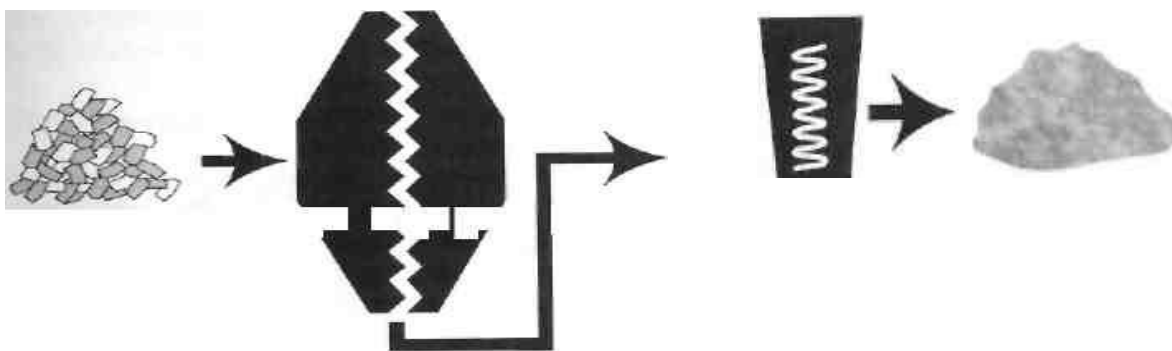


Рис. 45. Получение древесной массы механическим способом

Древесная щепа до получения древесной массы может быть нагрета (в этом случае получают продукт, называемый термомеханической древесной массой (*ТММ, ТМР, Termomechanical Pulp*), а если для удаления части лигнина применяют химическую обработку, то продукт называют химико-термомеханической массой (*ХТММ, СТМР*). Древесная масса, приготовленная механическим способом, сохраняет цвет исходной древесины; химико-термомеханическая масса несколько светлее. Дополнительно она может быть подвергнута отбелке, и в этом случае ее называют беленой химико-термомеханической массой (*БХТММ*)

При химическом способе получения целлюлозы применяют химические вещества, разделяющие волокна путем растворения нецеллюлозных и неволокнистых компонентов древесины (рис. 46).

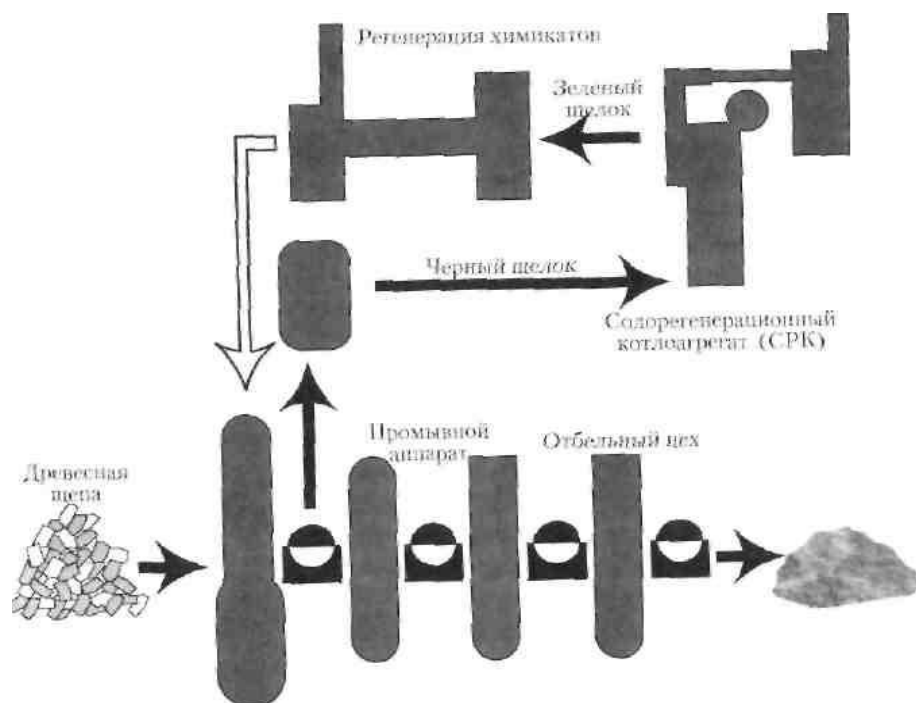


Рис. 46. Схема производства сульфатной бленой целлюлозы

При этом используют два основных технологических процесса, называемых по используемым химическим веществам. В настоящее время наиболее широко применяется *сульфатный процесс, известный также как*

**сульфатная варка или крафт-процесс.** Он позволяет обрабатывать все основные типы древесины, а химические вещества могут быть восстановлены для повторного использования. Другая технология - это **сульфитная варка целлюлозы.** В обоих случаях извлеченные из древесины нецеллюлозные компоненты используются на целлюлозно-бумажных комбинатах как источник энергии и для других целей.

Выход целлюлозы обуславливается способами варки и видом древесины и составляет от 40 до 65%. Это ниже, чем для древесной (механической) массы, так как при варке из древесины удаляются ее нецеллюлозные компоненты, однако в результате этого улучшаются бумагообразующие свойства волокон. Средняя длина волокна при химических способах получения волокнистых полуфабрикатов из одной той же древесины больше, чем при механическом разделении волокон, а получаемые волокна более гибкие. Все это обеспечивает получение после варки древесины прочного и гибкого листа. Цвет получаемого продукта (небеленой целлюлозы) - коричневый.

**Отбелка целлюлозы.** Целлюлоза может быть отбелена путем удаления остаточного лигнина и следов других компонентов древесины. Отбеленные целлюлозные волокна бесцветны и прозрачны, а в целом беленая целлюлоза имеет белый цвет. Беленые волокна представляют собой чистую целлюлозу, что очень важно при упаковке пищевых продуктов, где необходимо, чтобы материалы упаковки не влияли на вкус и запах упаковываемого изделия. Примерами таких чувствительных продуктов могут служить шоколад, сливочное масло, чай и табак.

**Вторичное волокно.** Отходы бумаги и картона (макулатуру) собирают, сортируют и превращают в макулатурную массу путем механической обработки в воде (Рис. 47).

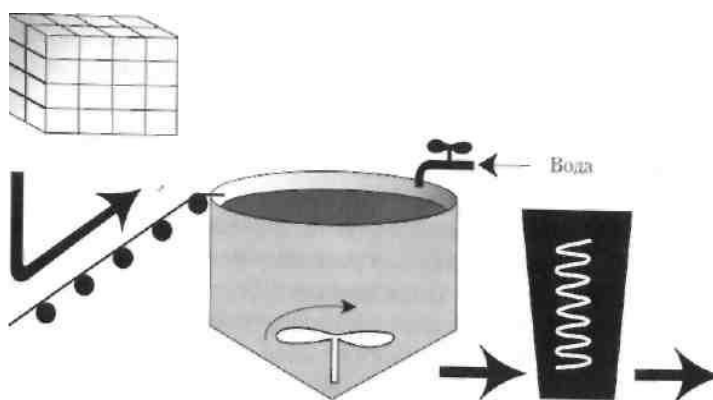


Рис. 47. Схема получения макулатурной массы (с разрешения фирмы *Pro Carton*).

Вторичное волокно в макулатурной массе в зависимости от природы исходного волокна, степени обработки бумаги или картона, их дальнейшей переработки и использования характеризуется различными свойствами. Каждый раз при переработке бумаги или картона в макулатурную массу средняя длина волокна и способность к образованию межволоконных связей

уменьшаются. С учетом этого, а также того, что некоторые виды бумаги и картона не подлежат вторичной переработке, для сохранения количества и качества вторичного волокна на рынок должно регулярно поступать новое первичное волокно, получаемое непосредственно из древесины.

В зависимости от вида и источника макулатуры существует много сортов макулатурного сырья, которые отражают их пригодность для повторного использования - например, белая бумага, не содержащая древесную массу (очень дорогая), газетно-журнальная (средней стоимости) и «смешанная макулатура – бумага и картон (самая дешевая). Если макулатурное сырье – бумага и картон с нанесенной на них печатью используется в производстве упаковки, то переработка не подразумевает удаление краски.

Некоторые бумажные и картонные изделия производят исключительно из макулатурной массы или в них высоко содержание вторичного волокна, другие же изготавливают исключительно из первичного волокна – целлюлозы или ее смеси с древесной массой.

Мелование – это нанесение на одну или обе стороны бумаги или картона мело-вальной суспензии (в один или несколько слоев). Покрытие придает бумаге или картону необходимые оптические (белизну, непрозрачность) и печатные свойства (гладкость, лоск, впитываемость печатной краски).

Наполнители – это белые неорганические материалы, добавляемые в бумажную для улучшения впитываемости печатной краски, непрозрачности, глянца и гладкости бумаги. Они заполняют пустоты в волокнистой структуре и увеличивают рассеивание света.

Минеральные пигменты, применяемые для мелования и в качестве наполнителей составляют 9% сырья, используемого бумажной промышленностью.

Проклейка в массе проводится в целях придания бумаге или картону определенной степени гидрофобности, то есть ограниченных впитывающих свойств по отношению к воде, чернилам, типографской краске и другим жидкостям. Традиционно проклейку осуществляли при помощи канифольного клея, получаемого из живицы сосны путем растворения ее в щелочи. В процессе приготовления бумажной массы в нее добавляют канифольный клей и сульфат алюминия. Последний реагирует с канифолью, образуя резинат алюминия, покрывающий поверхность волокон. По мере разработки этой технологии стало возможным использовать не только канифоль, но и реакционно способные синтетические проклеивающие материалы.

Крахмал также применяют для поверхностной проклейки в клеильном прессе бумага- или картоноделательной машины. Раствор крахмала наносят на одну или обе стороны листа. Это увеличивает прочность листа и особенно поверхностную прочность, предотвращая тем самым «пылимость», снижающую качество печати. Поверхностная проклейка также является подготовкой перед мелованием. Для улучшения функциональных свойств бумаги и картона используют и другие добавки – воск (устойчивость к действию влаги, проникновению посторонних привкусов и запахов, склеивание при нагреве и глянec), акриловые смолы (средняя влагостойкость) и фторуглероды (жиростойкость).

В качестве технологических добавок применяют разные химические вещества, например, пеногасители, коагулянты, улучшающие обезвоживание при формовании листа, антисептики, подавляющие микробиологическую активность на производстве, и вещества, препятствующие оседанию смоляных загрязнений на бумагоделательной машине, где они могут нарастать, а затем отделяться, вызывая обрывы полотна и последующие проблемы при печати.

*Подготовка бумажной массы.* Подготовка бумажной массы для производства бумаги состоит из нескольких стадий: размол волокнистых полуфабрикатов; составление композиции; введение специальных химикатов, разбавление и очистка бумажной массы. В ходе приготовления бумажной массы под воздействием технологических факторов и химикатов свойства волокна могут меняться. Изготовитель бумаги теоретически может, используя водную суспензию беленой целлюлозы, различные режимы размола и виды химикатов, получить разнообразные виды массы, которые затем можно будет использовать для изготовления различных видов бумаги, например, фильтровальной, жиронепроницаемой или бумаги для пакетов.

В процессе размола путем механической обработки в воде осуществляется укорачивание волокон и их продольное расщепление на фибриллы. Эта операция выполняется в размольно-подготовительном отделе. Затем волокнистая суспензия перебрасывается через горку в канал для обратного хода массы и опять поступает в зазор между ножами барабана и планки для повторного размола (Рис. 48).

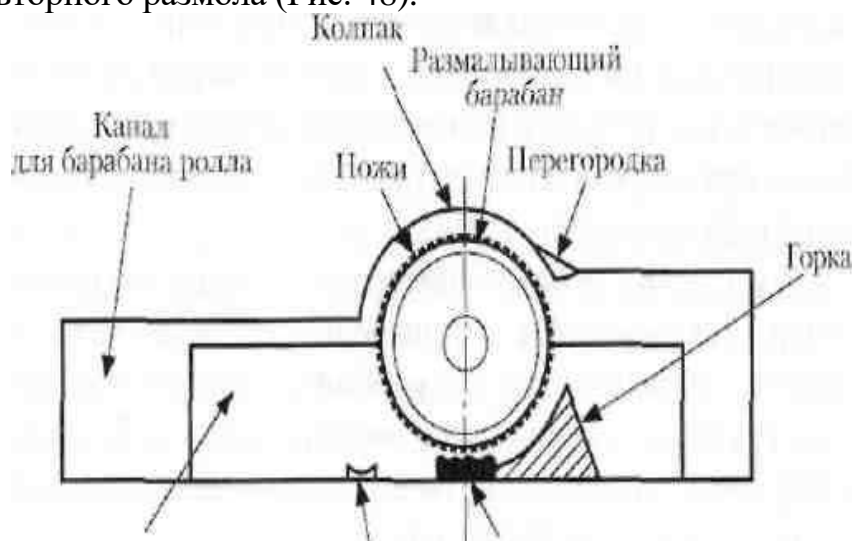


Рис. 48. Размольно-подготовительный отдел, ролл.

Если сорт производимой бумаги не требует такого высокого помола, как, например, для жиронепроницаемой бумаги, для которой размол массы осуществляется до почти гелеобразной консистенции, то размол ведут по непрерывной технологии с помощью рафинера. Рафинер (коническая мельница) имеет корпус конической формы (статор) и ротор с укрепленными на нем ножами (в виде усеченного конуса на валу).

#### Методы получения бумажной массы

Самым быстрым и наиболее экономичным способом выделения целлюлозы из древесной массы является механическое измельчение (размол) древесины. Однако механическая операция разрывает волокна и уменьшает их прочностную длину. Подобная древесная масса используется для изготовления бумаги низкого качества, например, газетной бумаги, и в качестве примеси для более дорогой массы, с тем, чтобы сократить или улучшить структуру поверхности.

Наименьшие разрушения волокна имеют место при использовании химических веществ, которые растворяют и удаляют лигнин, оставляя пучки волокон неповрежденными. Могут быть использованы различные химические процессы; чаще всего применяются два процесса, основанные на обработке щелочными сульфатами и кислыми сульфитами.

#### *Обработка волокна*

Волокна целлюлозы обрабатываются механически при наличии воды либо путем трепания или размалывания (дозированный процесс), либо путем измельчения (непрерывный процесс). Подобные виды обработки разрывают любые пучки волокон, гидратируют и разрушают их поверхность (фибриллирование). Щадящая обработка обеспечивает высокое сопротивление надрыву, высокую впитываемость и низкий предел прочности на разрывность и растяжение. Изготовитель бумаги сам регулирует степень обработки в целях обеспечения оптимального баланса свойств - с учетом типа обрабатываемого волокна и создаваемого продукта. Целлюлозная масса для жиронепроницаемой бумаги размалывается до мельчайших частиц, в то время как масса для картона измельчается в меньшей степени.

#### *Отбеливание, проклейка в массе, добавки и мокрая обработка*

Натуральная бумажная масса имеет следующую гамму цветов: от кремового до светло-коричневого цвета. Чтобы придать массе белый цвет, она отбеливается хлорсодержащими соединениями или все чаще соединениями, содержащими кислород, например, перекисью водорода или самим кислородом.

В бумажную шихту добавляется множество не волокнистых добавок и клеящих веществ. Известны следующие добавки:

- проклеивающие реагенты (смолы, канифоль): они регулируют проникновение воды и красок;
- крахмалы, декстрин: они повышают сопротивление надрыву и прочность на растяжение, повышают прочность и стойкость к повреждению поверхности (сдиранию);
- смолы, прочные во влажном состоянии: они способствуют сохранению прочности на растяжение во влажном состоянии;
- клей, тальк, двуокись титана: они обеспечивают хорошую оптическую яркость и высокое качество печати.

#### *Обработка поверхности или обработка на сухом конце и нанесение покрытий*

Готовая бумага обычно пропускается через целую батарею тяжелых валков. Эта операция, называемая «каландрированием», имеет множество

вариантов, но её основная цель заключается в том, чтобы разгладить и выровнять поверхность бумажного полотна и подготовить его к печати. При каландрировании лист бумаги сжимается, делается плотнее и более гладким. Машинное глянцеование, когда бумага вступает в контакт с большим, хорошо отполированным и нагретым барабаном, придает поверхности яркий, блестящий вид. Готовая бумага может также покрываться крахмалом для заполнения поверхностных пустот и замедления проникновения жидкости. Для этой цели могут также использоваться смолы или воск.

Для придания запечатываемой бумаге необходимой матовости или лоска, яркости, она покрывается такими пигментами, как глина, карбонат кальция и двуокись титана. Они соединяются вместе и наносятся на поверхность бумаги при помощи клея. Любая бумага с покрытием называется мелованной, независимо от химического состава покрытия. Мелованная бумага каландрируется (сатинируется) в целях сохранения гладкой поверхности.

Существует очень много типов бумагоделательных машин, придающих изготовленной бумаге особые свойства, в т.ч. длинносеточные, цилиндровые и двухсеточные машины.

В длинносеточных машинах (Рис. 48) суспензия древесной массы из напорной емкости подается непосредственно на движущуюся сетку, через которую постоянно просачивается вода. Такие машины могут иметь вторую напорную емкость, размещенную под первой, с тем, чтобы добавлять массу в частично обезвоженную исходную закладку. Бумага обезвоживается на «влажном» участке бумагоделательной машины (Рис. 48). На валу бумага уже почти не содержит воды, проходит через целый ряд нагретых сушильных барабанов, а иногда и подвергается обработке на «сухом участке» (каландрирование или нанесение покрытий), прежде чем попасть на рулон.

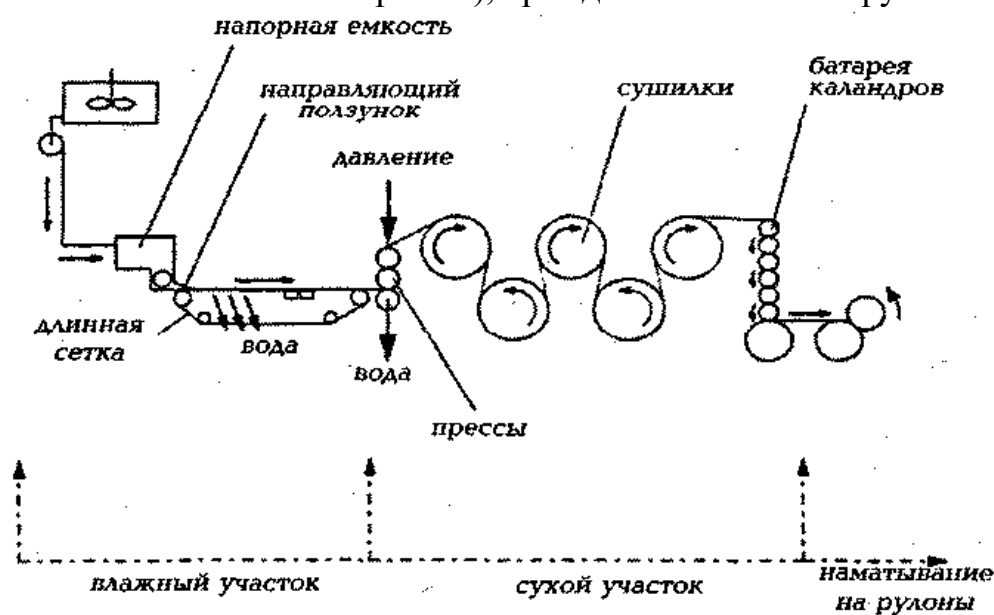


Рис. 47. Длинносеточная бумагоделательная машина

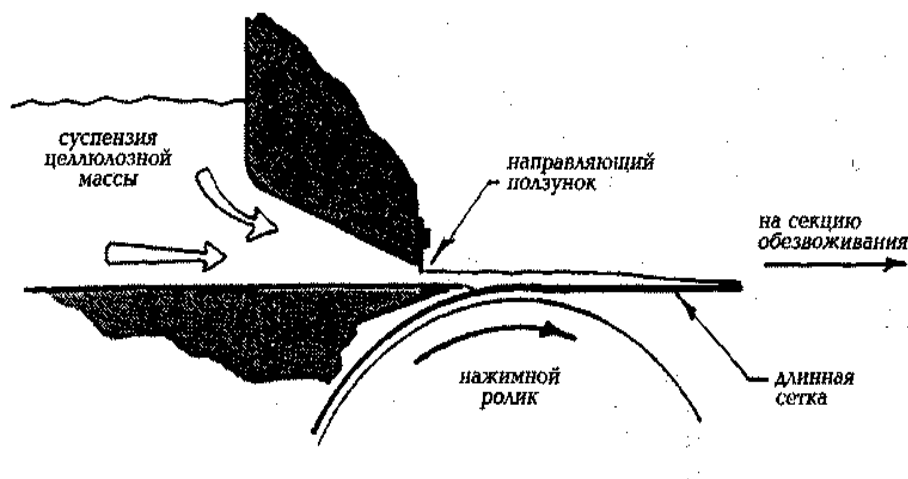


Рис. 48. Участок бумагоделательной машины

В цилиндрических машинах (Рис. 49) сетчатый барабан вращается в чане с целлюлозной массой. Когда вода просачивается через сетку, волокно накапливается на внешней стороне сетки. Этот тонкий слой волокна переносится на движущийся войлочный ремень, который проходит последовательно по всем вращающимся цилиндрам, каждый из которых наносит очередной слой волокна. Машина обезвоживает бумажную массу в цилиндре, и наносит тонкий слой волокна на войлочный ремень (Рис. 50). Волокна последующих слоев не смешиваются друг с другом, и поэтому связь между слоями слабая. Сухой участок сходен с подобным же участком длинносеточных машин.

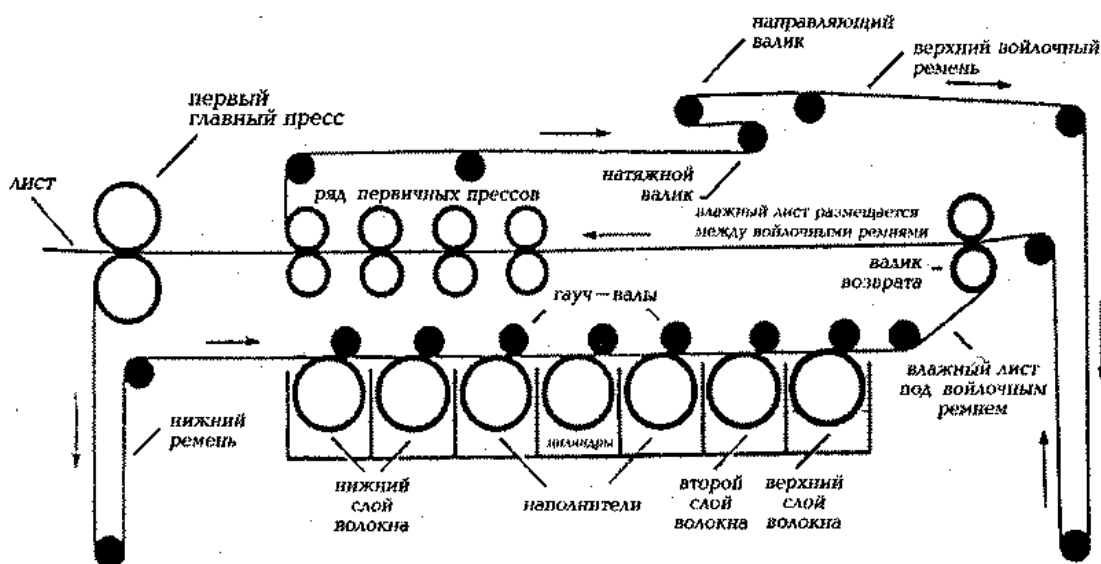


Рис. 49. Цилиндрические бумагоделательные машины



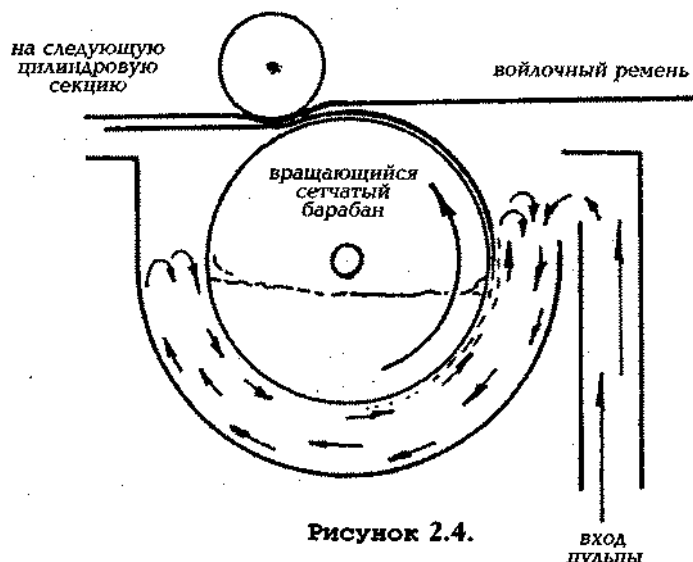


Рисунок 2.4.

Рис. 50. Участок цилиндрических машин

В отличие от длинносеточных машин, цилиндрические машины могут иметь несколько секций; чаще всего встречаются шести- или семисекционные машины. Толстый картон для складных коробок изготавливается на цилиндрических машинах. Их преимущество заключается в том, что могут быть использованы волокна низкого качества для заполнения внутренней части картона, а беленые волокна более высокого качества могут быть использованы для одно- или двухстороннего покрытия.

Картон, изготовленный на цилиндрических машинах, имеет определенное количество слоев, которые могут быть легко отделены. Плохая связь между слоями может создать множество проблем при упаковке, связанных с отслаиванием. Структура типичного картона, изготовленного на цилиндрической машине (Рис. 51), может иметь верхнее покрытие из высококачественных беленых коротких волокон, возможно покрытых глиной (каолином) для обеспечения гладкой красивой поверхности для печати.

Второй слой также может состоять из высококачественных волокон, возможно беленых, для обеспечения матовой гладкой основы для верхнего слоя.

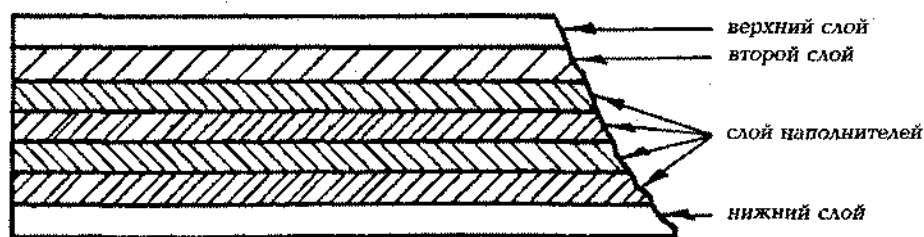
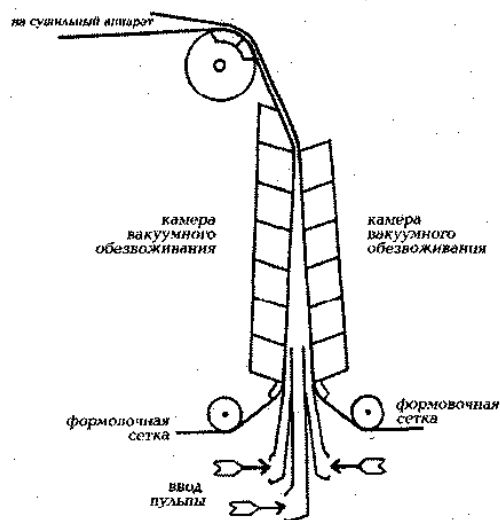


Рис. 51. Структура картона, изготовленного на цилиндрической машине

В качестве слоев - наполнителей используется недорогое вторичное

сырье, поскольку они не влияют на такие свойства, как жесткость. Нижний слой - это волокна лучшего качества для придания жесткости. Если внешний вид не имеет особого значения, то слой может представлять собой переработанные волокна хорошего качества. Если внешний вид имеет большое значение или картон будет запечатываться с обеих сторон, то нижний слой должен быть беленым.

В двухсеточных (в т.ч. вертикальных) машинах (Рис. 52) бумажная масса пропускается между двумя движущимися проволочными сетками. Преимущество машин этого типа заключается в том, что обезвоживание происходит с обеих сторон бумаги, и поэтому процесс протекает быстро. На этих машинах могут быть изготовлены однослойные и многослойные листы с идентичным верхним и нижним слоем.



**Рисунок 2.6.**

Рис. 52. Двухсеточные (вертикальные) машины

### *Изготовление бумаги*

Бумажная масса состоит из 97 % воды и 3 % твердых веществ. Она поступает в измельчитель, где с помощью ножей и металлических пластин волокна разрубаются. По мере разрыва пучков волокон начинается процесс гидратации, то есть фибриллы химически и физически соединяются с водой, что делает их гибкими. Благодаря изгибу волокон разрывается слой камбия, и фибриллы становятся способными фибриллировать. Укорочение или разрыв волокон нежелателен, и необходимо предпринять все возможное, чтобы сохранить их длину.

В измельчитель могут добавляться и другие материалы, обеспечивающие те или иные свойства (цвет, прозрачность, жесткость и т. п.), например двуокись титана, силикат натрия, диатомиты, казеины, тальк и т. д. Когда вся масса покидает измельчитель, она проходит через другой высокоскоростной измельчитель, где процесс измельчения продолжается. На этой стадии для достижения требуемого качества бумаги могут смешиваться различные виды пульпы. После этого смесь пульпы и различных добавок и

наполнителей поступает в бумагоделательную машину.

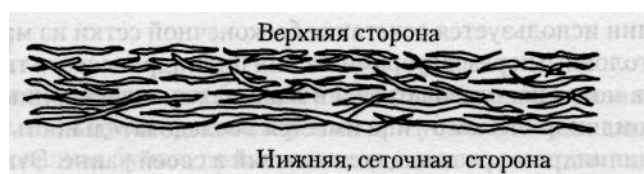


Рис. 53. Текстура поверхности бумаги

Текстура поверхности бумаги и картона всегда более грубая с одной стороны (со стороны сетки) и более гладкая с верхней стороны, поскольку более толстые волокна оседают быстрее. Волокна подаются из головного резервуара на передвижной экран или сетку, или, по другой технологии, приподнимаются своего рода поршнем, проходящим через резервуар с волокнистой массой.

По мере того как вода удаляется под действием силы тяжести или всасывания, волокна остаются на передвижном экране. Поскольку участки с волокнами имеют большую скорость потока, другие волокна перемещаются в их направлении, формируя, таким образом, более однородный пласт (лист).

Так как более грубые волокна из-за своей большей массы оседают быстрее, чем более тонкие, та сторона пласта или листа, которая обращена к сетке, всегда получается более грубой, чем верхняя, гладкая. Подобное строение волокон способствует образованию слоистой структуры, в которой большинство волокон стремится расположиться параллельно, перемещаясь по сетке под влиянием высокоскоростного дренажа воды при движении конвейера через валики. Такая ориентация волокон в одном направлении позволяет получать бумагу или картон, называемые «зернистыми», текстурированными. Сделанная таким образом бумага состоит из слоев, способных расслаиваться и/или рваться в направлении движения. Идеальную структуру дает такой материал, в котором волокна переплетаются между собой на разных уровнях как параллельно, так и перпендикулярно. Последние модификации в конструкции бумагоделательных машин предусматривают наличие нескольких головных резервуаров, из которых подается пульпа разного типа. Взаимное переплетение волокон также существенно облегчается путем применения встроенных датчиков и компьютерного управления подающими резервуарами.

Когда волокнистая масса впервые попадает на экран, волокна находятся в суспензии, но по мере слива воды и достижения соотношения волокон и воды 40:60 оставшаяся вода находится внутри, а не вне волокон. В этот момент орошение прекращается и начинается сушка, которая ведется в отдельном блоке бумагоделательной машины.

По мере сушки волокна сжимаются, и если лист очень плотный, это «сморщивание» может оказаться значительным. С другой стороны, открытый, плохо «связанный» лист бумаги позволяет волокнам скользить

при взаимном переплетении, что уменьшает «морщинистость» готового листа. И в том, и в другом случае внутри волокон — в тех местах, где они пересекают друг друга — происходит деформация; все, что может повлиять на степень этой остаточной деформации, например, содержание влаги, может заставить лист бумаги растянуться, сжаться, изогнуться и т. п.

Верхняя, лицевая поверхность, образуемая из пульпы высшего качества, называется «чистовой», а противоположная — «черновой». Слои между ними называют «наполнителем». Иногда, когда требуется особо высокое качество, слой, непосредственно прилегающий к чистовому, также делается из пульпы высшего качества. На машинах типа фурдринье подобное сочетание разного сырья еще невозможно, однако все увеличивающееся применение дополнительных головных резервуаров повышает гибкость подобных машин.

С точки зрения упаковки еще одной существенной разницей между этими двумя технологиями является то, что в листах бумаги, полученных на машинах цилиндрического типа, «зерно» более крупное, чем в листах, изготовленных на машинах типа фурдринье. Следовательно, последние мягче и тоньше, а картон из цилиндрических машин — жестче. Фактически отношение жесткости (продольного направления к поперечному) у крафт-картона, изготовленного на машинах цилиндрического типа, составляет 4:1, а у картона, изготовленного на машинах типа фурдринье, — примерно 2:1.

На бумагоделательных машинах или позже, вне технологической линии, можно применять разнообразные отделочные материалы и покрытия. Обычно используют различные пигменты (каолиновую глину, двуокись титана и карбонат кальция), адгезивные материалы типа белков, крахмала и добавки (например, не пропускающие воду вещества, репелленты, вещества, препятствующие возгоранию, консерванты и пр.). Для улучшения полиграфических качеств бумаги и увеличения жесткости листа в машине используется обычно одна поверхностная отделка — бумага погружается в глинисто-крахмалистый раствор и затем пропускается через валки.

Перед выходом бумаги из машины ее можно каландровать с помощью прокатки через серию мощных прижимных валков. Каландрование придает поверхности глянец с помощью проглаживания и полировки покрытия. Когда необходимы большая прочность и жесткость, следует избегать избыточного каландрования.

Матовость бумаге придается путем легкого каландрования или вообще без него. Разные технологии наряду с разнообразием исходного материала обеспечивают возможность получения огромного числа видов бумаги. Один и тот же тип бумаги, произведенный на разных комбинатах, отличается по своим свойствам, и даже машины одного и того же предприятия зачастую не могут обеспечить одинакового качества продукции. Следовательно, чтобы обеспечить одинаковое качество упаковки, необходимо знать поставщиков используемых видов бумаги или картона и опираться именно на них. Это удобнее, чем зависеть от технических параметров, основанных лишь на результатах физических тестов.

## Изготовление гофрированного картона

54. Схема производства гофрированного картона представлена на рисунке

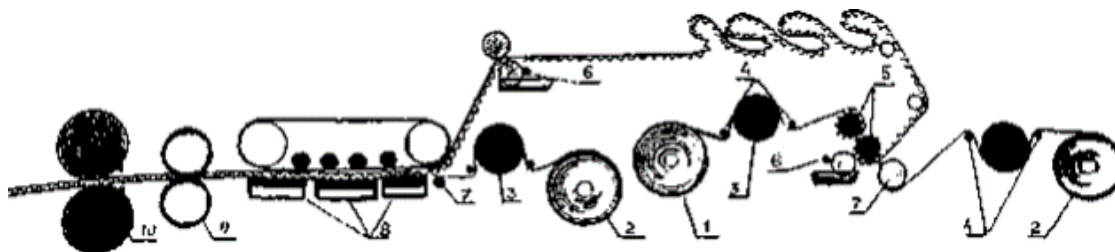


Рис. 54. Схема производства гофрированного картона:

1 - размотка из рулонов бумаги для гофрирования; 2 - размотка из рулонов картона для плоских слоев; 3 - нагрев и увлажнение на подогревающих цилиндрах; 4 - регулировочные валики; 5 - гофрирование гофров на гофрирующих валах; 6 - нанесение клея на вершины гофров; 7 - соединение и прижим плоского и гофрированного слоев; 8 - сушка в сушильной машине; 9 - продольная резка и рилевка; 10 - поперечная резка на форматы листов

Производство включает последовательно выполняемые технологические процессы размотки из рулонов картонов для гофрированных (за рубежом их называют флютингом) и плоских (их называют крафт-лайнером) слоев, их нагрева, гофрирования, склеивания гофрированных и плоских слоев, сушки и охлаждения, раскроя гофрокартона на форматы, стапелирования форматов. Для уменьшения коробления листов и полного отверждения клея рекомендуется производить выдержку сложенных в стопы листов в течение 6-8 часов.

*Процесс нагрева* картона предназначен для достижения равномерной температуры и влажности по всей площади полотна. Осуществляют процесс с помощью подогревающих гладких цилиндров (1) и системы промежуточных валиков, позволяющих регулировать угол обхвата цилиндров картоном.

Перед нагревом картон увлажняют. Увлажнение полотна бумаги для гофрирования с одновременным нагревом несколько растворяет содержащееся в бумаге проклеивающее вещество, что увеличивает деформационную способность при гофрировании и способствует проникновению клея в толщу бумаги при склеивании.

*Процесс гофрирования* представляет собой деформирование плоского полотна бумаги для получения волнистого слоя заданного профиля. Гофрирование осуществляют путем пропускания полотна бумаги между парой нагретых зубчатых гофрирующих валов. Профиль и размеры гофра определяются конфигурацией зубьев на гофрирующих валах. Гофрирующие валы нагревают насыщенным паром до температуры 150-180 °С.

*Процесс склеивания* плоских и гофрированных слоев включает технологические операции формирования клеевой пленки требуемой толщины, нанесения клеевой пленки на вершины гофров, прижима гофрированного

слоя к плоскому. Осуществляют процесс в клеенаносящей машине. Клеенаносящее устройство может входить в состав гофрировальной машины.

Для склеивания слоев гофрокартона применяют клеи из растворимого силиката натрия (ГОСТ 13079-81), из крахмала (ГОСТ 7199-77) или из дисперсий полимеров.

В процессе сушки из слоев гофрокартона удаляется избыточная влага и осуществляется процесс отверждения клея. Выбор оптимальных значений параметров температурного режима сушки и охлаждения зависит от многих факторов: качества исходного сырья, вида клея, влажности отдельных слоев, их количества, скорости гофрировальной машины, температуры окружающей среды и др.

Процесс сушки осуществляют за счет конвективного теплообмена от нагревательных плит 8 сушильной машины. При изготовлении гофрокартона с тонкими плоскими слоями (125–130 г/м<sup>2</sup>) на наружной поверхности часто образуется волнистость. Она ухудшает внешний вид и создает проблемы при последующей печати. Возникает волнистость вследствие разности деформаций при расширении картона в процессе увлажнения его клеем и последующей усадки в процессе сушки. Процесс охлаждения и выравнивания температуры слоев гофрокартона осуществляется во второй части сушильной машины, поэтому ее общая длина может быть достаточно большой.

*Процесс раскроя гофрокартона на форматы* представляет собой сочетание процессов продольной и поперечной резки непрерывного полотна на листы требуемого формата. Продольную резку выполняют с помощью системы дисковых ножей. Часто продольную резку сочетают с рилеванием.

Рилевание производят рилевочными муфтами. Рилевка должна позволять осуществлять перегиб гофрокартона на 180°.

*Стapelирование* листов заготовок осуществляют с помощью листоукладочных машин (листоукладчиков). Современные листоукладочные машины представляют собой автоматизированную систему отбора и укладки в стопу заготовок листов гофрокартона с передачей их на дальнейшие технологические процессы без остановки линии по производству гофрокартона.

#### *Изготовление двухслойного гофрокартона*

Принципиальная схема изготовления двухслойного гофрокартона приведена на рисунке 55. Бумага для гофрирования А и картон для плоского слоя В разматываются с рулонов и предварительно увлажняются, а затем подогреваются паровым или электрическим теплоносителем. Предварительная обработка улучшает процесс образования гофров. Помимо этого скопившееся в материалах тепло ускоряет склеивание на более поздней стадии.

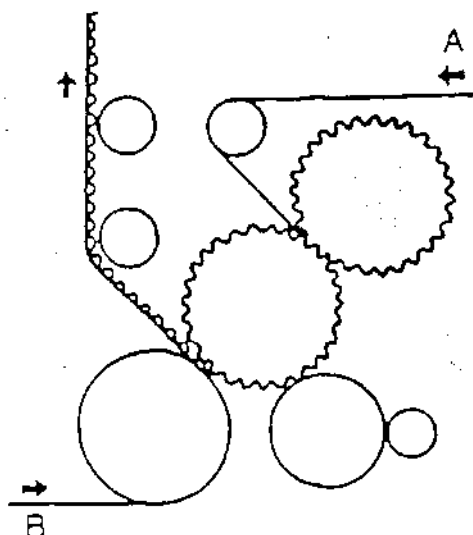


Рис. 55 Принципиальная схема изготовления двухслойного гофрокартона

Подготовленная бумага подается в гофрировальную машину для образования гофров между рифлеными валами, затем на вершины гофров наносится клей. Гофрированный слой бумаги с нанесенным клеем соединяется с плоским слоем подогретого картона. При прохождении между нижним рифленым и гладким прижимным валами слои склеиваются.

Полученный двухслойный гофрокартон по наклонному прижимному транспортеру поступает на накопительный мост. Накопительный мост служит для приема и накопления двухслойного гофрокартона. Накопленный запас гофрокартона позволяет при кратковременной остановке гофрировальной машины или смене рулонов бумаги или картона обеспечивать работу остальных машин. Он позволяет решить и другую задачу — при остановке какой-либо машины продолжить работу гофрировальной машины. После накопительного моста гофрокартон наматывается в рулон для отгрузки заказчику или подается для изготовления трех-, пяти- или семислойного гофрокартона.

#### Тема 4.3 Технические требования к упаковочным бумаге и картону

Свойства бумаги зависят от композиционного состава ее массы, большую часть которого составляют целлюлозные полуфабрикаты. Мировой рынок целлюлозы в основном представлен сульфатными и сульфитными видами (белеными и небелеными), получаемыми из хвойных и лиственных пород древесины.

Все свойства бумаги можно разделить на следующие основные группы:

- структурно-размерные – формат, толщина, плотность, гладкость, пористость, просвет и др;
- композиционные – состав по волокну, наличие наполнителей и других компонентов;
- механические и упруго-пластические свойства – сопротивление разрыву, излому, продавливанию, надрыву, раздиранию, истиранию,

влагопрочность, удлинение при разрыве, сжимаемость, жесткость, деформация при увлажнении, упругость и др;

- оптические – цвет, белизна, оттенок, лоск, светопроницаемость, проницаемость и др;

- гидрофобные и гидрофильные – степень проклейки, впитывающая способность, гигроскопичность, влажность и др;

- химические – наличие остатков кислот или щелочей, минеральных вкраплений, различных катионов и анионов;

- электрические – электрическое сопротивление, диэлектрическая проницаемость, электрическая прочность, число токопроводящих включений на 1 м. кв и др;

- печатные – структура поверхности, мягкость, взаимодействие с типографскими красками и др;

- специальные – барьерные, жиро-, паро-, газо- и водонепроницаемость, влагопроницаемость, влагопрочность, термостойкость, долговечность, биостойкость и др.

Для достижения тех или иных необходимых свойств бумаги (картона) пользуются следующими методами:

1. Подбором исходных волокнистых полуфабрикатов, т. е. составлением композиции бумаги и картона по виду и происхождению волокон;

2. Изменением технологических режимов одного или нескольких основных процессов бумажного производства (массного размола, отлива, сушки);

3. Введением в бумажную массу различных добавок (минеральных наполнителей, красителей, дефлокулянтов, проклеивающих и других веществ);

4. Отделкой бумаги или картона, включая операции каландрирования, крепирования, гофрирования, тиснения, армирования, покрытия синтетическими пленками и др.;

5. Обработкой поверхности бумаги или картона химикатами (поверхностная проклейка, пропитка различными составами, окраска, мелование, пластификация, лакирование, обработка минеральными реагентами).

#### *Требования к внешнему виду и эксплуатационным свойствам*

Требования, предъявляемые при печати и переработке упаковочных материалов в упаковку и связанные собственно с упаковыванием (фасовкой), хранением, сбытом, защитой изделий и их использованием можно заранее определить и выразить количественно.

Все свойства бумаги и картона зависят от компонентов, использованных при их изготовлении, – например, от композиции по волокну (различного типа и количества волокна), волокнистых полуфабрикатов и других материалов, а также от применяемых технологических процессов. Эти свойства упаковочных бумаги и картона имеют отношение прежде всего:



- к внешнему виду (цвету, наличию изображений) и требованиям технологических процессов, особенно печатных, существенно влияющих на внешний вид упаковки;

- к эксплуатационным свойствам – прочности, степени защиты продукта и его ., потребителя, а также эффективности всех технологических операций, применяемых при изготовлении и использовании упаковки

#### *Внешний вид*

Цвет – это воспринимаемое органами зрения и мозгом человека ощущение, зависящее от источника света и способности освещенной поверхности поглощать, отражать и рассеивать лучи света. Условия освещения, в которых воспринимается цвет бумаги и картона, специально стандартизованы, как и методы измерения цвета.

Бумага и картон обычно имеют белый или коричневый цвет, в зависимости от того, отбелено или не отбелено использованное волокно. Верхний слой и (иногда) нижний слой могут иметь меловальное покрытие, которое обычно имеет белый цвет, но возможны и другие цвета. С помощью красителей, вносимых на этапе подготовки бумажной массы, можно получить практически любой цвет бумаги и картона. Вторичное волокно из смешанной макулатуры, не подвергнутое обесцвечиванию, имеет сероватый цвет, обычно заметный на нижней стороне макулатурного картона.

Цвет и белизну (CIE (Whiteness)) оценивают визуально при определенных условиях освещения и измеряют в отраженном свете стандартного источника света с помощью отражательного спектрофотометра, после чего вычисляют цветовой тон и белизну (координаты цветности Международной комиссии по освещению, CIE). Однако эта система имеет ряд недостатков. Так, в качестве официального метода она может использоваться только при условии применения одного спектрофотометра, что ограничивает область его применения. Кроме того, измеряемый образец должен иметь высокую степень белизны. Темно-голубой оттенок завышает значения показателя CIE (например, при оценке газетной бумаги получаются ошибочные результаты). Существует свыше десяти систем оценки цветовых характеристик. Международная комиссия по освещению (CIE) рекомендует для оценки оптических свойств объектов систему CIE Lab. В этой системе L – яркость, а и b – координаты цветности (a – содержание красного-зеленого; b – желтого-синего).

Источником света служит естественный дневной свет или его эквивалент. Признанным научным авторитетом в вопросах цвета бумаги, полиграфической продукции и упаковки является Международная комиссия по освещению (CIE, Commission International de l'Éclairage). Координаты цветности CIE (рис.) – L\*, a\* и b\* – применяются для выражения белизны- CIE и цвета при использовании стандартного источника света D65, имитирующего естественный дневной свет.

Положительные значения показателя a\* свидетельствуют о красном оттенке, отрицательные — о зеленом; положительное значение показателя b\* свидетельствуют о желтом, а отрицательные – о синем оттенке; L\* – это

интенсивность света, выражаемая в процентах по шкале, где идеально черному цвету соответствует 0%, а идеально белому – 100%. Например, верхняя граница диапазона этой характеристики для мелованной поверхности белого картона должна иметь примерно следующие характеристики:  $a^* +2$ ,  $b^* -5$  и  $L^* 97$ .

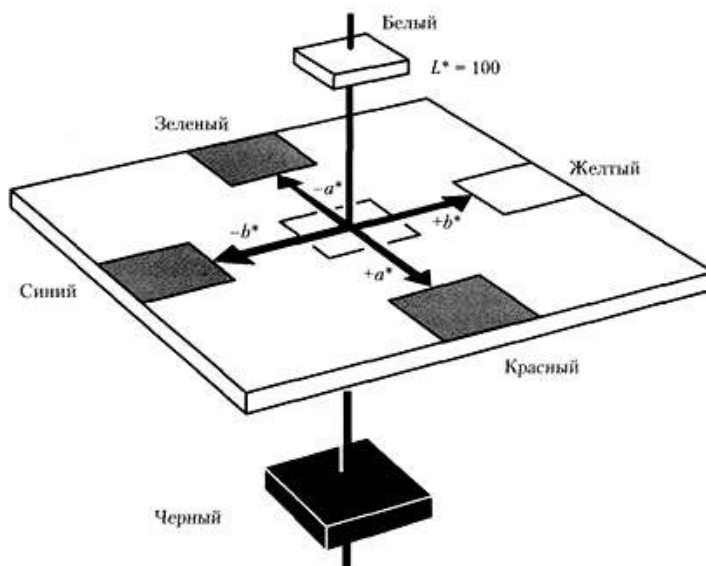


Рис. 56. Координаты цветности CIELAB

Можно привести много других примеров белизны или оттенка упаковочных бумаги и картона. Сравнительно легко определенную белизну/цвет можно получить при использовании меловального покрытия на основе минеральных пигментов, а изменить воспринимаемый цвет можно с помощью дополнительных красителей и оптических отбеливателей (называемых также флуоресцентными отбеливающими веществами). Базовый цвет листа бумаги или картона, зависящий от его состава, влияет на цвет мелованной поверхности. В настоящее время для упаковки изделий, предназначенных для розничной торговли, предпочитают использовать материалы белого цвета с голубоватым оттенком, так как считается, что этот цвет придает пищевым продуктам наилучший вид, вызывая ощущение свежести, чистоты и высокого качества (в условиях освещенности, характерных для предприятий розничной торговли).

Существует и другой способ измерения белизны. Белизна (по ISO) — это процент света, отраженного от поверхности при длине волны 457 нм. Человеческий глаз воспринимает диапазон длин волн от менее 400 до более 700 нм. Обычно измеряется белизна только целлюлозы. Поскольку при этом методе измеряется отражательная способность поверхности при одной длине волны синего света, для печатников и конечных пользователей упаковки она особого значения не имеет. Многие сорта упаковочных бумаги и картона являются коричневатыми, так как они производятся без беленого волокна.

*Метод определения белизны по ISO (ГОСТ 30113-94)*

Коэффициент диффузного отражения в синей области спектра, или белизна, – собственный коэффициент диффузного отражения, определяемый при эффективной длине волны 457 нм на приборе (ГОСТ 30116-94).

Приборы и материалы: для измерения белизны используют лейкометр, две рабочие поверочные пластины, эталон белизны (свежеприготовленные таблетки, полученные путем прессования из порошка серноокислого бария).

Подготовка образцов:

1. Для испытания вырезают 10 образцов прямоугольной формы размером около 75×50 мм, по одному от каждого листа, отобранного для испытания.

2. Образцы бумаги и картона должны быть чистыми, без складок, морщин, водяных знаков и перегибов.

3. Маркировку образцов производят на верхней стороне в одном углу для обозначения образца и его верхней стороны.

*Гладкость поверхности*

Гладкость поверхности важна с эстетической точки зрения и оказывает влияние на качество печати и глянец. При некоторых технологиях печати бумага с шероховатой поверхностью не позволяет точно воспроизвести изображение, которое не пропечатывается, то есть краска не переносится с печатной формы на поверхность материала (например, при глубокой печати).

Гладкость поверхности как степень ее шероховатости измеряют методами, основанными на утечке воздуха (рис.), – чем более шероховата поверхность, тем больше скорость утечки воздуха (при определенном его давлении) из-под цилиндрической кромки лезвия ножа, размещенного на данной поверхности. Следовательно, чем больше шероховатость поверхности, тем выше величина утечки. Так как бумага и картон являются сжимаемыми материалами, давление, оказываемое лезвием ножа, можно регулировать.

Измерение шероховатости при двух заданных давлениях лезвия ножа позволяет также определить сжимаемость бумаги и картона, важную для печати.

*Структура поверхности*

Структуру поверхности оценивают визуально при ее освещении под малым углом, в результате чего становятся заметны любые неровности поверхности. Результаты оценки поверхности зависят от освещения. Окончательная структура поверхности формируется после каландрирования или ламинирования полимерной пленкой (или фольгой).

*Лоск (глянец)*

Лоск определяется как доля отраженного от поверхности света (в процентах) под углом, равном углу падения. Лоск бумаги и картона измеряют под углом отражения 75° (Рис. 57), а лоск запечатанной и лакированных поверхностей — под углом 60°. Глянцевые поверхности (с высоким лоском) обычно получают, покрывая их меловальным покрытием с последующей обработкой на суперкаландре или методом литого мелования.



Рис. 57. Принцип измерения лоска (глянца) бумаги и картона

Для придания лоска бумаге без покрытия ее обрабатывают на лоцильном цилиндре с полированной поверхностью. Высокий лоск бумаге придают путем обработки на суперкаландре. Бумагу пропускают через несколько зазоров между установленными поочередно твердыми металлическими и мягкими валами из прессованного волокнистого материала.

### *Непрозрачность*

Непрозрачность характеризует способность листа бумаги или картона закрывать печать на листе под ним или на обратной стороне данного листа. Это свойство особенно важно при упаковке изделий, когда бумагу используют в качестве внешней обертки поверхности с нанесенной печатью.

Коэффициент непрозрачности  $Q$  для бумаги определяет меру того, как напечатанный на обратной стороне листа шрифт мешает чтению текста на передней стороне, т.е. непроницаемость бумаги для света. Увеличение непрозрачности достигается введением в бумагу веществ с более высоким значением коэффициента преломления световых лучей, чем у целлюлозных волокон. Свойство непрозрачности бумаги определяется общим количеством пропускаемого света (рассеянного и нерассеянного).

Непрозрачность измеряют спектрофотометром, сравнивая отражение света от поверхности одного листа, расположенного на черной подложке, с отражением света от стопы в 100 листов.

### *Пригодность к печати и дополнительной обработке*

Для обеспечения потребителя информацией (в виде текста и иллюстраций) и улучшения внешнего вида упаковки на нее обычно наносят печать. Для защиты нанесенной печати и придания глянца применяют лакирование. Цвет поверхности, графический дизайн, наличие текста, сплошной заливки и полутоновых иллюстраций, а также наличие или отсутствие глянца существенно влияют на внешний вид упаковки.

В зависимости от целей упаковки применяют различные графические решения, так как упаковка может быть самой разной: от многослойных бумажных мешков для цемента до пакетов для сахара, этикеток для бутылок пива, картонных коробок для сухих завтраков или конфет ассорти, шоколада или дорогой косметики. Печать на упаковке этих изделий будет различаться также в зависимости от типа тары – транспортной, групповой,

индивидуальной, а также в зависимости от особенностей маркировки (например, опасных химических веществ).

В настоящее время в упаковочной промышленности применяют несколько процессов печати – офсетную печать, флексографию, высокую печать, глубокую печать, шелкографию и цифровую печать, которые мы рассмотрим подробнее. Все они отличаются друг от друга рядом важных особенностей, которые касаются, в основном, состава краски и лака, способов нанесения их на бумажную и картонную основу, а также процессов сушки, делающих печать стойкой и долговечной.

Несмотря на различия, у процессов печати есть и общие характеристики, касающиеся печатных свойств и относящиеся ко всем видам бумаги и картона, – это требования к гладкости поверхности, ее структуре, к степени глянца, непрозрачности, прочности поверхности, к степени впитывания поверхностью красок и лака, к возможностям сушки, к сопротивлению истиранию, к чистоте поверхности и обреза. В некоторых случаях также играют роль значение рН поверхности, поверхностное натяжение и смачиваемость.

Цвет нанесенной печати измеряют спектрофотометром или денситометром (прибором для измерения оптической плотности). Можно также сравнивать цвета визуально при стандартном освещении с использованием установленных заранее цветовых эталонов, — это позволяет убедиться в том, что в типовых условиях освещенности цвет упаковки находится в стандартных допустимых пределах.

#### *Прочность поверхности*

Для обеспечения хорошего качества печати и рельефного тиснения необходима соответствующая прочность поверхности. В процессе офсетной печати используются вязкие краски, предъявляющие высокие требования к прочности поверхности в точке разделения краски, остающейся на листе, и краски, остающейся на офсетном цилиндре. Для оценки прочности поверхности используют тест IGT «на выщипывание и способность к печати», имитирующий процесс печати. Специальная краска с определенной вязкостью наносится на испытуемый образец бумаги или картона при увеличивающейся скорости печати до возникновения дефекта — «выщипывания» волокон с поверхности или появления пузыря. Сравнение параметров точки возникновения дефекта с заданными характеристиками позволяет прогнозировать вероятность получения удовлетворительного результата.

Тиснение — это способ создания рельефного рисунка или текста на поверхности бумаги и картона. Для достижения требуемого результата необходимы высокая прочность поверхности, межволоконная прочность и прочность покрытия (при его наличии).

Другим способом измерения поверхностной прочности является приклеивание к поверхности нескольких восковых палочек с различной степенью прилипания, обусловленной способностью воска прилипать в расплавленном виде к поверхности бумаги. В результате получают

показатель, называемый стойкостью поверхности к выщипыванию по Деннисону — максимальный номер восковой палочки, которая не разрушает поверхность бумаги или картона при снятии палочки. Чем выше номер палочки, тем выше прочность поверхности. Такое испытание пригодно только для поверхности без покрытия, так как при наличии последнего расплавленный воск сплавляется со связующим в покрытии, давая впоследствии неверный результат. Для поверхности без покрытия этот тест применим для анализа как печатных, так и адгезионных свойств поверхности.

При тестировании на адгезионные свойства за показатель выбирают такую палочку, которая «вытягивает» волокно до определенного уровня, так как если прочность слишком высока, бумага обладает недостаточными адгезионными свойствами по отношению к клеям на водной основе и термоклеям, а также при термосваривании блистерных упаковок с подложкой из покрытого лаком картона с печатью.

#### *Впитывание печатной краски и лака. Сушка*

В состав красок входит растворитель (обычно масло, органический растворитель или вода), пигмент или краситель для придания цвета и смола — связующее для связи пигмента с подложкой. Состав лаков аналогичен за исключением пигмента или красителя. Растворитель, выбор которого зависит от типа краски и технологии печати, необходим для переноса краски из какой-либо емкости через печатную форму на подложку. После печати растворитель удаляется путем испарения, поглощения или химического перехода в твердое состояние за счет окисления или образования поперечных межмолекулярных связей под действием ультрафиолетового (УФ) или электронного излучения. Краски, на выходе из печатной машины, еще не полностью высохшие (например, обычные краски на масляной основе для литографии и высокой печати), должны быть в отвердевшем виде — так, чтобы они не смазывались (не отмарывались) соседними листами при укладке листов в кипу.

Как и для других свойств, для впитывания красок и лаков главным является однородность структуры. Неравномерное впитывание печатной краски может привести к отмарыванию красок, неравномерности печати и проступанию красок на обратной стороне. Для проверки равномерности впитывания печатной краски бумагой и картоном, а также степени достижения ими нужных свойств, применяют испытания, основанные на измерении степени поглощения стандартной краски или растворителя.

При стандартном процессе офсетной печати второй цвет, печатаемый рядом с первым, переносится на смоченную подложку. При определенных обстоятельствах это может привести к появлению крапинок («марашка»), в связи с чем был разработан тест для проверки отталкивающих свойств краски на поверхности, смоченной водой.

#### *Значение рН поверхности*

Для применения красок на масляной основе, высыхающих за счет окисления, рекомендуется значение рН поверхности в диапазоне 6-8.

Поверхность со значением рН 5 и менее нежелательна, так как это может ухудшить высыхание некоторых видов красок (например, масляных литографских). Испытание проводят, измеряя с помощью рН-метра значение рН перенесенной на поверхность капли дистиллированной воды. Диапазон значений рН также важен для тех видов бумаги и картона, печать на которых выполняется металлизированными пигментами (например, бронзовым), и тех видов бумаги, которые впоследствии будут ламинироваться алюминиевой фольгой.

#### *Поверхностное натяжение*

Знание поверхностного натяжения важно при печати и склеивании неабсорбирующих поверхностей, в частности, бумаги и картона с экструзионными полимерными покрытиями. Поверхность с полимерным покрытием для обеспечения высокого качества печати обрабатывают коронным разрядом. Результат такой обработки может быть измерен путем проверки поверхностного натяжения с помощью ручек, запрограммированных специальными красками. Следует отметить, что результат обработки коронным разрядом с течением времени уменьшается.

#### *Сопротивление истиранию*

Печать на бумажных пакетах не должна истираться и смазываться при транспортировке или при использовании пакетов. Сопротивление истиранию во влажном состоянии необходимо в тех случаях, когда упаковочные материалы увлажняются в результате контакта с водой или конденсации влаги, что зачастую происходит с упаковкой замороженных или охлажденных пищевых продуктов. Хорошее сопротивление истиранию обеспечивается сочетанием свойств поверхности бумаги и картона, технологий печати и лакирования, а также составом красок и лаков. Сопротивление истиранию измеряют относительно эталонов стандартными методами испытаний (Рис. 58).

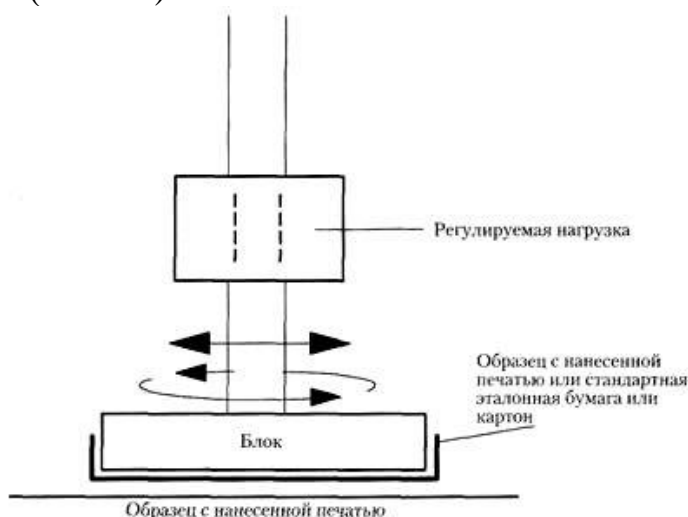


Рис. 58. Испытание на сопротивление печати истиранию

#### *Чистота поверхности*

Поверхность бумаги и картона, на которую наносится печать, должна быть свободна от мелких частиц и пыли. Проблемы при печати бывают

связаны с отделившимися волокнами, их фрагментами и пучками, наличием неволокнистых частиц и частицами покрытия. Кроме того, проблемы могут появляться из-за технологий отделки (резки и каландрирования); при печати могут возникать трудности также из-за наличия инородных частиц, попавших в бумагу и картон в ходе их производства. В частности, в сплошных заливках могут появляться крапинки (марашки), в полутоновых иллюстрациях теряется разрешение, появляются крапинки краски в местах, где печати быть не должно и т. п. Все это ведет к снижению качества печати и образованию дополнительных отходов.

Официально признанных методов оценки чистоты листа не существует, хотя разработаны методы оценки наличия свободных частиц на торце рулона или пачки, а присутствие посторонних частиц на поверхности листа можно исследовать, прокатывая по ней мягкий полиуретановый валик, а затем под микроскопом подсчитав количество собранных с определенной площади частиц.

При возникновении проблем с посторонними частицами печатник должен их обнаружить и определить происхождение частиц. Только определив природу частиц, можно принять надлежащие меры по устранению источника проблемы или ее минимизации. Следует учитывать, что проблемы могут быть связаны не только с бумагой или картоном, но и с печатной машиной и близлежащими к ней зонами, а также с краской.

Вид используемого волокна определяет физико-механические, оптические и другие свойства листа. Одним из важных показателей ее качества является влажность, которая, в свою очередь, влияет на другие показатели: печатные, гидрофобные, упругопластичные и прочностные. Так, бумага, имеющая влажность менее 2%, в процессе эксплуатации склонна к короблению, что отражается на комплексе ее качественных и эксплуатационных характеристик.

#### *Влажность*

Бумагу или целлюлозу высушивают в сушильном шкафу при температуре 100–105°C до постоянной массы. Для этого около 5 г нарезанной из различных мест испытуемого образца бумаги или целлюлозы помещают во взвешенный на аналитических весах металлический бюкс, рассчитывают и высушивают до постоянной массы. Время измерения составляет 20 мин.

Содержание влаги в любом изделии из бумаги и картона стремится прийти в равновесие с ОВ окружающей среды. Это свойство называют гигроскопичностью.

Достигнутое при производстве бумаги и картона содержание влаги очень важно для поведения материала при печати, сборке упаковки и ее использовании. Поэтому в производстве преследуют две цели относительно содержания влаги. Во-первых, необходимо задать такой диапазон содержания влаги, который соответствовал бы равновесной влажности данного материала в среднем диапазоне значений ОВ, присущих видам использования изделия (рекомендуемая ОВ для печати, сборки упаковки и



использования бумаги и картона на фасовочно-упаковочных линиях составляет 45-60%). Во-вторых, в ходе производства следует поддерживать одно и то же содержание влаги в пределах заданного диапазона.

Из гигроскопичности волокон целлюлозы следует, что материал в процессе хранения и сбыта должен быть соответственно защищен. Для достижения оптимальной эффективности при печати, сборке упаковки и ее использовании необходимо соблюдать следующие меры:

- при транспортировке и хранении бумаги и картона их следует упаковывать во влагонепроницаемый материал;
- хранить бумагу и картон согласно рекомендациям их производителя;
- перед снятием влагонепроницаемой упаковки необходимо добиться температурного равновесия в материале;
- после каждой стадии технологического процесса обеспечить защиту материала.

При перемещении бумаги или картона с холода в теплую среду могут возникнуть критические ситуации. Не следует снимать влагонепроницаемую упаковку с бумаги и картона до тех пор, пока материал не достигнет температуры, равновесной с температурой помещения, где он будет использоваться (например, на печатной или фасовочно-упаковочной машине). Картон с холодной поверхностью после разгрузки грузовика зимой может снизить температуру краски, повысив ее вязкость до такой степени, что в ходе печати будет происходить сильное пузырение.

Кроме того, при перемещении из холодного склада в теплую производственную зону холодные кромки стопы охлаждают окружающий воздух, что может привести к конденсации влаги на кромках. Эта влага может быть не заметна, но при ее поглощении происходит коробление, что затрудняет подачу материала в печатную или фасовочно-упаковочную машину (Рис. 58). Если же действию высокой температуры или низкой влажности подвергается не обернутый защитной упаковкой материал, он может высохнуть и деформироваться.



Рис. 58. Влияние изменений в содержании влаги на плоскостность бумаги и картона

На практике при изготовлении бумаги и картона используют методы, направленные на минимизацию таких изменений размеров вследствие гигроскопичности.

*Масса 1 м<sup>2</sup>*

Масса 1 м<sup>2</sup> бумаги – это характеристика, которая дает возможность сравнивать между собой по массе различные виды бумаги, независимо от их

формата. Определение массы  $1 \text{ м}^2$  основано на взвешивании испытуемого образца листа определенного размера с последующим пересчетом полученного значения на массу  $1 \text{ м}^2$ .

Количество твердых веществ волокна, наполнителя в бумаге и картоне оценивается массой  $1 \text{ м}^2$ . В лабораторных условиях этот параметр определяют взвешиванием точно вырезанного куска материала, а результат выражают по-разному, преимущественно в  $\text{г/м}^2$  (или в фунтах на 1000, 2000 или 3000 кв. футов). Для данного вида бумаги или картона большинство прочностных характеристик с увеличением массы единицы площади возрастают.

Испытанию подвергают не менее трех образцов размером  $100 \times 100 \text{ мм}$ , вырезанных по одному из каждого листа и выдержанных в стандартных условиях.

#### *Толщина*

Толщину листа измеряют в микронах (мкм,  $0,001 \text{ мм}$ ,  $1 \times 10^{-6} \text{ м}$ ) или в пунктах (1 пункт равен  $0,001$  дюйма). И бумага, и картон характеризуются волокнистой сжимаемой структурой, в связи с чем толщину измеряют толщиномером — микрометром, позволяющим прикладывать к заданной площади фиксированную нагрузку. У определенных типов бумаги и картона с увеличением массы единицы площади толщина возрастает и, следовательно, для данного типа материала с ростом толщины увеличиваются прочностные свойства.

В случае испытания сверхтонких бумаг допускается одновременное измерение стопы из нескольких листов. В том случае, когда допуск на толщину измеряемой бумаги меньше допускаемой погрешности толщиномера, применяют столько слоев, чтобы суммарный допуск на их толщину превышал разрешаемую погрешность прибора.

#### *Плотность бумаги*

Плотность (или объемная масса) также является важным показателем качества бумаги. Плотность бумаги зависит от многих факторов: свойств исходного полуфабриката, проклейки, наличия наполнителей и др. Она является достоверным качественным показателем при сопоставлении бумаги, имеющей одинаковую композицию: более высокая плотность в таких случаях свидетельствует о лучших механических свойствах, что обусловлено большим сопряжением волокон в процессе производства материала. Повышение плотности в таких случаях свидетельствует об улучшении механических свойств, обусловленных большим содержанием волокон в процессе производства бумаги. Плотность бумаги или картона вычисляют по формуле

#### *Определение сорности бумаги.*

Сорность бумаги — неоднородность структуры бумаги, которая образуется в процессе ее изготовления из-за попадания в бумажную массу частиц коры, минеральных и др. включений.

Она обусловлена наличием соринок, посторонних включений, пятен, видимых невооруженным глазом. Все включения по внешнему виду и

происхождению можно поделить на три вида: соринки волокнистого происхождения, неметаллические включения и металлические включения.

Сорность бумаги определяют визуально или при помощи фотоэлектрического прибора или счетчика сорности ААС. Метод определения сорности основан на подсчете соринки и пятен, видимых невооруженным глазом в отраженном свете, и при пересчете их на 1 м.кв. Образец испытываемой бумаги размером 250×250 мм без морщинок, складок и перегибов кладут на чистую белую бумагу прямо перед собой так, чтобы свет падал на него слева. Подсчитывают и отмечают карандашом соринки и пятна. Обычно испытанию подвергают три образца и число соринки подсчитывают с обеих сторон каждого образца.

*Определение капиллярной впитываемости.* Капиллярная впитываемость зависит от природы волокна и его химического состава, от степени помола массы, наличия проклеивающих веществ, наполнителей, от режимов прессования, сушки и отделки бумаги.

Капиллярная впитываемость бумаги – это свойство бумаги поднимать по своим капиллярам воду или водные растворы. Она измеряется путем измерения высоты подъема воды или другой жидкости по капиллярным полоскам бумаги, подвешенной вертикально и опущенных в жидкость одним концом. Испытания проводят при температуре воды 20°С. Испытанию подвергают полоску бумаги шириной 15 мм и длиной около 20 см. При получении образца бумаги меньшего размера берут образец максимально возможной длины.

Аппарат по измерению капиллярной впитываемости бумаги состоит из штатива, на котором находится подвижная поперечная планка, перемещающаяся вверх и вниз и закрепляемая винтом в любом положении. К планке прикрепляется вертикальная линейка с делениями в миллиметрах. На планках рядом с линейками находятся зажимы для крепления полосок испытываемой бумаги. Деления на линейке нанесены снизу вверх. Нуль совпадает с нижним заостренным концом линейки. Внизу на штативе помещается металлическая ванна для воды. Для проведения испытаний металлическую ванну наполняют дистиллированной водой с температурой 20°С до уровня, при котором при опускании поперечной планки до самого низкого положения вертикальные линейки своими концами коснутся поверхности воды. С того момента отмечают время и по истечении определенного промежутка (обычно 10 минут) отсчитывают по линейкам высоту поднятия воды.

#### *Механическая прочность*

Механическая прочность является одним из основных свойств большинства видов бумаги. Повышенные требования в этом отношении предъявляются к таким ее видам, как мешочная, шпагатная, оберточная и т. п., что объясняется потребительскими целями их использования. Однако и к другим видам бумаги, например к писчей, предъявляются требования по данной характеристике. Как известно, стандарт предусматривает для нее требования механической прочности на разрыв. Это обусловлено

необходимостью получения бумаги на современных быстроходных бумагоделательных машинах без обрывов, что особенно важно для последующего использования на быстроходных продольно-резательных станках и типографских ротационных устройствах.

Прочность листа в зависимости от природы воздействующей на него силы выражают различными показателями. Они характеризуют сопротивление бумаги разрыву, излому, продавливанию, надрыву, ударной нагрузке и др. Прочность бумаги прежде всего зависит от следующих факторов:

- 1) сил сцепления волокон между собой в готовой бумаге и площади, на которой действуют эти силы;
- 2) прочности самих волокон, их гибкости и размеров;
- 3) расположения волокон в структуре бумажного листа, их ориентации, плотности укладки;
- 4) использования различных добавок, повышающих прочность.

Разные прочностные характеристики бумаги в неодинаковой степени зависят от указанных факторов. Например, сопротивление разрыву больше зависит от сил сцепления между волокнами и прочности, чем от их длины; сопротивление излому — от длины волокон, их гибкости и прочности, чем от сил связи между ними. На показатель сопротивления раздиранию в значительно большей мере оказывает влияние длина и прочность составляющих бумагу волокон, чем величина сил связи между ними. Более подробно об этом будет сказано при рассмотрении каждой характеристики прочности листа. Такую прочностную характеристику бумаги, как сопротивление разрыву, оценивают не только величиной разрывного груза, т. е. силой, под воздействием которой происходит ее разрыв, но и разрывной длиной. Этот условный показатель соответствует длине полоски бумаги шириной 15 мм, при которой она, будучи подвешена за один конец, порвется под влиянием силы собственной тяжести.

У обычной бумаги, изготовленной на бумагоделательной машине, показатели прочности в продольном и в поперечном направлениях листа различаются: сопротивление разрыву больше в продольном направлении, т. е. в направлении движения листа на бумагоделательной машине. Это объясняется преимущественной ориентацией волокон в указанном направлении. Таким образом, и разрывная длина бумаги в продольном направлении обычно значительно выше, чем в поперечном. Относительное удлинение бумаги до разрыва характеризует ее способность растягиваться под нагрузкой без разрыва. При практическом применении лист обычно подвергается меньшей нагрузке, чем величина его разрывного груза, поэтому дать характеристику материала до разрыва бывает более важным, чем определить силу, которая вызывает его разрыв. В ряде случаев показатель относительного удлинения бумаги до разрыва, выраженный в процентах, лучше характеризует ее прочностные свойства, чем значения сопротивления разрыву, выраженные в единицах силы (разрывной груз) или разрывной длины.

На показатель относительного удлинения бумаги существенным образом оказывает влияние длина волокон, их гибкость, а также силы связи между ними. Практика показывает, что наибольшей способностью удлиняться отличаются, при прочих равных условиях, длинноволокнистые виды листа. При определении результирующего влияния других двух факторов (гибкость волокон и силы связи между ними) следует учитывать, что они действуют не строго в одном направлении. Например, увлажнение бумаги способствует увеличению гибкости волокон и ослаблению связи между ними. Если это ослабление не превзойдет определенного предела, то оно положительно скажется на показателе относительного удлинения материала, так как с устранением жесткого закрепления волокон улучшается их подвижность и скольжение, уменьшается хрупкость. Известно, что сухая и тем более пересушенная бумага отличается пониженной способностью удлиняться до разрыва. Однако чрезмерное увлажнение отрицательно сказывается на характеристике относительного удлинения листа до разрыва, так как силы связи между волокнами будут настолько слабыми, что она не сможет противостоять приложенной к ней растягивающей силе: сразу же произойдет разрыв без сколько-нибудь заметного удлинения полоски.

Показатель сопротивления бумаги излому — характеристика, которая характеризует способность полоски образца шириной 15 мм выдержать многократный излом на угол в 180°. Он зависит от длины волокон, их прочности, гибкости и сил связи между ними. Наиболее высоким сопротивлением излому характеризуется бумага, изготовленная из некоторых видов синтетических, прочных и длинных волокон, отличающихся гибкостью и образующих между собой в бумажном листе прочные связи. Так как сопротивление бумаги излому в значительной мере обусловлено гибкостью волокон, очевидно, что для этого показателя прочными являются факторы, определяющие указанные свойства волокон, а именно: их строение, толщина и влажность. Наличие в составе бумаги или картона коротких и жестких волокон древесной массы резко снижает сопротивление этих материалов излому. Значительное увеличение толщины и массы 1 м 2 образца заметно снижает сопротивления излому. Это связано, во-первых, с его высокой жесткостью, а во-вторых, с возникновением при изломе значительных растягивающих напряжений в поверхностном слое — в толстом материале они намного больше, чем в тонком. Чрезмерное уплотнение бумаги при прессовании или увеличение плотности листа в результате введения в его композицию минерального наполнителя, приводит к снижению сопротивления излому.

Влагопрочность (прочность бумаги, находящейся во влажном состоянии) является важной характеристикой не только специальных видов материала, которые при использовании или переработке увлажняются, но и различных видов писчей и печатной бумаги. Известные требования прочности во влажном состоянии предъявляются к любому ее виду, но особенно, изготавливаемой на быстроходных бумагоделательных машинах.

Прочность листа во влажном состоянии возрастает при увеличении содержания в нем целлюлозы.

О влагопрочности бумаги судят по степени сохранения ею во влажном состоянии той прочности, которую она имела до увлажнения, находясь в воздушно-сухом состоянии. Таким образом, мерой влагопрочности является выраженное в процентах отношение разрывного груза влажного материала к разрывному грузу той же бумаги, находящейся в воздушно-сухом состоянии. Иногда отношение разрывных грузов заменяют положением соответствующих сопротивлений продавливанию. Следует сказать, что влагопрочность листа типа фильтровального практически равна нулю, так как при определении разрывного груза этой бумаги, находящейся во влажном состоянии, она не выдерживает натяжения в разрывной машине и легко расплзается. Влагопрочность большинства обычных видов бумаги находится в пределах 3–10% и редко достигает 14%. Материал с минеральным наполнителем в композиции обычно имеет меньшую влагопрочность по сравнению с бумагой, в которой он отсутствует. Объясняется это тем, что добавка увеличивает пористость листа и, следовательно, облегчает проникновение воды во все пространства между волокнами. Влагопрочность материала зависит от природы увлажняющей жидкости. Полярные жидкости, например вода, способствуют набуханию; в органических — целлюлоза набухает слабо. Степень набухания зависит также от молекулярной массы жидкости. Причем, чем ниже она и выше полярность жидкости, тем больше набухание и меньше влагопрочность мокрой бумаги. Область применения различных видов бумаги и картона, обладающих высокой влагопрочностью, весьма обширна. Характерными для этой области являются условия, когда материалы в процессе эксплуатации или обработки непосредственно соприкасаются с влагой: с атмосферными осадками (мешочная бумага); с влажными продуктами (оберточная и упаковочная бумага, тарный картон); с влагой, требующей удаления (бумага для полотенец, салфеток и т. п.); с наносимыми на их поверхность жидкими клеями (обойная бумага); с наносимыми синтетическими смолами (картографическая бумага, предназначенная для печати морских и полевых карт).

#### **Тема 4.4 Гибкая упаковка на основе бумаги и картона**

Упаковка на основе бумаге может иметь следующие виды: гибкая упаковка на основе бумаги, этикетки, пакеты и мешки, а также упаковочная лента, амортизационные материалы (например, прокладки).

С каждым годом приобретает более широкое распространение использование гибкой упаковки. К такой упаковке относят пакеты для сахара, муки, чая, кофе, пакеты «саше», обертка для конфет, бумага для заполнения пустот в упаковке (Рис. 59).

Кроме этого, данный вид упаковки применяют для герметизации и защиты определенной продукции, например, как охранную мембрану (средство индикации несанкционированного вскрытия упаковки) пластиковой, металлической и стеклянной тары. Большое распространение в последнее время получает использование гибкой упаковки для фасовки сыпучих продуктов (муки, крупы, сахара, соли, чая и др.) и упаковывания товаров повседневного спроса (хлебобулочных изделий).



Рис. 59. Примеры гибкой упаковки пищевых продуктов на основе бумаги:  
а – сахар; б – мука; в – чай; г – кофе; д – «саше»; е – обертка

При производстве гибкой бумажной упаковки для повышения износостойкости к ней, как правило, добавляется целлюлозный композиционный материал (ЦКМ), благодаря которому, свойства бумаги дополняются особенностями других материалов (полимеров, алюминиевой фольги, парафина или воска и др.). Его получают способом нанесения покрытий, ламинирования и пропитки. При использовании ЦКМ в гибкой упаковке на основе бумаги повышаются барьерные свойства по отношению к влаге и водяному пару, к газам (кислороду, двуокиси углерода и азоту), что делает ее пригодной для упаковывания под вакуумом и в регулируемой газовой среде, обеспечивается защита изделий от потери вкусоароматических свойств и загрязнения микроорганизмами, улучшается жиростойкость, светонепроницаемость, способность к термосварке и запечатыванию холодным способом, способность к стерилизации газом, облучением и паром. ЦКМ влияет на прочность, необходимую для процессов упаковывания, реализации и использования, а также дает практически безграничные возможности нанесения печати различными способами.

#### *Производство гибкой упаковки на основе бумаги*

Обычно первой технологической операцией при изготовлении гибкой упаковки является нанесение печати. Печать на гибкой упаковке выполняется по принципу «с рулона на рулон», причем в основном используются флексография и глубокая печать (иногда применяют и офсетную печать). Цифровую печать используют при изготовлении небольших партий упаковки. При печати применяют обычные краски, включая металлизированные и флуоресцентные, а для получения поверхности с сильным глянцем и высокой термостойкостью — краски, отверждающиеся под действием УФ-излучения. Печать используют для нанесения текста, фотографий, рисунков, а также общего декора. В процессе

лакирования наносится полимерное покрытие (глянцевое, матовое или сатинированное), защищающее нанесенную печать от истирания и повышающее срок службы упаковки.

Качество печати зависит от вида бумаги, причем наилучшие результаты дает мелованная бумага. В некоторых случаях бумага после печати не требует дальнейшей обработки. Примером бумажных изделий, поставляемых после нанесения печати заказчиком в рулонах для последующего производства упаковки, фасовки и герметизации, могут служить бумажные пакеты для муки или сахара (Рис. 60) и этикетки для последующего их использования при производстве упаковки методом литья под давлением (например, крышек контейнеров для мороженого).



Рис. 60. Бумажные пакеты для сахара или муки

Термосвариваемые или холодносвариваемые покрытия (для герметизации упаковки) могут быть нанесены на обратную сторону бумаги с использованием печатных технологий.

Простейшим способом придания бумаге дополнительных свойств является нанесение полимерных покрытий. Полимеры (ПВДХ, ПЭ, ПП, воск и т. п.), наносятся в виде раствора, водной дисперсии или расплава.

Покрытия на основе органорастворимых полимеров наносятся на бумагу методом глубокой печати. Они придают упаковке термостойкость, в результате чего качество ее поверхности при термосварке не ухудшается. Использование полимеров, отверждающихся под действием УФ-излучения, придает упаковке сильный глянец и термостойкость.

Для нанесения покрытия из дисперсии полимеров используют систему валиков в сочетании с шабером. Масса и гладкость покрытия регулируются шабером (например, воздушным ножом – бесконтактно при помощи струи воздуха) (Рис. 61). За один машинный проход можно нанести покрытие массой до 30 г/м<sup>2</sup>.



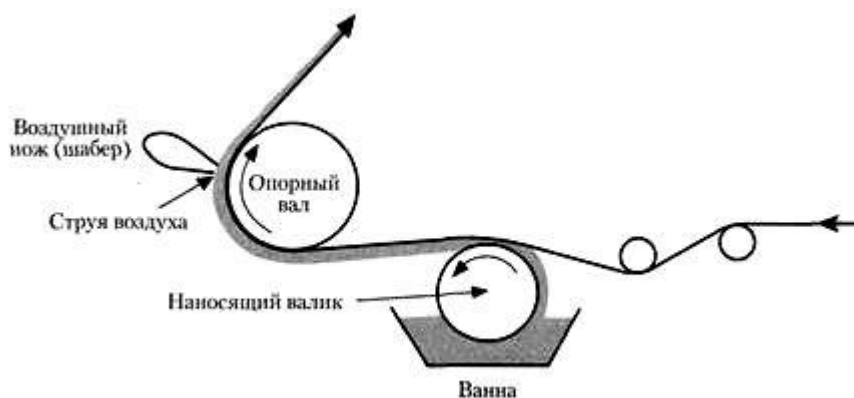


Рис. 61. Принцип нанесения покрытия с помощью шабера (воздушного ножа)

### *Покрытия на основе воска и полиэтилена*

Воск начали использовать в качестве функционального компонента покрытия бумаги раньше всех других материалов. Первоначально использовали парафин, однако с 1950-х гг. основным компонентом стал микрокристаллический воск (церезин), к которому для повышения барьерных свойств, эластичности покрытия и начальной липкости при термосварке добавляли термопластичные полимеры (например, ПЭ и ЭВА). Воск наносят «сухим» или «мокрым» способом. В первом случае воск наносят с помощью системы наносящих и дозирующих валиков, позволяющей регулировать массу покрытия. Затем бумага с покрытием проходит между нагретыми валами, и воск впитывается в бумагу. Во втором случае после нанесения покрытия на бумагу воск быстро охлаждают (обычно в водяной ванне), при этом основная часть воска остается на поверхности, создавая сильный глянец.

ПЭ поступает виде гранул внутрь экструдера через загрузочное устройство. Под действием высокого давления, трения и нагрева при перемещении полимера во винтовому каналу, образованному вращающимся в цилиндре экструдера шнеком (для разных полимеров используются различные шнеки) обеспечивается равномерное расплавление гранул полимера.

Расплав полимера под давлением поступает через узкую щель головки экструдера на поверхность бумаги или алюминиевой фольги. При контакте полимера с бумагой или фольгой он одновременно соприкасается с охлаждающим валом большого диаметра с глянцевой или матовой поверхностью, который осуществляет обработку поверхности ПЭ (Рис. 62). Для придания поверхности способности к печати и/или соединению с адгезивом ее обрабатывают коронным разрядом. Обычно масса полимерного покрытия составляет  $20 \text{ г/м}^2$  (иногда чуть больше или меньше). Обычно покрытие наносят на одну сторону бумаги, но если требуется двустороннее покрытие, то во избежание «блокировки» рулона гляncуют лишь одну поверхность.

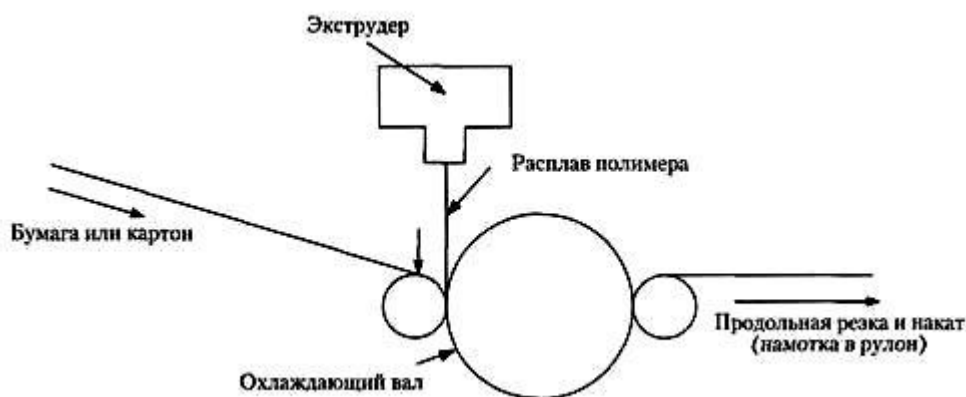


Рис. 62. Нанесение покрытия на бумагу или картон методом экструзии

Простейшим применением ПЭ является его использование в сочетании с крафт-бумагой в качестве оберточного материала для транспортной тары (например, для обертки блоков сигарет). В этом случае этикетка должна размещаться в месте запечатывания концов обертки.

#### *Металлизация*

Металлизация – это технология формирования на поверхности основы тонкой металлической пленки путем вакуумного напыления алюминия — испарения алюминия в вакууме и его осаждения (Рис. 63). Такую технологию обычно применяют для металлизации полимерной пленки и (иногда) бумаги. Время, необходимое для создания вакуума в материале, увеличивает продолжительность смены рулона и уменьшает содержание влаги, в связи с чем после металлизации бумага требует повторного увлажнения. Поскольку бумага толще пленки, длина обработанного материала в расчете на рулон ниже, и, следовательно, площадь, покрываемая в течение заданного времени, меньше, чем в случае полимерной пленки. Поверхность бумаги не такая гладкая, как у пленки, и существенного улучшения барьерных свойств не происходит. Чтобы сделать поверхность бумаги более гладкой и улучшить внешний вид после металлизации, ее можно предварительно подвергнуть мелованию и покрыть лаком. Миграции влаги можно избежать, используя технологию металлизации с переносом, при которой металлизующий слой сначала переносится на рулон полипропилена, с которого он затем переносится на бумагу при помощи адгезива. При такой технологии полипропиленовая пленка может использоваться многократно.

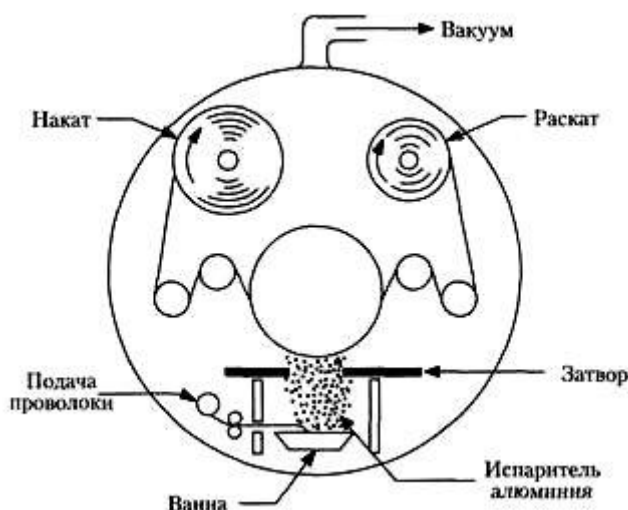


Рис. 63. Процесс металлизации пленки (бумаги)

Преимуществом металлизированной бумаги является то, что в некоторых случаях ею можно заменить алюминиевую фольгу. Барьерные свойства металлизированной бумаги несколько хуже, чем у фольги, чего нельзя сказать о металлизированных полимерных пленках. Из-за более высоких накладных расходов при металлизации бумаги ее себестоимость мало отличается от алюминиевой фольги. Известны случаи применения металлизированной ПЭТ-пленки для ламинирования бумаги и картона (в качестве замены алюминиевой фольги).

#### *Ламинирование*

В процессе ламинирования функциональные свойства бумаги расширяются благодаря использованию одного или нескольких дополнительных слоев, соединяемых с бумагой с помощью клеев.

К широко используемым ламинатам (мнослойным материалам) относятся «жиронепроницаемая бумага/алюминиевая фольга» (для заворачивания сливочного масла) и «беленая крафт-бумага/алюминиевая фольга» для последующего экструзионного нанесения полиэтилена (применяется для многих типов саше и пакетов для сухих пищевых продуктов – суповых концентратов и растворимого кофе).

#### *Ламинирование при помощи клеев на водной основе*

Для ламинирования бумаги с алюминиевой фольгой используют клеи на основе водорастворимых полимеров, крахмала, казеина и дисперсий полимеров – поливинилацетатной (ПВА), акрилатной (АК) и силиката натрия. Клей наносят на одну из поверхностей, а вторая соединяется с ним при прохождении материала под давлением в зазоре между двумя валами. Вода из клея впитывается в бумагу, оставляя на поверхности активную часть клея в липком состоянии. Затем полученный многослойный материал пропускают через сушку, в которой материал высушивается.

Существует два способа ламинирования : сухое и мокрое.

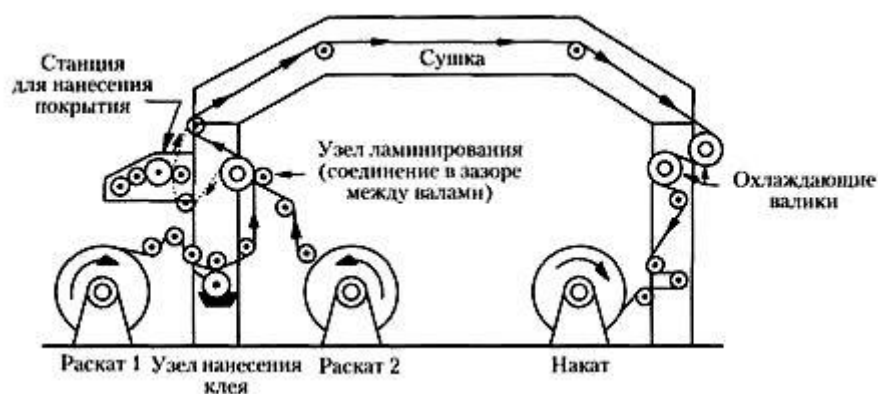


Рис. 64. Мокрое ламинирование

Клей в жидком виде наносится на один материал и поступает в сушилку, где испаряется растворитель, затем поступает в узел ламинирования – в зазор между двумя валами, где за счет давления происходит соединение со вторым материалом. Если клей активизируется теплом, то валы в зоне прессования обогреваются, в противном случае клей поступает в эту зону в липком состоянии. При сухом ламинировании для соединения обычно используют две полимерные пленки или пленку и алюминиевую фольгу.

Для ламинирования бумаги или картона алюминиевой фольгой зачастую применяют экструзионное ламинирование. На экструдере с двумя головками за один проход можно выполнять ламинирование бумаги алюминиевой фольгой с последующим нанесением на фольгу покрытия.

Ниже приведены примеры подобных ламинатов на основе бумаги, их свойства и преимущества.

Алюминиевая фольга / ПЭ / Беленая крафт-бумага с машинным лоском / ПЭ: материал, пригодный для упаковки на горизонтально-фасовочно-упаковочном оборудовании; может использоваться при изготовлении пакетов для упаковки жидкостей, саше и липких изделий; беленая бумага с машинным лоском пригодна для несложного декорирования флексографическим способом печати; обеспечивает хорошие барьерные свойства по отношению к кислороду и водяному пару; может применяться для упаковки порошковых изделий; обеспечивает хороший отрыв от липких изделий.

Алюминиевая фольга / ПЭ / Мелованная беленая крафт-бумага / иономер: материал, пригодный для упаковки на горизонтально-фасовочно-упаковочном оборудовании; может использоваться при изготовлении пакетов для упаковки жидкостей, саше и липких изделий; на мелованную бумагу можно наносить сложный декор флексографическим или глубоким способами печати; обеспечивает хорошие барьерные свойства по отношению к кислороду и водяному пару; может использоваться для упаковки порошковых изделий и в качестве внешней обертки; обеспечивает хороший отрыв от липких изделий; обеспечивает хорошую герметизацию в местах, загрязненных фасуемым продуктом; обеспечивает хорошую прочность

герметизации; очень хорошо подвергается термосвариванию; может использоваться на высокоскоростном упаковочном оборудовании.

### **Бумажные этикетки с нанесением клея, самоклеящиеся этикетки, термоусадочные этикетки**

#### *Типы этикеток*

Значительные изменения произошли в технологиях этикетирования при расфасовывании изделий. От преобладания в 1970-е гг. бумажных этикеток, приклеиваемых при помощи водорастворимых клеев и гуммированного слоя, в середине 1990-х гг. перешли в основном к самоклеящимся этикеткам (по крайней мере, в Западной Европе и Северной Америке). В настоящее время самоклеящиеся этикетки в развитых странах составляют более 50% всех этикеток, хотя доля этикеток на основе водорастворимых клеев по-прежнему значительна – выше 30%. Этикетки с гуммированным клеевым слоем, столь широко применявшиеся в 1960-1970-х гг., в настоящее время составляют лишь несколько процентов и в основном вытеснены самоклеящимися материалами. Новые технологии этикетирования, разработанные в 1980-1990-х гг., были ориентированы прежде всего на этикетирование пластиковых бутылок и тары и составляют около 15% рынка этикеток.

Все существующие типы этикеток можно разделить на две основные категории: этикетки, которые печатаются на бумаге или синтетической основе (на пленке, металлической фольге, металлизированной бумаге и т. д.) с последующим нанесением клея (адгезива) по месту применения, и этикетки с уже нанесенным перед печатью клеем (адгезивом), который затем активируется по месту нанесения давлением, влагой или теплотой.

Приклеивание бумажных этикеток на стеклянную бутылку или банку с помощью водорастворимого клея – один из первых широко применявшихся методов этикетирования. Несмотря на быстрый рост применения самоклеящихся и других этикеток, приклеивание этикеток клеем в настоящее время остается одним из традиционных способов нанесения бумажных этикеток на бутылки и банки. В случае упаковок с пивом, крепкими алкогольными напитками и винами для лицевой поверхности, горлышка и задней поверхности используют отдельные этикетки. Для консервированных пищевых продуктов и безалкогольных напитков широко применяют этикетки, полностью обертывающие упаковку.

Бумажные клеевые этикетки печатают на обычной, металлизированной или ламинированной бумаге. При этом используют офсетную печать с листовой подачей (наиболее распространенный метод) или глубокую печать с рулонной подачей (иногда – флексографскую печать). Для обеспечения защиты поверхности этикеток (при этикетировании, транспортировке и сбыте) их довольно часто гляncуют или покрывают лаком. Эту операцию производят перед резкой на гильотине для получения стоп по 500 или 1000 штук этикеток нужных форм и размеров или перед высеканием этикеток особой формы для передачи в бункер этикетировочной машины.

Основа бумажных клеевых этикеток может изготавливаться:

- из белой крафт-бумаги одностороннего мелования или немелованной;
- из металлизированной бумаги;
- из бумаги, ламинированной алюминиевой фольгой.

Этикетирование выполняется на машине, в которой водорастворимый клей или расплав адгезива наносится щеткой или валиком на обратную сторону каждой этикетки непосредственно перед помещением ее на упаковку. Это позволяет в каждом конкретном случае выбрать наиболее подходящий состав адгезива, который может наноситься пунктирно, в виде рисунка или полос (в зависимости от адгезионных свойств, скорости нанесения или высыхания).

Клеевые этикетки в основном применяются при высокоскоростном этикетировании (с редкими переналадками) больших количеств бутылок или консервных банок (скорость этикетирования составляет до 60 000-80 000 шт/ч).

#### *Самоклеющиеся этикетки*

Самоклеющиеся этикетки были разработаны в США в 1935 году, получили широкое признание в 1960-е гг. и в настоящее время их применение стало одной из основных технологий этикетирования.

При этикетировании самоклеящейся (под давлением) этикетки возможно использование более широкого диапазона материалов в качестве основы и адгезивов, чем при любом другом методе этикетирования, а также предоставляется широчайший диапазон выбора способа печати и дополнительной обработки в линии. Растущей популярности этих этикеток в первичном и вторичном этикетировании способствуют наличие адгезива, находящегося в активной форме, и их готовность к немедленному применению.

В качестве основы самоклеящихся этикеток используют разнообразные материалы – это бумага и картон, полимерные пленки, синтетическая бумага, фольга и ламинаты, а для удовлетворения особых требований применяют самые разные виды обработки поверхности и нанесение покрытия. Наиболее широко используются следующие материалы:

- немелованные бумага и картон;
- бумага и картон машинного мелования, двустороннего мелования, высоко глянцева и литого мелования;
- полипропиленовая (ПП), ориентированная полипропиленовая (ОПП) и двуосно-ориентированная полипропиленовая пленка (ДОПП);
- полиэтилентерефталатная пленка (ПЭТ или ПЭТФ);
- полиэтиленовая (ПЭ) пленка и пленка из полиэтилена высокой плотности (ПЭВП);
- металлическая фольга;
- металлизированные бумага и картон;
- металлизированная полимерная пленка;
- поливинилхлоридная пленка (ПВХ);
- синтетическая бумага;
- ацетатная пленка.

Толщина этикетки может варьировать от 40-50 до более чем 80-100 мкм в зависимости от предъявляемых требований,

Для защиты клеевого слоя самоклеящихся этикеток используют антиадгезионную бумагу из суперкаландрированной небеленой крафт-бумаги или пергамина, покрытых силиконом или фторполимером. Для защиты самоклеящихся этикеток на пленочной основе иногда используется и пленка типа «пленка на пленке». Масса единицы площади таких защитных материалов может составлять менее 50 г/м<sup>2</sup>.

Почти все самоклеящиеся этикетки многослойные и состоят из наружного слоя (собственно этикетки), клейкого адгезива и антиадгезионного защитного материала. На лицевую сторону такого материала наносится печать, поле чего этикетки высекают (отходы материала удаляют), режут по ширине одной этикетки и снова сматывают в рулон для транспортировки на линию этикетирования.

#### *Термоусадочные круговые этикетки из полимерных материалов*

Термоусадочные круговые этикетки из полимерных материалов не имеют бумажной основы. Термоусадочные круговые этикетки были разработаны в начале 1970-х гг. На круговую этикетку с обратной стороны обычно наносят (с помощью глубокой печати или флексографии) фотоизображение, графическое оформление, текст, цветовую и специальную отделку, а затем формируют «рукав», который можно «сжимать» для сматывания, погрузки и транспортировки.

Оформление и нанесение изображений для круговой термоусадочной этикетки требует применения специальной технологии, поскольку чтобы изображение на бутылке после усадки было правильным, оно должно быть специально трансформировано для печати, причем на разных участках по-разному.

Сначала для круговых этикеток использовали предварительно растянутую ПВХ-пленку. В настоящее время используют также ОПП-пленку, полиэфирную и ПЭНП-пленку с различной обработкой поверхности. Пленки обычно получают методом экструзии с раздувом или каландрированием. Толщина пленок варьирует от 35 до 90 мкм с различными сочетаниями параметров усадки и толщины. Технологические добавки позволяют обеспечить защиту от УФ-излучения или флуоресценцию при УФ-излучении, а также необходимые антистатические свойства или негорючесть. Помимо целей декорирования круговые этикетки из термоусадочной пленки при использовании разрывных лент и перфорации вдоль и поперек этикетки служат хорошим индикатором несанкционированного вскрытия упаковки. Дополнительным средством борьбы с фальсификацией продукции служат голограммы на этикетке.

#### *Круговые растягиваемые этикетки (стретч-этикетки)*

Круговые стретч-этикетки – разработка в области рукавной технологии. При ее использовании вместо усадки вокруг бутылки рукава из полимерной пленки применяют стретч-пленку, которую для надевания на бутылку режут в размер и раскрывают. Затем пленка эластично обжимается,

принимая форму упаковку. Круговые растягиваемые этикетки выгодно применять для ПЭТ-упаковки, поскольку гибкие рукава компенсируют расширение ПЭТ-упаковки после наполнения. С бутылок многоразового использования перед их подачей в бутылкомоечную машину такой рукав легко снять, так как в отличие от традиционных типов этикеток рукав к бутылке не приклеивается.

Для изготовления круговых стретч-этикеток используются ПЭНП-пленки. Как и в других случаях применения полимерной пленки без подложки (оборачивание с рулонной подачей, оборачивание с нарезкой и складыванием нескольких слоев, круговые этикетки на основе стретч-пленки), на круговые стретч-этикетки наносится печать (методом глубокой или флексографской печати).

В отличие от термоусадочных этикеток при использовании растягиваемых рукавов нет необходимости использовать трансформирование изображения. Для сведения к минимуму стирания краски печать может быть нанесена на обратную сторону пленки.

#### *Бумажное литье (упаковка из формованной бумажной массы)*

Одним из наиболее массовых видов упаковки из бумажного литья (формованной бумажной массы) в европейских странах и Северной Америке являются хорошо знакомые потребителям бугорчатые прокладки, лотки и коробки для яиц (рис.).

Этот вид упаковки представляет собой формуемую из бумажной массы конструкцию, предназначенную для удерживания и защиты упакованного изделия. Основная задача такой упаковки – обеспечить защиту изделия от повреждений и разрушения при соударениях, что достигается ее конструкцией, не только фиксирующей изделие в стабильном положении, но и обеспечивающей определенную степень упругости, снижая тем самым воздействие ударов.

К упаковке из формованной бумажной массы относятся:

- различного рода лотки, аналогичные лоткам для яиц (рис. 65), используемые для фиксации фруктов, ампул, флаконов, а также лотки типа корзинки с ручками и лотки с верхней и нижней фиксацией для бутылок и банок;
- лотки с фиксирующими перегородками для упаковки изделий непрямоугольной формы (например, овальных коробок для шоколадных конфет), в групповую транспортную упаковку из гофрированного картона (рис. 65);
- контейнеры типа «ракушки», в которых продукт закрыт полностью (их используют для упаковки яиц и бутылок);
- амортизирующие прокладки для защиты углов и кромок, применяемые в упаковке керамики, радиаторов и мебели (рис. 65).





Рис. 65. Образцы упаковки из формованной бумажной массы

Все изделия из формованной бумажной массы изготавливают путем смешивания древесной массы или вторичного волокна, полученного из макулатурного сырья, с водой (обычно в соотношении 96% воды и 4% волокна). При необходимости добавляют гидрофобные добавки (с водоотталкивающими свойствами) (канифоль или парафиновую эмульсию), а для окрашивания – красители нужного цвета. Кипы макулатуры или целлюлозу распускают в гидроразбивателе и разводят до нужной консистенции.

Первоначально существовали две технологии формования – под давлением и вакуум-формование. В первом случае волокнистая масса подается в форму, в которой изделие формируется под действием давления и горячего воздуха. Операции осуществляются при этом полуавтоматически, в связи с чем снижается производительность. Кроме того, получаемые изделия толще, с большими отклонениями в толщине стенок. Процесс формования под давлением не очень подходит для изготовления сложных конструкций, и впоследствии он был вытеснен формованием методом всасывания.

При вакуум-формовании волокнистая масса закачивается в перфорированную форму, откуда вода удаляется с помощью разрежения. Затем формованное изделие высушивается.

Сушку изделий выполняют двумя способами – путем циркуляции тепла в длинных обогреваемых газом сушильных устройствах из алюминия или путем горячего формования в пресс-форме, при котором для дальнейшего прессования и сушки изделий используются дополнительные

нагреваемые узлы. Такая сушка в формах позволяет получать изделия с очень высоким качеством поверхности, способные конкурировать с вакуум- и термоформованными изделиями из полимерных материалов как по эстетическим показателям, так и по точности размеров.

Достоинства такой упаковки с точки зрения охраны окружающей среды – те же, что и у других видов упаковки из бумаги и картона, то есть возможность вторичной переработки, способность к биоразложению и то, что ее получают из возобновляемых природных ресурсов. Изготовление формованных изделий из бумажной массы – один из важнейших способов использования макулатурной бумаги и картона. При использовании инновационных методов конструирования такая упаковка обеспечивает необходимую защиту изделий при минимальной массе упаковки.

## **Глава 5. Использование металла, стекла и керамики в производстве упаковки**

### **Тема 5.1. Металлическая упаковка**

Железо, олово и алюминий являются основными металлами, используемыми в упаковке. Некоторые другие металлы используются в сплавах (например, олова с цинком и медью) или в качестве припоя (олово и свинец). Металлическую упаковку обычно делают из листовых полос, из которых можно сформовать прямоугольную или цилиндрическую упаковку.

Достоинствами металлической упаковки являются:

- хорошая механическая прочность;
- по сравнению со банками из стекла такая упаковка имеет меньшую массу;
- она стойкая к высоким перепадам температур (пригодна для стерилизации), давлению;
- высокая степень утилизации;
- удобно использовать, в связи с хорошими прочностными характеристиками и низкой способностью к деформации;
- герметичность такой упаковки;
- непроницаемость света;
- возможность длительно хранить продукцию (консервы).

Недостатки металлической упаковки:

- она подвержена коррозии;
- есть возможность, что соединения тяжелых металлов перейдут в продукт;
- нужно наносить защитный слой олова и дополнительно использовать лаковый слой;
- большой объем при транспортировании пустой упаковки.

Древние цивилизации использовали благородные металлы (золото и серебро), которые из-за своей высокой цены применялись для упаковки

очень дорогих товаров, таких как ювелирные украшения. Римляне знали, как раскатать свинцовую полосу до тончайшей фольги. Нет ясного свидетельства, использовался ли этот «токсичный» материал для упаковки, но, очевидно, опыт, полученный со свинцом, был использован для других металлов, таких как олово. Оловянная фольга (в действительности сплав, содержащий некоторые токсичные компоненты, такие как сурьма, свинец и медь) использовалась вплоть до 1930 года для упаковки сыра. Она имела бытовое название «серебряная» обертка.

Из-за ржавления железо не применялось в прямом контакте с пищевыми продуктами. Защитные свойства оловянного покрытия на железе были открыты около 1200 года в Богемии: выкованная железная пластина была опущена в расплавленное олово. Этот метод держался в секрете приблизительно 400 лет. Промышленный выпуск банок из луженой жести (Белая жесьть (часто ее называют луженой) – это листовая холоднокатаная отожженная сталь небольшой толщины (не более 1,2 мм, минимум – 0,1 мм), на которую нанесено какое-либо специальное покрытие (цинк, олово, лак, хром), выполняющее защитную функцию) начался около 1810 года, причем использовался ручной труд с производительностью 20 банок на одного рабочего в день.

Одним из событий, благодаря которым появилась на свет металлическая упаковка, была Великая Французская Революция. Еще в 1795 году новое французское правительство, которое тогда возглавлял Наполеон, обещает двенадцать тысяч франков тому, кто придумает надежный способ хранения провизии для армии. Эту сумму в 1809 году получает Николас Апперт. Сейчас этого человека называют "отцом консервирования".

В 1810 году другой основоположник металлической упаковки, Питер Дюранд, патентует использование жести при производстве упаковки для упаковки пищевых продуктов. С 1818 года история производства жестяных банок покидает Европу и продолжает развиваться в Америке.

Естественно, что поначалу металлические банки использовались лишь для хранения пищевых продуктов. В течение шестидесяти лет технология производства металлоупаковки совершенствовалась. И вот, в конце девятнадцатого века, на рубеже 1880-1890 годов, производство банки из жести становится автоматическим. Это значительно повышает уровень производства и увеличивает количество металлических банок для упаковки продуктов. Теперь большая часть продуктов хранится именно в металлической упаковке.

Сегодня железо заменила сталь; усовершенствование сплавов и технологии позволяет получать все более тонкие листы стали с более тонким оловянным слоем. Автоматические установки способны выпускать от 400 до 1600 банок в минуту. Разработка новых синтетических смол для защиты металлов привело к использованию обыкновенного стального листа для многих упаковочных целей: таким образом, жесьть или сталь без оловянного слоя, с защитным лаковым покрытием или без него служат для упаковки алкогольных, нейтральных и кислых напитков, пищевых продуктов,

смазочных материалов, химических веществ и др.

Получение алюминия, широко используемого в наше время в качестве упаковочного материала, было открыто Эрстедом в 1825 году. Его извлечение из боксита (алюминиевой руды) было чрезвычайно дорогостоящим процессом, поэтому алюминий вначале рассматривался как почти благородный металл и его использование было ограниченным: например, при дворе Наполеона III алюминиевые столовые ножи резервировались для особенно значительных гостей. Эру и Холл в 1886 открыли электролитический метод получения алюминия, а в 1888 году Байер изобрел самый «дешевый» метод (использующий окись алюминия). Сегодня 1 кг алюминия стоит примерно 1,0 доллара.

К началу двадцатого века производство металлической упаковки уже было поставлено на поток. Были сформированы форма банки, способы ее производства. Традиционно банки были жестяными. В новом столетии металлической упаковке предстояло претерпеть многочисленные изменения.

Первое нововведение коснулось внешнего облика металлической банки. В 1914 году разрабатывается новая технология "непрерывной печи", которая позволяет более эффективно сушить лакированную жесть. Через семь лет в 1921 году в грунт для эмали начинают добавлять цинк. Это предохраняет лакокрасочное покрытие банки во время долгого хранения. Еще через год в Норвегии Эриком Розеймом была разработана современная аэрозольная упаковка для металлоупаковки.

С 1940 года в жестяные банки начинают упаковывать газированные напитки. Сейчас металлические банки с Кока-Колой стали привычны всем. Но в то время это была сенсация. Металлическая банка была удобна для руки и обладала объемом большим, чем стеклянные бутылочки для напитков.

Во время Второй Мировой Войны производство упаковки для пищевых продуктов из металла продолжает увеличиваться. Консервы становятся привычным атрибутом солдатского пайка.

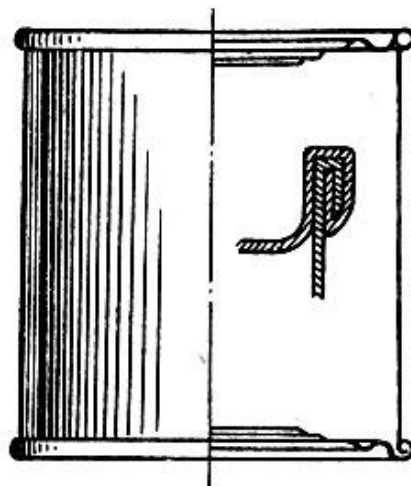
В 1957 году для производства банок из металла начинают использовать алюминий. В 1964 году меняется сама конструкция металлической упаковки. Если раньше она состояла из трех частей, то теперь ее изготавливают только из двух. Это позволяет значительно экономить ресурсы при производстве банок.

С 1965 года газированные напитки начинают выпускать в алюминиевых банках. К 1985 году алюминиевая банка захватывает рынок напитков.

В настоящее время производство большинства металлических упаковок практически полностью автоматизировано, поэтому они дешевы и широко используются.

*Металлургия и производство металлических упаковок*

Для производства металлической упаковки используются стальные и алюминиевые сплавы металлов. Для производства жестяных сборных банок необходимы жечь, уплотняющие материалы, паяльные сплавы и растворы. При производстве цельноштампованных банок требуются жечь, уплотняющие материалы и материалы для смазки жести перед штамповкой



банок.

Рис. 66. Общий вид сборной жестяной банки  
(справа показан разрез фальца)

Сталь получают из руд, содержащих железо, с помощью выплавки в мартеновских или конверторных печах, а если необходимы специальные марки стали, то используют электроплавильные печи. Сталь – это сплав железа с углеродом, причем содержание последнего в нем составляет приблизительно 0,06 – 2,14%. Помимо этого там имеются примеси марганца, кремния, фосфора, серы, кислорода, азота, водорода в небольшой доле процента и каждая из этих примесей придает сплаву какие-то необходимые особые свойства. Выпускается сталь различных марок и по различному назначению.

Металлы, используемые в упаковке, получают, главным образом, из оксидов и сульфидов. Для получения металла сульфиды обычно вначале переводят в оксиды путем окисления (реакция с атмосферным кислородом). Этот процесс сопровождается образованием диоксида серы, который можно использовать в производстве серной кислоты. Металлы затем могут быть выделены в доменном процессе: при высокой температуре, устанавливающейся при сгорании кокса (нефтяной, торфяной, каменноугольный), окислы металлов реагируют с коксом, образуя металл и диоксид углерода. Жидкий металл собирается на дне плавильной печи. Доменный газ содержит также некоторые горючие компоненты (а именно, водород, метан и очень токсичную окись углерода).

Конструкционные углеродистые стали в своем составе имеют углерод в малом количестве, где-то от 0,06 до 0,85 %. Они высоко пластичны и хорошо обрабатываются давлением. Жестью называют тонколистовую углеродистую сталь с различным покрытием или же без покрытия. Производят жечь из

горячекатаного листового проката толщиной 2–2,4 мм из низкоуглеродистой стали марок 08 кп и 08 пс, раскисленного алюминия или кремния. Выпускают также белую и черную жечь. Первый вид чаще всего используют при производстве упаковки для продуктов питания. Черную жечь обычно лакируют или хромируют, а также цинкуют, никелируют, также покрывают алюминием. Её применяют для производства разнообразных видов упаковки, однако все же оно ограничено в соответствии с гигиеническими данными упаковки.

Белая жечь представляет собой тонколистовую углеродистую сталь, которая покрыта с обеих сторон небольшим слоем олова. Примерно 90% белой жести, которая производится – это будущая консервная упаковка.

Белая жечь имеет довольно ровную и блестящую поверхность. Она химически устойчива. Это обуславливается высокой устойчивости самого олова. Еще одно название белой жести – «луженая жечь». Её называют так из-за того, что в основном её получают методом горячего лужения. Суть его в том, что олово наносится лист стали из расплава. Сегодня применяют обычно метод электролитического лужения. Здесь тонкий слой металла наносится на стальной лист из электролитов в гальванической ванне электрохимическим методом. Способ электролитического лужения является наиболее производительным и экономным способом, поскольку если правильно подобрать компоненты и параметры ванны, то есть плотность тока, концентрация электролита, время нанесения и другие параметры, то существует возможность получить довольно прочное и равномерное покрытие, но немного меньшей толщины, чем в случае с горячим лужением. Небольшое количество белой жести горячего лужения производят в основном для производства тары для изделий длительного хранения.

Хромированную жечь применяют для того, чтобы увеличить ассортимент металлической упаковки, поскольку олово является достаточно дорогостоящим металлом. Также по причине снижения ресурсов его в месторождениях стали часто применять лакированные хром, никель, алюминий.

Хромированная жечь обладает голубовато-белым цветом металлического хрома. Плотность хрома имеет плотность, очень близкую к плотности железа. Хром является устойчивым к окислению воздухом и выдерживает воздействие воды, но он является растворимым в разбавленных кислотах. Малотоксичным является металлический хром. Он достаточно стоек к коррозии, поэтому используется для хромирования металлических поверхностей. Хромовое покрытие более дешевое, чем оловянное, и хром не является дефицитным металлом.

Выпускается хромированная жечь лакированной с двух сторон. Её использование без дополнительного защитного слоя практически невозможно, поскольку оно более жесткое по сравнению с оловом и имеет абразивность, а это приводит к быстрому износу оборудования, которое используется для производства банок. Недостатком хромированной жести можно назвать сложность закатывания банок с высокой скоростью. Поэтому

часто хромированную жечь применяют для производства кронен-пробок, для закаточных крышек под стеклянные банки, для изготовления банок под сыпучие продукты, а также для консервов, для производства банок для лаков и красок, товаров бытовой химии и применяют в производстве комбинированной упаковки.

Черную жечь используют для производства кронен-пробок, которые идут для укупоривания бутылок, однако ее не используют для упаковки продуктов питания, а чаще применяют для производства потребительской тары для непродовольственных товаров. Черную жечь часто покрывают специальными лаковыми покрытиями, которые необходимы для защиты её от коррозии. Её изготавливают в ограниченном ассортименте, поскольку она обладает очень низкими эстетическими свойствами и сильно подвержена коррозии.

Оцинкованная жечь или оцинкованная сталь часто используется для производства потребительской и транспортной упаковки для непродовольственных товаров. Покрытия цинка не способны выдержать воздействия различных пищевых и минеральных кислот, воды и щелочей. Соединения цинка по своей природе токсичны, вследствие этого на изделия, которые предназначены для упаковки продуктов питания, не наносят цинковые покрытия.

Алюминий, в отличие от железа, свинца и олова, нельзя получить из его оксида с помощью доменного процесса. После очистки бокситная руда обрабатывается концентрированным раствором соды, в котором растворяется лишь оксид алюминия, но не примеси (оксид железа), которые можно удалить с помощью фильтрации. Основной примесью является оксид железа, который образует грязь красноватого цвета; ее очень трудно обрабатывать, и иногда она образует то, что называется «красными грязевыми озерами», при этом существенно загрязняя землю. Проводится много исследований с целью изыскания способа обработки этой красной грязи.

Производство металла делится на три основных этапа: добыча бокситов – алюминий содержащей руды, их переработка в глинозем – оксид алюминия, и, наконец, получение чистого металла с использованием процесса электролиза – распада оксида алюминия на составные части под воздействием электрического тока. Из 4-5 тонн бокситов получается 2 тонны глинозема, из которого производят 1 тонну алюминия. Алюминий в 3–4 раза дороже жести, но он намного легче весит, поскольку удельная стоимость единицы массы товара сопоставима.

По способу изготовления продукции алюминиевые сплавы делятся на:

- 1) деформируемые – Д (которые получают методами пластической деформации. Сюда относятся банки, баллоны, тубы),
- 2) литейные – Л (которые изготавливают литьем. Сюда относятся облучи для фляг).

Деформируемые алюминиевые сплавы делятся в свою очередь на упрочняемые и не упрочняемые с помощью термообработки. Упрочняемые деформируемые сплавы алюминия – это дуралюмины марок д1 и д2 (цифры

показывают номер сплава). Основным легирующим элементом данных сплавов является медь (3,8–4,8%); также в сплаве имеется магний (0,4–2,3%) и марганец (0,4–0,8%). Легирующие элементы добавляют дуралюминам прочность, твердость и некоторую пластичность. Эти свойства закрепляются при термообработке. Для коррозионной стойкости листы из дуралюмина подвергаются лакировке, то есть покрываются слоем чистого алюминия, а затем нагреваются и прокатываются.

К деформируемым алюминиевым сплавам, неупрочняемым термической обработкой, относятся сплавы алюминия с марганцем и магнием марок АМц (марганца до 1,8 %) и АМг1– АМг6 (цифры показывают среднее содержание магния). Деформируемые алюминиевые сплавы имеют повышенную устойчивость к механической нагрузке и коррозии. Для того, чтобы поверхность сплава сделать прочным проводят нагартовку (или отбивку).

Литейные алюминиевые сплавы имеют хорошую текучесть, малую усадку, пористость. Большое количество марок этих сплавов расшифровываются так: АЛ (цифра) – алюминий литейный; цифра обозначает номер сплава, у которого химический состав регламентирован ГОСТом. Часто используются алюминиевые литейные сплавы I группы с кремнием (силумины). Силумины не подвергаются термической обработке, их прочность повышают путем добавления модификаторов. В тех сплавах, которые предназначены для изделий, контактирующих с продуктами питания, содержание свинца не должно быть превышено 0,15%, цинка – 0,3%, мышьяка – 0,015%, а примеси бериллия не должно быть вовсе.

Алюминий легко превратить в очень тонкую фольгу. Без неё невозможно произвести полужесткую металлическую упаковку и комбинированных материалов. Алюминиевая фольга в толщину имеет размер от 10 до 200 мкм. При калибровании, то есть прокатке через последнюю пару валов, сдвоенные полосы фольги прокатывают, именно в связи с этим внутренняя сторона фольги немного матовая, а внешняя обладает зеркальным блеском, однако свойства их абсолютно идентичны. Довольно тонкая фольга обладает микроразрывами и трещинами. Эти отверстия делают ее водо- и кислородопроницаемой, поэтому необходима специальная обработка лаком. Литейные и деформируемые алюминиевые сплавы нужны для производства потребительской и транспортной упаковки («молочные» фляги).

Производство металлической упаковки является, в принципе, несложным процессом: из рулона металлической ленты, иногда с защитным слоем олова или лака, нарезают куски, которые формуют и полученные части соединяют друг с другом. Как уже отмечалось, слой олова можно получить погружением железа в расплавленное олово; это покрытие можно также нанести на сталь с помощью электролиза из водного раствора солей олова. В этих процессах защитный слой всегда имеет одну и ту же толщину на обеих сторонах стальной пластины, следовательно, о качестве готовой упаковки можно судить по состоянию только внешней поверхности. Напротив, только



одна сторона покрывается лаком. Жесть все еще остается основным материалом для консервных банок и тому подобных упаковок. Железные пластины той же толщины, что и жесть, не покрытые оловом, используются реже. Они обычно покрываются лаком. Стальные пластины без олова подобны жести, но в них защита от коррозии обеспечена слоем другого устойчивого металла, банки можно делать из таких металлов на основе железа. Алюминий также используется в возрастающих количествах.

*Производство жестяных банок.* Различают литографированные и нелитографированные банки, укупоренные двойным закаточным швом. Технологический процесс проходит на двух параллельных линиях – производство корпуса и крышки и (или) доньшка. Изготовление доньшек и крышек аналогично для всех типов банок. Стадии производства корпуса различают в зависимости от типа банки. В сборной («трехчастной») банке формируется продольный шов на корпусе.

*Производство банок I типа.* Листовая жесть разрезается на заготовки – бланки. Из штабеля банки по одному проходят узел насечки. В узле формообразования заготовка принимает цилиндрическую форму заданного диаметра, а продольный шов отбортовывается.

В зависимости от технологии соединение шва производится способом сварки или пайки.

Специальный калибрующий венец оформляет нахлест краев заготовки, чтобы подготовить ее к сварке. После сварки корпус банки поступает на установку, где на внутреннюю и наружную поверхности сварного шва наносят лак и сушат его. Затем корпус отбортовывают и соединяют в фальц с предварительно подготовленным доньшком, затем закатывают двойным швом. После формирования банки ее контролируют на герметичность. Негерметичные банки выбраковывают.

Производство цельных банок II типа проще. Листовой или рулонный материал поступает на пресс, где производится глубокая вытяжка металла, затем механическая вырубка и отбортовка горловины; лакирование внутренней поверхности и отверждение лака.

Производство концов, т. е. доньшек и крышек, происходит по-разному, в зависимости от того, имеют они устройство для облегчения вскрывания (легковскрываемые крышки) или нет.

Если доньшки и крышки однотипны (для обычных сборных банок), их изготовление одинаково. Лист поступает в зону штампа, и производится штамповка-вырубка одновременно нескольких заготовок. Отштампованные крышки (доньшки) передаются по транспортеру для подвивки и гумитирования, т. е. введения в фальц крышки уплотнительной, герметизирующей пасты. Затем пасту подсушивают в туннельной печи. Доньшки для сборных банок направляют на соединение с корпусом. Крышки переводят в вертикальное положение и направляют на упаковку.

При изготовлении банок для консервов применяют следующие материалы:

- жесть холоднокатаная белая, листовая или рулонная марок ЭЖК, ЭЖК-Д и ГЖК;
- жесть белая холоднокатаная горячего лужения в рулонах;
- жесть белая листовая лакированная (по нормативной документации);
- жесть белая листовая и рулонная (по НД);
- жесть белая листовая литографированная (по НД);
- жесть, хромированная лакированная марки ХЛЖК;
- алюминиевая лакированная лента или листы (по НД);
- припой оловянно-свинцовый с номинальным содержанием олова 40 %;
- уплотнительные пасты (по НД);
- материал лакокрасочный шовный (по НД).

Однако образ металлической упаковки ассоциируется с консервной банкой. Примерно до 1970 года жестяная банка, спаянная из трех фрагментов, была более или менее стандартной. С тех пор имело место значительное усовершенствование. Конструкция трехчастной банки, однако, в основном не изменилась за более чем 150 лет: плоский прямоугольный кусок жести формуется в цилиндр и соединение спаивается, образуя боковой шов. Круглые жестяные Дискеты затем механически закрепляются на фланцах цилиндра, представляющих собой накатанный рубец, известный как «двойной рубец». Один из этих торцов закатывается изготовителем банки, а другой — упаковщиком после ее заполнения.

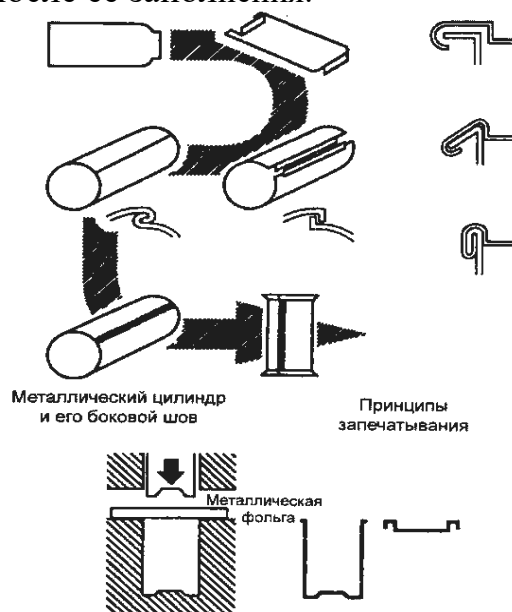


Рис. 67. Последовательность изготовления трехчастной и двухчастной банок

Алюминиевая фольга также применяется для заворачивания пищевых продуктов и при изготовлении подносов. С 1985 года почти повсеместно пайка была заменена электросваркой; будущий прогресс связан с использованием лазерной сварки. Автоматизация увеличила скорость производства, и были разработаны более надежные механические соединения. Усовершенствование технологии изготовления привело к

существенному сокращению веса железа и олова, используемых для изготовления консервных банок. В период с 1824 по 1990 год толщина стального листа уменьшилась примерно на 67%, а оловянного покрытия - на 98,5% (с 13 до 0,2 мкм).

В дополнение к этому, были разработаны двухчастные банки, так что сегодня используются три основных типа банок, открывающихся в верхней части

- 1) сварная трехчастная банка ,
- 2) двухчастная банка (типа DRD), изготавливаемая из стали без олова,
- 3) двухчастная банка (типа DWI), изготавливаемая из жести.

Был освоен также выпуск «легко открывающихся» банок — сначала для напитков, а затем (с полностью открывающимся верхом) для консервов — как стальных, так и алюминиевых (с повышенным содержанием магния).

#### *Устойчивость металлической упаковки к коррозии*

Кислород и влага, при их одновременном присутствии, являются основными факторами коррозии железа. Продукт коррозии железа (ржавчина) представляет собой оксид (на самом деле это сложная смесь оксидов и гидроксидов железа).

Сухой кислород и освобожденная от него вода не вызывают сколько-нибудь заметной коррозии железа.

Олово способно реагировать с атмосферным кислородом с образованием поверхностного слоя оксида, который предохраняет олово от дальнейшей коррозии в водной нейтральной или слабокислой среде. Ржавчина не предохраняет железо от дальнейшей коррозии, чем объясняется необходимость покрытия банок слоем олова. В случае большинства кислых фруктовых соков поверхностные оксидные слои на олове и алюминии не обеспечивают должной защиты металла. Оба окисных слоя могут реагировать с кислотами, содержащимися в упакованных продуктах, с переходом ионов металла в раствор. Они могут вызвать изменения вкуса и цвета многих пищевых продуктов. Вспучивание банок в результате образования при электрохимической коррозии водорода обсуждается ниже. Это случается с банками из жести, когда повреждается слой олова и железо оказывается открытым для контакта с внутренней или внешней средой.

Миллиарды жестяных банок используются каждый год для упаковки широкого набора продуктов; тем не менее, могут иметь место разнообразные виды воздействий упакованных продуктов на тару. Многие продукты способны взаимодействовать с самим оловом, но это рассматривается как меньшее зло, поскольку все же растворение железа не происходит до тех пор, пока не растворится олово. Без оловянного покрытия коррозия стали быстро привела бы к образованию мелких отверстий в контейнере.<sup>2</sup> Взаимодействие продуктов с оловом, однако, также вредно, поскольку во многих случаях оно вызывает обесцвечивание продукта и появление «металлического» привкуса. Почернение олова является результатом химической реакции олова с сульфидионами, содержащимися, например, в томатном соке, с образованием нерастворимого сульфида олова. По этим причинам в большинстве случаев

жесть покрывают защитным лаком.

При наличии свинцового припоя упакованный продукт может воздействовать и на него: высокощелочные продукты могут даже растворить свинец с разгерметизацией бокового шва. Некоторые органические вещества также взаимодействуют с ним, что приводит к почернению как шва, так и продукта. Эти проблемы можно сократить за счет лакирования внутренней поверхности шва, но получить совершенное покрытие трудно, поэтому в соответствующих случаях вместо свинцового используются припои с большим содержанием олова.

Одним из основных направлений замены белой жести является широкое применение алюминия и его сплавов (преимущественно с магнием и марганцем для повышения прочности). К основным видам упаковочных материалов и консервной упаковки из алюминиевого сплава относятся:

- жесткая алюминиевая упаковка для расфасовки консервированных продуктов (мясных, рыбных, плодоовощных, пива и др.);
- полужесткий упаковочный материал толщиной 0,02-0,11 мм;
- гибкий или мягкий упаковочный материал с использованием алюминиевой фольги.

#### *Свойства алюминиевой фольги*

Алюминиевая фольга применяется там, где требуется безусловная влаго- и газонепроницаемость. Благодаря своим изолирующим свойствам фольга лучше всего работает в качестве внутреннего слоя многослойных структур, так как она очень уязвима в смысле истирания и царапин. Вся фольга имеет тенденцию к возникновению точечных проколов в процессе прокатки. Общепринятая толщина фольги для гибкой упаковки - 9 мкм.

Фольга может трескаться, если ее неоднократно перегибают или складывают, и у нее недостаточная прочность на разрыв. Восполнить этот недостаток могут лаковые и лакотканевые покрытия, а также ламинирование тонкой папиросной бумагой. Наименее дорогой материал для присоединения алюминиевой фольги к бумаге — раствор силиката натрия, который широко используется в упаковках сигарет и мыла.

Прежде чем прокатать материал, его следует пропустить через сушильный туннель, а так как фольга является влагонепроницаемой, уровень ее сухости должен тщательно контролироваться еще до намотки. Если осуществляется ламинирование «фольга к фольге», необходимо использовать воск или другой свободный от растворителя клеевой состав, так как сквозь фольгу не может происходить испарение.

Алюминиевую фольгу делают в четыре основных этапа:

- горячая прокатка алюминиевой ленты;
- холодная прокатка алюминиевой ленты;
- холодная прокатка фольги;
- резка и перемотка фольги в рулоны для потребителей.

Основными сплавами для производства алюминиевой фольги являются:

- марки технического алюминия: 1100, 1145, 1050, 1235;

- малолегированные сплавы серии Al-Mn: 3003 и 3102;
- сплавы Al-Si-Fe с повышенным содержанием железа: 8006, 8011, 8011A, 8111, 8079.

## Тема 5.2. Стекло и керамика

По общему мнению, использование стекла произошло от развития гончарного дела: сначала стекло использовалось для глазурования терракотовых бус и амулетов. Зеленые глазурованные бусы из эпохи 12 тыс. лет до новой эры и небесно-голубые амулеты, покрытые стеклом, датируемые 7000 годом до новой эры, были обнаружены в Египте. Тонкий песок, необходимый для их производства, был найден вблизи Александрии; необходимые щелочные компоненты поступали из соляных озер в западной части дельты Нила. В 1550 году до н.э. производство стекла было уже сильно развито в Египте: бутылки и украшения изготавливались в различных цветах. Однако еще не было простого стекла. Насколько нам известно, самым старинным предметом из обыкновенного прозрачного стекла является ваза, найденная в развалинах Ниневии; на ней имеется несколько надписей об ассирийском царе Саргоне (8 век до н.э.). Этот бесценный исторический экспонат хранится в Британском музее.

Использование выдувного устройства для придания формы стеклу, вероятно, было изобретено финикийцами около 300 лет до н.э. Начиная с создания простого стекла до его промышленного производства в 18 и 19 столетиях, «стекло» оставалось дорогим продуктом со специфическим применением (например, цветные стекла в окнах соборов).

Превосходство в изготовлении стекла в Европе в XVIII-XIX вв. перешло от Венеции к Богемии. Современная техника отражает старое искусство стекловарения: теперешние методы производства отличаются от старых только степенью автоматизации; по-прежнему используются стеклодувные аппараты, но сегодня они соединены с системами распределения сжатого воздуха и снабжены автоматическим управлением. В результате ежедневные выпуски продукции достигают 100 000 изделий.

*Компоненты и сырье.* В основном сырьевыми материалами для стекольного производства являются общедоступные природные полезные ископаемые или продукты химической промышленности (песок, доломит, известь, глинозём, сода и т. д.).

Сырьевые материалы, которые используются для производства стекла, делятся на основные и вспомогательные. К основным относятся искусственные и природные материалы, которые содержат компоненты, обеспечивающие оксидный состав, температурно-временной режим варки, способ формования стекла, режим отжига и физико-химические свойства изделий.

*Вспомогательные сырьевые материалы для стекольного производства.* Осветлители, окислители и восстановители — это

соединения, выделяющие газовую фазу при высоких температурах за счёт реакций разложения или окисления-восстановления. К вспомогательным относятся соединения, отвечающие за процессы осветления (осветлители), окрашивания и глушения (красители и глушители), а также регулирования кислотно-основных и цветовых характеристик (окислители и восстановители) стекломассы и изделий. Наиболее распространённые соединения, которые используют в качестве осветлителей и окислителей, — это нитрат и сульфат натрия, хлорид натрия, оксид сурьмы. Восстановители — уголь, сажа, винно-кислый калий.

Критериями выбора того или иного сырьевого материала для производства стекла служат содержание в нём основного компонента, содержание вредных (красящих, тугоплавких и т. п.) примесей и гранулометрический состав. В производстве бесцветных стёкол повышенного качества правильнее использовать синтетические и искусственные сырьевые материалы (сода, поташ, технический глинозём, борная кислота, оксид свинца и т. д.), тогда как при изготовлении изделий из полубелых и цветных стёкол более рационально использовать природное сырьё (полевые шпаты, нефелин, каолин, мел, мрамор, известняк и т. п.). Природное сырьё дешевле синтетического и искусственного, но отклонения как в содержании основного компонента, так и в составе примесей может резко отличаться от партии к партии, что следует учитывать при выборе того или иного вида сырья.

Используются, в основном, силикаты следующих металлов: калия, кальция, бария, свинца и алюминия. Обычно эти металлы вводятся не в виде силикатов, а в виде карбонатов, сульфатов или оксидов, которые реагируют при высокой температуре (примерно 1460°C) с кварцевым песком (диоксидом кремния) с образованием силикатов.

*Основное сырьё для производства стекла - это:*

- кварцевый песок — источник оксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) — основного компонента в составе стекла;
- кальцинированная сода (карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) — для введения оксида натрия ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), который снижает температуру варки;
- поташ (карбонат калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) — для введения оксида калия ( $\text{K}_2\text{O}$ ), увеличивающего «длину» (вязкостную характеристику при формовании) стекла;
- мел, известняк, мрамор (карбонаты кальция  $\text{CaCO}_3$ ) — источники оксида кальция ( $\text{CaO}$ );
- доломит (двойной карбонат кальция и магния  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) — введением оксидов кальция ( $\text{CaO}$ ) и магния ( $\text{MgO}$ ) можно регулировать температуру плавления и вязкость; они улучшают механические и химические свойства;
- глинозём (оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) — добавляют, чтобы улучшить стойкость к химическому воздействию.

К основным сырьевым материалам также относят свинцовый глёт или свинцовый сурик ( $PbO$  и  $Pb_3O_4$ ), которые используют для получения хрустальных стёкол с высокими показателями белизны и преломления.

Среди сырьевых материалов для специальных видов стёкол, например для выработки стекловолокна, необходимо использовать борную кислоту ( $H_3BO_3$ ), поскольку оксид бора ( $B_2O_3$ ) повышает химическую стойкость к агрессивным средам, а также оксиды титана и циркония.

Процесс окрашивания стекла основывается на протекании окислительно-восстановительных реакций, переводе красящих ионов в необходимое валентно-координационное состояние, а также стабилизации размеров атомов и молекул в составе стекла. Существует широкий ряд оксидов, бескислородных солей и металлов, которые используют для окрашивания силикатных, фосфатных свинцовых и других видов стёкол. Так, в присутствии оксида меди стекло окрашивается в голубой цвет, кобальта — в синий, хрома — в зелёный, сульфоселенида кадмия — в красный, а металлического серебра — в жёлтый. Наибольший интерес среди красящих ионов представляют ионы железа, поскольку большинство природных сырьевых материалов содержат примесные количества оксида железа:  $Fe(III)$  даёт интенсивную янтарно-жёлтую окраску, а  $Fe(II)$  — более слабую зелёную.

Для получения полупрозрачных (опалесцирующих) или непрозрачных (глушенных) стёкол используют соединения фтора и фосфора криолит ( $3NaF \cdot AlF_3$ ), фтористый кальций  $CaF_2$ , кремнефтористый натрий  $Na_2SiF_6$ .

Для прозрачного стекла используются карбонаты натрия и кальция. В отличие от карбоната кальция (встречающегося в виде мела и мрамора), карбонат натрия приходится получать из извести и хлорида натрия путем добавления аммиака: поэтому карбонат натрия — самый дорогой компонент в производстве стекла. В качестве оксидов неметаллов используются, в основном, диоксид кремния (песок) и оксид бора. Кварц (Кварцевый песок) — чистый диоксид кремния. Песок используется всегда, а другие компоненты влияют на физические и химические свойства стекла: силикаты кальция, натрия и калия снижают температуру размягчения; присутствие окиси бария увеличивает показатель преломления и химическую инертность. Добавление соединений свинца в расплав улучшает преломляющую способность и блеск (хрусталь); соединения бора, даже в ничтожных концентрациях, существенно уменьшают коэффициент линейного расширения стекла.

Стекольный кварцевый песок, предназначенный для изготовления стекла, должен соответствовать особым требованиям. В материале доля оксида кремния должна быть не менее 95%, глинистые примеси составлять не более 1%, оксид железа — не более 1%. В высоких марках содержание оксида кремния достигает 99,8%. Влага в просушенном песке должна составлять не более 0,5%. Доля примесей в песке напрямую влияет на прозрачность изготовленного из него стекла. Кварцевый песок — основа для изготовления всех видов стекла. Обычное оконное, медицинское,

стекловолокно, лабораторное, для электроники и так далее получают из одного материала. Поэтому очистке сырья при производстве кварцевого песка уделяется огромное внимание.

Таблица 19 - Основные компоненты (в%) стеклянных продуктов

Компоненты	Оксиды неметаллов		Оксиды металлов					Другие
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	
Стеклянные продукты								
Кварцевое стекло Стекло для тары	100	—	—	—	—	—	—	—
Натриевое стекло (Богемское стекло)	76	—	7	3	14	—	—	—
Желто-зеленое стекло (бутылочное стекло)	65	—	10	12	3	6	—	2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2BaO
Голубовато - зеленое стекло (бутылочное стекло)	65	—	10	12	3	6	—	2FeO 2BaO
Зеленое стекло (бутылочное стекло)	68	—	10	12	6	—	—	1Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3BaO
Коричневое стекло (пивные бутылки)	64	—	10	12	3	6	—	1FeO <sub>3</sub> 3C

Кварцевый песок для производства стекла должен быть максимально чистым. Самыми вредными примесями в нем считаются оксиды железа и алюминия. В специальные стекла вводят оксиды бора, свинца, бария и др.

Обычно, оксиды железа и хрома нежелательны, так как они окрашивают стекло в желто-коричневый и зеленый цвет, соответственно. В приготовлении бесцветного стекла следует строго избегать этих компонентов — как в исходном сырье, так и в стеклянных отходах. Другими компонентами, изменяющими окраску стекол, являются диоксид марганца (пурпурный цвет), окись меди (бирюзовый) и сесквиоксид хрома (голубой цвет). Добавка золота сообщает стеклу рубиново-красный цвет (кремлевские звезды), а черное стекло получается при совместном введении оксидов марганца и кобальта.

Для прозрачного стекла используются карбонаты натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и кальция CaCO<sub>3</sub>.



В отличие от карбоната кальция (встречающегося в виде мела и мрамора), карбонат натрия приходится получать из извести и хлорида натрия путем добавления аммиака: поэтому карбонат натрия — самый дорогой компонент в производстве стекла.

В качестве оксидов неметаллов используются, в основном, диоксид кремния (песок) и сесквиоксид бора.

#### *Состав стекла*

##### *Прозрачное стекло*

Прозрачное стекло, прежде называвшееся «флинтглас», получают из соды, извести и кремния. Тот же состав используется в качестве основы для производства стекла всех остальных цветов. Как правило, составные части используются в следующей пропорции:

- окись кремния ( $\text{SiO}_2$ ) из песка высокой чистоты – 72%;
- известь ( $\text{CaO}$ ), полученная из известняка (карбоната кальция) – 12%;
- сода ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), полученная из кальцинированной соды – 12%;
- оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), присутствующий в некоторых других видах сырья, а также в пералюминиевых материалах типа полевого шпата;
- оксид магния ( $\text{MgO}$ ) и поташ ( $\text{K}_2\text{O}$ ) обычно не добавляют специально, но они входят в состав других ингредиентов.

Стеклобой, то есть битое стекло, идущее на переработку и добавляемое в стеклянную шихту, позволяет сократить количество других ингредиентов.

##### *Бледно-зеленое стекло («полубелое»)*

В случае применения менее чистых материалов возрастает содержание железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), и получаемое стекло получается бледно-зеленым. Чтобы добиться более насыщенного сине-зеленого цвета, добавляют оксид хрома ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

*Темно-зеленое стекло.* Темно-зеленый цвет получают также путем добавления оксидов хрома и железа.

##### *Янтарное (до коричневого) стекло*

Янтарное стекло обычно получают плавлением состава, содержащего оксид железа, в условиях сильнощелочной среды с внесением углерода. Янтарное стекло обеспечивает защиту от УФ-излучения и хорошо подходит для светочувствительных пищевых продуктов и напитков.

##### *Голубое (синее) стекло*

Для получения голубого (синего) оттенка в стекло с низким содержанием железа добавляют кобальт. Почти все виды цветного стекла можно произвести либо путем специальной обработки в печи, либо окрашиванием в выработочной части стекловаренной печи. Второй вариант более дорог и приводит к повышению себестоимости изделий, так что такие бутылки не подходят для розлива большинства безалкогольных газированных напитков (относительно дешевых).

*Производство стеклянной бутылки проходит следующие этапы:*

1. Подготовка сырьевых материалов.
2. Приготовление шихты.
3. Варка стекла.
4. Формирование изделия.
5. Отжиг изделия.
6. Контроль качества.
7. Упаковка готовых изделий.

Производство стеклянных бутылок и другой продукции состоит из следующих этапов:

- Формирование шихты. Стекло изготавливают из смеси химических веществ и соединений: стеклобоя, кварцевого песка, глинозема, карбоната натрия и т.д. Чтобы стекло получилось хорошего качества, нужно строго контролировать пропорции ингредиентов, входящих в шихтовую смесь.

- Изготовление расплава. Шихтовая смесь направляется по конвейеру в регенеративную печь, где ее нагревают до высоких температур. На выходе получается жидкая стекломасса, в которой испаряются газовые пузырьки и полностью отсутствуют тугоплавкие элементы.

- Охлаждение жидкой стекломассы. Перед тем как начинать формировать формы из жидкого стекла, его охлаждают до температуры выдувания (около 9000 С).

- Формирование бутылки. Чтобы получить необходимую форму изделия, применяют специальное оборудование для выдувания, а также металлическую оснастку. Расплав, остуженный до температуры выдувания, направляется на форму с помощью дозированных капель. Когда изделие будет готово, его подают на контейнер для последующей обработки.

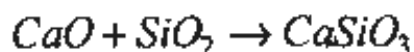
- Отжиг стеклянной тары. Отжиг необходим для того, чтобы бутылки обрели механическую прочность, а также были устойчивы к перепадам температуры. Для отжига бутылки направляют в печь с прямым нагревом.

- Окончательная обработка. На финише тару обрабатывают специальным раствором, который предохранит продукцию от механических дефектов во время транспортировки.

- Упаковка готовых стеклянных изделий

После прохождения контроля качества упаковка отправляется на конвейерную линию, где ее упаковывают в специальную транспортную упаковку.

После измельчения исходных компонентов их точно взвешивают и тщательно перемешивают. В плавильную печь загружают исходное сырье и стеклянный бой. При высокой температуре карбонаты превращаются в оксиды, которые реагируют с песком с образованием силикатов. Например, в случае карбоната кальция протекают следующие реакции:



Разложение карбонатов сопровождается выделением углекислого газа, которое способствует хорошему перемешиванию расплава.

С выделением  $CO_2$  связана убыль массы по сравнению с исходным сырьем: в случае карбоната кальция она составляет 44%, а в случае карбоната натрия – 42%. Газообразные продукты сгорания ( $H_2O$ ,  $CO_2$  и др.) удаляются через трубу в атмосферу.

Во второй (необогреваемой) части печи масса стекла охлаждается, но, все еще мягкая, подвергается формованию в бутылки и прочее с помощью стеклодувного процесса.

При этом используются формы различной конфигурации. При всем своем разнообразии стеклянная тара имеет всегда круглое отверстие, стандартный диаметр которого зависит от природы упаковываемого продукта. Торцовая часть горлышка выполняется в соответствии с принятым способом запечатывания пробкой, наряду с которым используются и другие методы, например, запечатывание молочных бутылок алюминиевой фольгой. Ущерб, причиняемый окружающей среде, ограничен. Разбитое стекло повторно используется как «сырье». Кругооборот стекла требует последовательности очистных операций. Стекло из домашних отходов моется, сортируется по цвету, размельчается и, наконец, отделяется от кусочков металла.

*Основные характеристики применения.* Стеклянная упаковка, в основном, используется для напитков (включая алкогольные и газированные), пищевых продуктов, фармацевтических препаратов и химических веществ.

В прозрачной упаковке содержимое остается видимым (эмоциональный элемент), но, с другой стороны, любые светочувствительные компоненты (витамины и т.д.) быстрее разлагаются и теряются. УФ и видимый свет могут проходить через кварцевое стекло, но более обычное прозрачное бутылочное стекло является фильтром для УФ-лучей, а окрашенное стекло (коричневое или зеленое) задерживает большую часть видимых лучей. Стекло химически инертно, не имеет запаха и непроницаемо для жидкостей и газов. За исключением ампул, стеклянная тара может быть вновь закрыта после открывания, что является главным требованием, предъявляемым к многоразовой упаковке. Стеклянную тару можно также стерилизовать всеми доступными методами. Ее недостатками являются хрупкость, большой вес и довольно ограниченная сопротивляемость локальным температурным изменениям. Благодаря низкой теплопроводности стекла, нагревание вызывает термические напряжения, способные причинить разрушение (термошок). Отходы стекла жесткие, плотные и несжимаемые, но полностью способны утилизироваться.

Стекло для пищевой промышленности содержит около 72% кремнезема, 13,5% оксида натрия, 9% оксида кальция, 2% оксида магния, 2% оксида алюминия, и других веществ в небольшом количестве (оксида брома, оксида железа, сульфат натрия). Тара из стекла в зависимости от вида упаковываемой продукции подразделяется на три основные категории: для

парфюмерии и косметики; для пищевых продуктов; для лекарственных препаратов. Стекло для парфюмерии должно обладать особым блеском и прозрачностью, поэтому для его производства не используют окиси железа и других металлов. В фармацевтической промышленности обычно применяют три типа стекла: нейтральное борнокремнеземное стекло очень дорогостоящее используемое для упаковки физиологически активных препаратов (например, плазмы), натриевокальциевое стекло с соответствующей обработкой, используемое для упаковки некоторых видов медикаментов с содержанием кислоты, натриевокальциевое стекло без обработки (используется для всех прочих целей).

Различают три основных типа емкостей, изготавливаемых из стекла: оплетенные бутылки, фляги, бутылки и банки, флаконы и ампулы. Бутылки и фляги используются для вина, ликеров, столового и растительного масла, безалкогольных газированных и негазированных напитков, молока. Стеклянные банки и емкости с широким горлом используют для джемов и конфитюров, консервированных фруктов и солений. Флаконы и ампулы используют в парфюмерной и фармацевтической промышленности.

Важнейшей особенностью стекла является его гигиеничность. Из стекла не переходят в продукт вредные вещества, оно не придает продуктам посторонних запаха и вкуса. Стекло непроницаемо для газов, жидкостей, легко формуется и прозрачно. Отрицательным качеством стекла является его хрупкость и большая плотность, что приводит к увеличению транспортных расходов при перевозках и потерям пищевых продуктов. Интенсификация стекловарения достигается путем модификации состава стекла, способов приготовления шихты, применения ускорителей варки и осветлителей, повышения температуры в печи, применения кислородного дутья и т.д. В настоящее время интенсивно ведутся работы по уменьшению массы стеклотары и повышению ее механических свойств за счет обработки поверхности различными веществами, нанесением полимерных покрытий на основе полиуретана, поливинилхлорида и т.д. Внедрение облегченной, упрочненной стеклянной тары экономически выгодно и, учитывая неограниченные запасы природного сырья и возможность повторной утилизации, делает стекло перспективным материалом для производства тары.

В Беларуси находятся стекольные предприятия: ОАО «Гомельстекло» осуществляет выпуск листового, ламинированного, закаленного стекла, стекла с покрытием. На ОАО «Гродненский стеклозавод» налажен выпуск стеклянной бутылки (бесцветной, зеленой, оливковой), банки, узорчатого и армированного стекла. ОАО «Стеклозавод «Неман» специализируется на выпуске изделий из стекла и хрусталя, стекловаты. ОАО «Белмедстекло» в настоящее время реализует инвестпроект по выпуску медицинского стекла и изделий из него.

## Глава 6. Инновационные упаковочные материалы

### Тема 6.1 Биоразлагаемые полимеры – альтернатива рециклингу. Нанотехнологии в упаковке.

Весь наш мир, кажется, завернут в пластик. В европейских странах в среднем на человека приходится 100 кг пластика в год. Поэтому в конце XX века мировое производство синтетических пластиков достигло 130 млн т в год. По общим оценкам, 41 % всех производимых промышленностью пластмасс используется в упаковке, и почти половина этого объема используется для упаковки пищевых продуктов. В последние годы, как в нашей стране, так и за рубежом возрос интерес к биоразлагаемым полимерным материалам и упаковкам из них, которые разрушаются при воздействии различных микроорганизмов.

Биоразлагаемые полимеры – полимеры, которые в окружающей среде под действием микроорганизмов (бактерий или грибов) и физических факторов (УФ-излучение, температура, кислород) разлагаются.

Термином «биоразлагаемый» принято именовать полимер, деструкция, ухудшение прежних качеств которого может быть вызвана хотя бы частично биологической системой.

Биоразложение – это вызванный биологической деятельностью процесс изменения химической структуры материала, приводящий к получению натуральных конечных продуктов обмена веществ.

Преимущества биоразлагаемых полимеров:

- а) возможность переработки, как и обычных полимеров, на стандартном оборудовании;
- б) низкий барьер пропускания кислорода, водяного пара (оптимально для использования в области пищевой упаковки);
- в) стойкость к разложению в обычных условиях;
- г) быстрая и полная разлагаемость при специально созданных или естественных условиях – отсутствие проблем с утилизацией отходов;
- д) независимость от нефтехимического сырья.

Недостатки биоразлагаемых полимеров:

- а) высокая стоимость .
- б) ограниченные возможности для крупнотоннажного производства;
- в) трудность регулирования скорости распада на свалках под воздействием факторов окружающей среды;
- г) технологические трудности производства.

Классификация биопластиков по типу сырья, из которого изготавливается полимер:

- возобновляемое сырье;
- невозобновляемое (ископаемое).

Другим критерием для классификации является способность ПМ к самопроизвольному распаду в природной среде, то есть биоразложение:

- биоразлагаемые;
- небiorазлагаемые.

Согласно этим характеристикам все пластики можно разделить на четыре группы.

Группа 1. Небиоразлагаемые пластики из ископаемого сырья – все «традиционные» крупнотоннажные полимеры: полиэтилены, полипропилен, ПВХ, полиэтилентерефталат, полистиролы, полибутилентерефталат, поликарбонаты, полиуретаны и т. п.

Группа 2. Биоразлагаемые пластики из ископаемого сырья – синтетические материалы, полученные традиционными методами на основе нефтехимического углеводородного сырья, но благодаря своим структурным особенностям способные к биодegradации: полибутираты (сополимеры адипиновой кислоты, диметилтерефталата и 1,4-бутандиола (PBAT), полибутиленсукцинаты (PBS), поливиниловый спирт (PVAL), поликапролактоны (PCL) и полигликолевая кислота (PGA). К этому виду можно отнести традиционные пластики, модифицированные с помощью промоторов деполимеризации (группа 2а), или полученные с введением нестойких к гидролизу сополимеров (группа 2б). Это в основном модифицированный ПЭТФ, где в качестве сополимера используется, например, PBAT.

Группа 3. Небиоразлагаемые пластики на основе природного сырья – классические полимеры (биополиэтилен, биоПВХ, терефталевые биополиэфир ПЭТФ или ПБТФ), сырьем для которых является биомасса. Это биоэтилен и получаемый из него биомоноэтиленгликоль, а также био-1,4-бутандиол и моноэтиленгликоль прямого брожения сахаров. А также полиамид-11, который производится из растительного масла.

Группа 4. Биоразлагаемые пластики из природного сырья, которые делят по способу получения полимера на подгруппы:

Группа 4а. Биоразлагаемые пластики из природного сырья, у которых полимерная цепь образуется естественным путем. Задачи их производства сводятся к выделению их из биосырья или к модификации их структуры без синтеза полимерной цепи (биополимеры на основе крахмала, модифицированной целлюлозы).

Группа 4б. Биоразлагаемые пластики из природного сырья, у которых полимерная цепь образуется благодаря жизнедеятельности микроорганизмов в определенной среде (полигидроксиалканоаты (PHA)).

Группа 4в. Биоразлагаемые пластики из природного сырья, у которых в результате биологического процесса образуется мономер, сборка самого полимера осуществляется с помощью синтеза (полимолочная кислота (PLA)). Для биоразлагаемых композитов важно, чтобы все ингредиенты также являлись биоразлагаемыми и нетоксичными. Так, стандарты для компостируемых ПМ требуют тестирования полимеров и всех добавок, чтобы исключить их отрицательное влияние на биосферу [27–29].

В общем, биоразлагаемость ПМ не зависит от природы сырьевых источников, а напрямую связана с размером и химическим строением молекулы, наличием и природой заместителей, надмолекулярной микро- и макроструктурой.

**Биодеградация** – разрушение физического объекта под действием биологической среды, проявляющееся в уменьшении его массы и объема во время этого процесса.

Выделяют пять основных способов деградации синтетических полимеров в зависимости от внешних факторов:

- 1) бактериальная деструкция;
- 2) химическая деструкция;
- 3) фотодegradация в результате воздействия солнечного света;
- 4) термическая деградация;
- 5) механическая деградация.

Биодеградация полимеров протекает по двум механизмам: биологический гидролиз или биологическое окисление. Биологический гидролиз происходит под действием специальных ферментов-деполимераз для каждого типа гидролизуемой связи.

Биологическое окисление может протекать без ферментов. Оба деструктивных процесса работают с синергетическим эффектом.

Первая стадия повреждения полимера начинается с адсорбции микроорганизмов на поверхности. Вторая стадия повреждения протекает в зависимости от химического состава мономерного звена полимера. Происходит либо утилизация полимера в качестве источника питания для микроорганизмов, либо деструкция под действием продуктов жизнедеятельности микроорганизмов – метаболитов, которые разрушают образец по всему объему. Каждому полимеру соответствуют микроорганизмы, которые способны инициировать его деполимеризацию. Образующиеся моно- и олигомеры под действием ферментов подвергаются минерализации.

*Бактериальная деструкция* характерна природным полимерам и ПМ, содержащим в составе природные компоненты. Данному виду биодеградации подвержены природные полимеры и полимеры, содержащие в составе природные компоненты. Кроме того, следует выделить еще один подход к бактериальному разложению биополимеров, связанный с выращиванием микроорганизмов для конкретной цели разложения полимерных пластиков. Это более интенсивный и дорогостоящий процесс, позволяющий вместе с тем разрушать пластмассы, синтезируемые на основе нефтепродуктов.

Разработаны также способы бактериального разложения полимеров с помощью специально отобранных микроорганизмов. Данный дорогостоящий процесс позволяет разрушать пластики на нефтехимической основе.

*Химическая деградация* осуществляется с помощью водных растворов химических соединений и особенно ускоряется в щелочной среде. Некоторые биоразлагаемые полимерные материалы подвергаются быстрому

растворению, когда оказываются под воздействием определенных водных растворов на химической основе.

Первоначально ПМ растворяют в водном растворе, затем осуществляют полное биоразложение водного раствора за счет микробного реагента.

Соответствующие микроорганизмы обычно находятся на установках для очистки сточных вод. Наиболее быстрое структурное разрушение материала происходит в щелочной среде.

*Фотодегградация.* Под действием УФ-облучений фоторазрушаемые полимеры постепенно растрескиваются, затем рассыпаются на кусочки, которые далее превращаются в порошок. Дальнейшее разложение ПМ протекает под действием микроорганизмов. Особенно склоны к фотодегградации полиолефины. Чтобы повысить эффективность процесса, в рецептуру ПМ вносят следующие добавки:

- сенсibilизаторы – инициаторы фотохимических реакций (бензофенон, дифенилсульфид);
- соединения, содержащие металлы переменной валентности (Cu, Fe);
- соединения, которые в результате сополимеризации составных звеньев приводят к образованию альдегидных или кетонных групп (сомомеры винилкетоны);
- соединения, способствующие образованию большого количества карбонильных групп, поглощающих УФ-излучение.

Биодегградацию основных синтетических полимеров обычно инициируют процессами небиологического характера (термическая, фотоокислительная, механическая деградация и т. п.).

Процесс биоразложения синтетических полимеров состоит из двух этапов: деполимеризации и минерализации остатков.

Классификация добавок, ускоряющих разложение ПМ [46]:

- Оксо-добавки. Все токсические свойства при этом сохраняются, а полное разложение мелких кусочков не ускоряется.
- Добавки, ускоряющие распад молекулярных цепей полимера под воздействием солнечного света, определённой температуры воздуха, влаги и других активизирующих факторов.
- Добавки, вызывающие освобождение молекул углерода и водорода из пластика, которые уже свободно усваиваются бактериями и грибами

***Биоразлагаемые пластики на основе традиционных полимеров.*** Для создания подобных ПМ используют специальные добавки при переработке. Некоторые из них позволяют модифицировать период биоразложения ПМ до 1–3 лет в зависимости от структуры полимера. Существуют ОХО-разлагаемые и гидроразлагаемые ПМ. Добавка d2w – катализатор реакции окисления углеродных связей в молекуле полимера под действием ультрафиолетового света, кислорода воздуха через определенный период времени. Получаемые ПМ называют ОХО-разлагаемыми. При этом после процесса окисления наблюдается рост микроорганизмов на поверхности полимера.



Гидроразлагаемые ПМ – материалы на основе возобновляемых источников растительного сырья либо синтетические пластики, которые содержат специальные добавки (крахмал), разлагаемые реакцией гидролиза без доступа кислорода. По этой причине в процессе биоразложения таких пластиков выделяется метан.

**Биоразлагаемые ПМ на основе природных полимеров** В производстве биоразлагаемой упаковки наибольшее распространение получили полисахариды (крахмал, декстрины, хитозан, целлюлоза, отходы деревопереработки). Обычно крахмал содержит 30–40% связанной влаги, которую используют как наиболее доступный пластификатор при производстве ПМ на основе крахмала. В качестве пластификаторов также известно применение мочевины, моно-, ди- и полиэтиленгликолей. Вспененные ПМ на основе крахмала применяют в качестве звукоизолирующей упаковки. Экструзией смесей кукурузного крахмала и микрокристаллов целлюлозы и метилцеллюлозы получают ПМ для защиты пищевых продуктов от потери массы и порчи. Возрастающее значение в качестве основы для производства биоразлагаемых упаковочных пленок и текстильных волокон приобретают смеси хитина и хитозана. Пленки на основе хитозана формируют из уксуснокислых растворов, регулируя растворимость и набухаемость пленок сшивкой хитозана глутаровым альдегидом или олигомерным диэпоксидом.

**Композиционные биоразлагаемые полимеры** При создании биоразлагаемых полимерных композитов, как правило, применяют следующий принцип: к синтетическому полимерному связующему добавляют биоразлагаемые природные полимерные смеси (крахмал, целлюлозу, хитин) или синтетические. Биоразложение полиолефинов в присутствии крахмала является очень сложным процессом, большую роль в котором играют различные факторы, в том числе реакции окисления карбоцепных макромолекул. Например, комплекс ценных характеристик, присущих полисахариду хитина: низкая плотность, слоистая структура, способность к пленкообразованию, склонность к избирательному взаимодействию с микроорганизмами, радиопоглощение и радиопротекторные свойства – предполагает возможность разработки биоразлагаемых электромагнитных экранов на основе его смесей с полиэтиленом [51–52]. Другой пример, методами привитой сополимеризации изготовлены биоразлагаемые сополимеры продукта совместной полимеризации этилена с капролактоном. Для защиты ПМ от воздействия микроорганизмов модификацию свойств ПМ регулируют с помощью следующих факторов: – варьированием структуры материала: увеличением степени кристалличности и ориентации полимеров, сшиванием макромолекул с образованием сетчатых структур (кристаллическая надмолекулярная структура полимера обеспечивает большую стойкость к биодеструкции, поскольку компактное расположение структурных фрагментов подобных полимеров препятствует набуханию в воде и проникновению ферментов в полимерную матрицу);

– варьированием химического строения: введением в макромолекулы полимеров заместителей, стерически затрудняющих подход агрессивных метаболитов к химически нестойким связям; – варьированием состава материала: введением минеральных наполнителей, способных диффундировать к поверхности и создавать на границе раздела защитный слой;

– модификацией поверхности материала: формированием на ней изолирующего слоя с другими физико-химическими свойствами, стойкого к метаболитам;

– модификацией характера напряженного состояния поверхностных слоев материала, деталей, изделия: созданием остаточных напряжений сжатия, препятствующих облегчению растрескивания материала в присутствии метаболитов;

– модификацией условий внешней среды в целях минимизации скоростей протекания сорбционных, химических, электрохимических процессов.

Для защиты ПМ от биологического разложения используют соединения с биоцидными свойствами: производные фенолов, четвертичные аммониевые соединения, салициланилиды, 8-оксихинолят меди, трилан, трихлорэтилфосфат, 1-фтор-3-бром-4,6-динитробензол, салицилат фенилртути, фталат фенилртути, пентахлорфенол.

В качестве биоцидов используют также металлоорганические, хлорорганические, четвертичные аммониевые и неорганические соединения. Биоциды можно разделить на четыре группы:

- неорганические ( $ZnO$ ,  $CuSO_4$ ,  $NaF$ ,  $NH_4 BF_4$ ,  $Ca(CN)_2$ );
- органические (производные фенола, фосфорсодержащие соединения, амины и др.);
- металлоорганические (содержащие ртуть, свинец, олово, натрий, серебро);
- полифункциональные (синтетические биологически активные соединения).

Установлено, что карбонат кальция в качестве наполнителя уменьшает, а асбест и тальк увеличивает интенсивность роста микроорганизмов; оксид цинка в составе полимерных композитов ингибирует рост микроорганизмов, диоксид титана инертен, а оксиды железа и магния стимулируют его. Однако абсолютно устойчивых к действию живых организмов ПМ не существует. Исследования показали, что такие материалы, как неопрен и нейлон, поражаются под действием грибов *A. niger*, *A. Flavus* и заметно ухудшают свои свойства.

Однозначного мнения нет и в отношении ряда других полимеров: капрон, полиуретан, ацетат целлюлозы, ацетобутират целлюлозы, фенолоанилиноформальдегидная смола, меламиноформальдегидная смола. Установлено, что продуктами жизнедеятельности грибов являются уксусная, пропионовая, масляная, фумаровая, янтарная, яблочная, лимонная, винная, глюконовая и щавелевая кислоты.

Образующиеся кислоты в силу агрессивности приводят к изменению физико-механических характеристик ПМ и являются пищей для развития грибов. Однако грибостойкость ПМ не означает их бактериостойкость [25, 45]. Так, например, сланцевый ПВХ грибостоек, но разрушается динитрофицирующими и углеводородокисляющими бактериями.

**Основные производители биоразлагающих добавок** Symphony Environmental (Великобритания) выпускает добавки для производства обычных пластмасс, биоразлагаемых пластмассовых изделий. Основной продукт – d2w (degradable to water), используется более чем в 60 странах.

Environmental Products Inc. (EPI, Канада) выпускает оксобиоразлагаемые пластики, разработчик полностью разлагаемых пластиковых добавок TDPA (Totally Degradable Plastic Additives). Добавка вводится в соотношении 2–3% к общему объему основного пластика (полиэтилен, полипропилен, полистирол). Нетоксична и безопасна для применения в контактах с пищей [25]. Willow Ridge Plastics (WRP, США) – производитель оксобиоразлагаемых добавок для пластиков. Добавки фирмы нетоксичны, безопасны для использования в пищевой отрасли.

Bio-Tec Environmental (США) выпускает оксо добавки EcoPure, которые применяют более чем для 15 полимеров, они разлагаются микроорганизмами.

ЕСМ BioFilms (США) выпускает добавки для полистирола, полиуретанов и ПЭТФ. Добавка разлагается микроорганизмами. Nor-X Industry AS (Норвегия) выпускает ингредиент на основе железа Renatura, который используется для биоразложения полиолефинов.

Wells Plastics Ltd (Великобритания) выпускает добавки и маточные смеси, содержащие продеграданты из ионов металла, для придания основному полимеру фото- и терморазлагаемости, усилитель биоразложения второго этапа, на котором используется модификатор скорости реакции для управления иницированием и сроками оксобиоразложения.

P-Life Japan Inc. (Япония) выпускает смесь катализаторов на основе жирных кислот специальной собственной рецептуры компании P-Life. Содержание в основном полимере (ПЭ или ПП): от 0,3 до 1%.

TOSAF (Израиль). Продукт OX5854 на основе полисахаридов, вводится в соотношении 2–8% от общей массы полимера. Для разложения в течение месяца необходимо УФ облучение, высокая влажность и температура до 90о С [54]. ADD-X BIOTECH (Швейцария).

Марка Add flex HE01010 FF для ПВД. При вводе 1,5% добавки наблюдается самопроизвольное разложение пленки ПВД, нагретой до 60о С, через 140 часов. Марка Addiflex представлена в четырех классах для полимеров различного назначения: A-grade, The HES grade, The HEV grade, The BOPP grade.

В настоящее время исследования проводят по следующим направлениям:

1. Разработка полимерных материалов и вспомогательных соединений, разлагающихся в течение короткого времени под действием микроорганизмов и их минерализация.

2. Разработка полимерных материалов и вспомогательных веществ без требования к быстрому разложению (например, резина, казеиновые полимеры и ацетат целлюлозы).

### **Нанотехнологии в упаковке**

Термин «нанотехнология» (nanotechnology) был введен в 1974 году Норио Танигучи, который определил ее как «технология производства, позволяющую достигать сверхвысокой точности и ультрамалых размеров». «Нанос» в переводе с греческого языка означает «гном». Необычайно малая величина наночастиц предполагает их иное химическое и медико-биологическое поведение, которое может быть описано с помощью квантовой механики. Эти частицы по-другому, нежели более крупные того же состава, вступают во взаимодействие с различными объектами, поэтому способны образовывать комплексы с ранее неизвестными свойствами. Сегодня под нанотехнологией, прежде всего, мы понимаем науку о способах и методах обработки и переработки сырья, материалов, полуфабрикатов или изделий, характерные размеры либо точность изготовления которых составляют значения на уровне или ниже 100 нм.

Уникальные свойства наночастиц стали известны давно, но для того чтобы получить практическое применение, потребовалось немало времени и затрат. На рубеже XX и XXI вв. нанотехнология получила активное развитие и распространение во всех сферах человеческой деятельности от военно-промышленного комплекса до изготовления продуктов питания. В развитых странах мира активно финансируются и проводятся исследования в области нанотехнологии. Так, в США в 2000 г. создана федеральная организация National Nanotechnology Initiative с государственным финансированием 500 млн. долл. в год. В 2004 г. банк Credit Suisse First Boston опубликовал аналитический доклад о будущем нанотехнологии, в котором утверждается, что нанотехнология – суть преобразования современной технологии, она послужит основой создания принципиально новых продуктов.

*Наноцеллюлоза.* Исследователи из Тихоокеанской северо-западной национальной лаборатории (PNNL) вырастили кристаллы металлов прежде невиданной формы, подобрав и закристаллизовав соответствующие по форме волокна хлопковой целлюлозы. Полученные кристаллы могут найти применение во многих областях нанотехнологии. Используя обработанные кислотой волокна целлюлозы в качестве природного шаблона, группа из PNNL смогла вырастить однородные по размеру нанокристаллы золота, серебра, палладия, платины, меди, никеля и других металлов, а также их оксидов. Полученные нанокристаллы проявляют каталитические, электрические и оптические свойства, не характерные для больших или разноразмерных кристаллов. Кислотная обработка повышает степень кристалличности целлюлозы, разрушая ее аморфные участки. К полученным образцам нанокристаллической целлюлозы, диспергированным в воде,

добавляют соли металлов, помещают систему в автоклав и нагревают при температурах от 70 ° до 200°C в течение 4-16 часов. Такая обработка приводит к образованию однородных кристаллов металлов на целлюлозном шаблоне. Исследователи говорят, что разработанный процесс с полной уверенностью можно назвать «зеленым», так как все, что требуется для получения нанокристаллов — нагрев, нанокристаллическая целлюлоза и соли металлов.

*Нанобумага.* Исследователи университета Арканзаса (University of Arkansas) разработали новый материал — бумагу из нановолокна. И хотя её точно так же можно складывать, мять, резать, остальные свойства мало напоминают о привычном целлюлозном продукте. Используя метод гидротермального нагрева, учёные под руководством профессора Райана Тяня (Z. Ryan Tian) создали длинные нанонити из диоксида титана, а затем из них сделали плоские мембраны. Получился белый материал, напоминающий бумагу, из которого легко можно делать трёхмерные предметы самой широкой функциональности. Экспериментаторы ради интереса попробовали сделать из него пробирки, тарелки, чашки. Они утверждают, что для этого требуются только ножницы. Увидев, что материал действительно удобный, они решили протестировать его с более серьёзными целями и затеяли некоторые испытания, которые позволили очертить возможную область применения.

Как выяснилось, бумагу можно использовать в военном обмундировании, в качестве огнеупорного материала, для фильтрации жидкостей, для дозирования лекарственных препаратов и даже для разложения опасных веществ — от обычных загрязнителей среды до химического оружия.

По мнению специалистов, нанотехнологии помогут сделать рабочие поверхности бумагоделательных машин чище, улучшат взаимодействие между печатными красками и бумагой, сократят использование химикатов. Вполне возможно, что результаты исследований дополнительно стимулируют развитие упаковки из «умных» материалов — бумаги и картона. Такая упаковка будет информировать потребителя о сроке годности, а производители с ее помощью смогут следить за транспортировкой и состоянием продукции.

В ноябре 2010 года, на форуме по нанотехнологиям Rusnanotech корпорация «Роснано» обозначила в качестве ключевого направления развития финансирование производства нанопокрываний и тонких пленок (наноструктурированных материалов). В настоящее время в рамках совместного проекта ведется строительство завода в Казани, на котором будут установлены машины глубокой печати, экструзионное оборудование и машина для нанесения нанопокрываний. На выставке «Росупак» компания «Данафлекс» представила гибкую упаковку, изготовленную с использованием нанотехнологий. Продукция предприятия — высокобарьерная полимерная пленка и гибкие упаковочные материалы на ее основе — предназначены преимущественно для упаковки продуктов питания и кормов для животных. Высокобарьерная гибкая упаковка является заменой

традиционной консервной банке, она позволяет при необходимости подвергать продукцию температурной обработке и разогревать, не распаковывая, в СВЧ-печах. Важным ее преимуществом является существенное снижение использования консервантов в продуктах питания и увеличение сроков хранения.

## 2. ПРАКТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

### 2.1 Практические задания

**Выбор полимерного материала при разработке потребительской упаковки. Нормирование расхода сырья при производстве тароупаковочной продукции из полимерных материалов**

*Цель* - ознакомиться с методикой расчета расхода пленки необходимой на потребительскую упаковку, рассчитать по методике для своего варианта, провести расчет стоимости одного пакета и стоимости 1 кг пленки.

1. *Определение расхода пленки на потребительскую упаковку.* Расход материалов на производство мягкой упаковки зависит от вида упаковываемого продукта и массы упаковываемой дозы (рис.1).

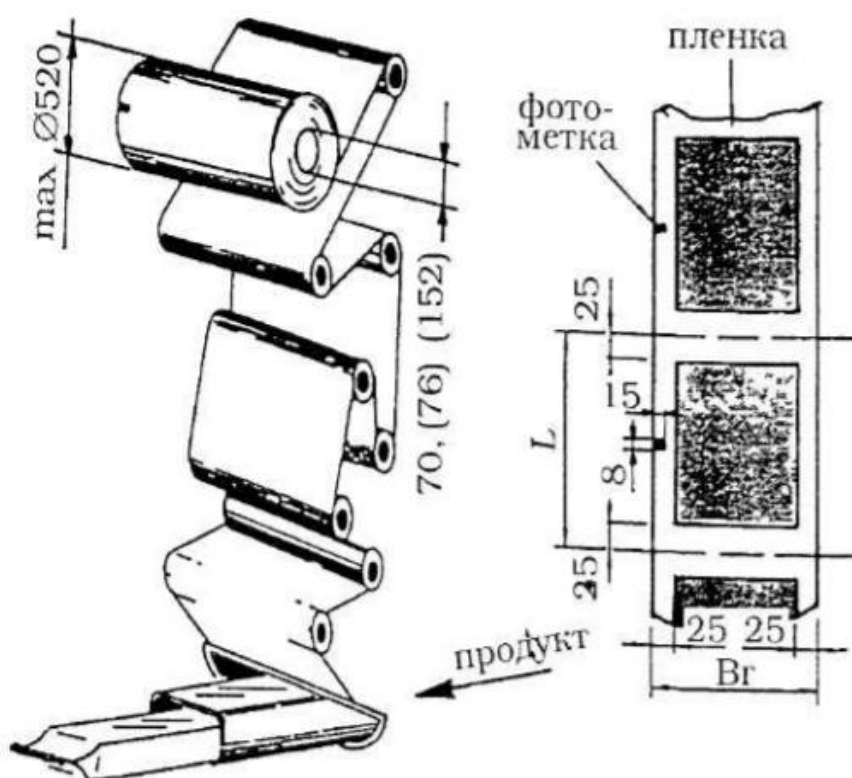


Рис.1. Схема определения расхода пленки при горизонтальной подаче продукта в зависимости от массы дозы

Рассчитываем объем упаковываемой дозы  $V_d$ :

$$V_d = \frac{m}{\rho}$$

где  $\rho$  – насыпной вес (плотность продукта), кг/м<sup>3</sup>;

$m$  – масса упаковываемого продукта, кг.

В случае жидкой или твердой штучной продукции под  $\rho$  понимают удельный вес или плотность. Для сыпучей продукции – насыпной вес.

Далее с учетом коэффициента заполнения мягкой упаковки продукцией  $K_z$  (0,8- 0,9) определяют объем мягкой упаковки:

$$V_{MT} = \frac{V_D}{K_z}$$

В практических условиях достаточно часто приходится определять необходимую вместимость мешка и количество упаковываемого в нём продукта или обратную задачу, при известном количестве продукта и его насыпной массе необходимо выбрать вместимость мешка и его размеры.

Исходя из объема мягкой упаковки  $V_{MT}$ , технических характеристик упаковочных автоматов, дизайнерских решений, требований заказчика определяют габаритные размеры мягкой упаковки:

$$V_{MT} = l \times b \times h,$$

где  $l$ ,  $b$ ,  $h$  – длина, ширина и высота (или толщина) мягкой упаковки. Затем рассчитывают основные размеры развертки упаковки. Например для упаковочных автоматов с горизонтальной подачей продукта основными размерами развертки упаковки будут ширина  $B$  и длина полимерной пленки. Их определяют по формуле:

$$\begin{aligned} B_r &= 2(b + h + c), \\ L &= l + 2(h + c) \end{aligned}$$

где  $c$  – припуск на сгиб и ширину продольного шва (0,015–0,025) м.

$b$  – ширина слоя продукта в упаковке, м;

$h$  – высота слоя продукта в упаковке, м;

$l$  – длина продукта в упаковке, м

Как правило, автоматы с горизонтальной подачей продукта предназначены для упаковки длинных макаронных изделий, а также брикетов макаронной продукции быстрого приготовления.

Короткие макаронные изделия упаковываются на автоматах с вертикальной подачей продукта, при этом выбор необходимой ширины пленки в рулоне также зависит от ассортимента и массы дозы в упаковке и определяется по следующей зависимости:

$$B_r = 2 \cdot (b_1 + c),$$

где  $b_1$  – ширина пустого пакета, м

По известным значениям  $B$  и  $L$  можно определить  
-количество пакетов мягкой упаковки из 1 м<sup>2</sup> пленки:

$$n_m = \frac{1}{B \cdot L}$$

-количество пакетов из 1 кг пленки:

$$n_b = \frac{1}{B \cdot L \cdot \delta \cdot \rho}$$



$\delta$  – толщина пленки, м (принимать 20÷200 мкм)

$\rho$  – плотность пленки, кг/м<sup>3</sup>

-площадь пленки в м<sup>2</sup>, получаемой из 1 кг полимера, можно определить по формуле:

$$S_n = \frac{1}{\delta \cdot \rho}$$

## 2. Экономические факторы выбора упаковки.

Расчет стоимости упаковки из полимерных пленок можно проводить по следующим зависимостям:

Стоимость одного пакета, руб.:

$$C_p = C_{\Pi} \cdot L \cdot B$$

где  $C_{\Pi}$  – стоимость 1 м<sup>2</sup> пленки, руб./м<sup>2</sup>;

L - длина пакета в развертке с учетом швов, м;

B - ширина пакета в развертке с учетом швов, м.

Стоимость 1 кг пленки, руб./кг:

$$C_{кг} = \frac{C_{\Pi}}{\rho \cdot \delta}$$

где  $C_{\Pi}$  – стоимость 1 м<sup>2</sup> пленки, руб./м<sup>2</sup>;

$\delta$  - толщина пленки, м;

$\rho$  - плотность материала пленки, кг/м<sup>3</sup>.

## 2.2 Потребительская упаковка из бумаги и картона. Расчет расхода упаковочных материалов при производстве картонных ящиков

**Цель работы.** Научиться определять основные размеры и характеристики гофрокартона, картона для плоских слоев, бумаги для гофрирования, познакомиться с входным контролем качества материалов, необходимых для производства гофрокартона, и научиться рассчитывать основные материальные потоки.

### Содержание работы

Согласно выданному варианту задания необходимо определить основные параметры и размеры гофрокартона, а также его назначение и характеристику гофров (рисунок 1), согласно ГОСТ 7376-89 «Картон гофрированный. Общие технические условия».

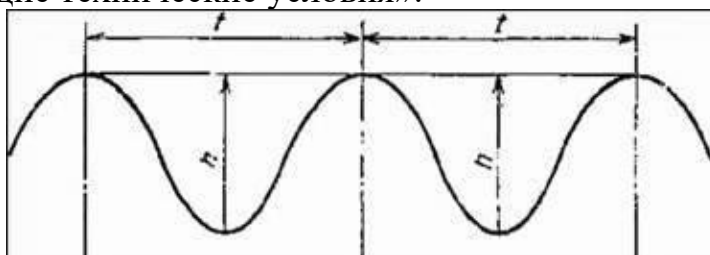


Рис. 2 – Профиль гофра  
t – шаг гофра, мм; h – высота гофра, мм.

Записать основные технические характеристики и требования к гофрокартону определенного класса и марки.

Ознакомиться с правилами маркировки и упаковки гофрокартона.

Определить основные параметры и размеры картона для плоских слоев и бумаги для гофрирования и записать условное обозначение этих материалов.

Ознакомиться с правилами приемки и методами контроля картона для плоских слоев и бумаги для гофрирования.

Выполнить расчет основных материальных потоков и заполнить таблицу 2.

Для обеспечения ритмичной работы предприятия по производству гофрокартона необходим расчет материальных потоков (Рис.2).



Рис.2. Функциональная модель производства гофрокартона

В производстве упаковки из гофрированного картона нормируется расход картона для плоских слоев, бумаги для гофрирования, клея для изготовления гофрированного картона.

*Норма расхода материалов в производстве упаковки из гофрокартона* - это максимально допустимое количество бумаги и картона, необходимое для производства единицы тары определенной конструкции и отвечающей требуемым прочностным и технико-экономическим показателям.

Норма расхода картона и бумаги определяется содержанием их в определенной конструкции упаковки и комплектующих деталях и величиной технологических отходов, образующихся в процессе изготовления картона и

его переработки. Уравнение баланса основного материального потока выглядит следующим образом:

$$P_{кар} + P_{б} + P_{кл} = P_{зк} + P_{то} \quad (1)$$

где  $P_{кар}$  – расход картона для плоских слоев;

$P_{б}$  – расход бумаги для гофрирования;

$P_{кл}$  – расход клея;

$P_{зк}$  – выход гофрокартона;

$P_{то}$  – нормированные технологические отходы, 10-15%.

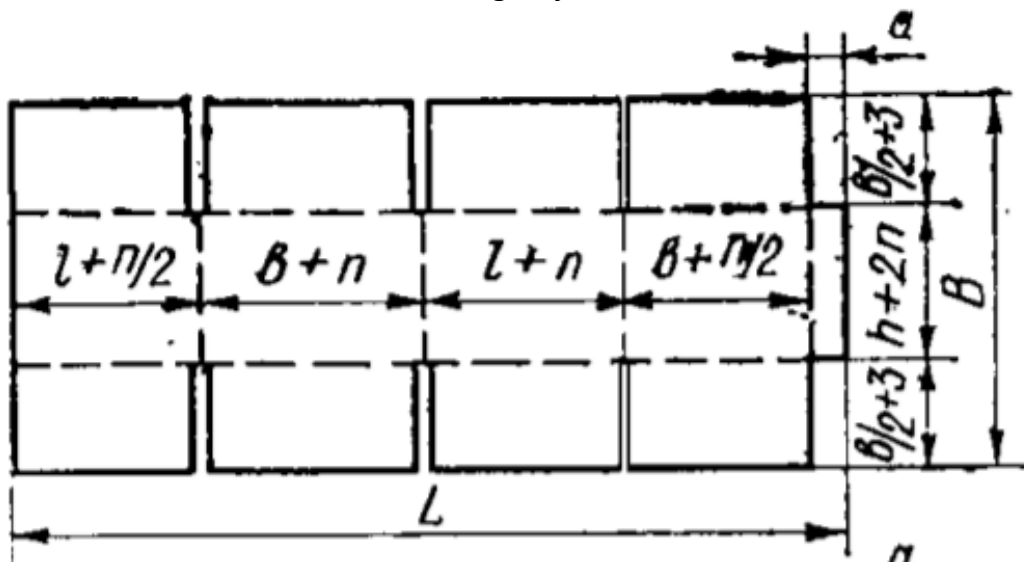
Расход основных материалов удобнее всего выражать в единицах веса. Пересчет между весом  $P$  и площадью  $S$  для бумаги и картона осуществляют по соотношению:

$$P = S \times q \quad (2)$$

где  $q$  – масса 1 м<sup>2</sup> бумаги или картона, г/м<sup>2</sup>.

С целью упрощения расчета норм расхода, содержание картона и бумаги в упаковке и комплектующих деталях определяется в чистовых заготовках упаковки и комплектующих его деталях.

Площадь чистовых заготовок определяется внутренними размерами упаковки, припусками на линию сгиба, шириной соединительного клапана и другими элементами конструкции заготовки. Для того чтобы изготавливаемая упаковка из гофрокартона имела внутренние размеры точно в соответствии с заданными, необходимо правильно составлять раскройную карту, учитывая в ней все необходимые припуски (Рис.3).



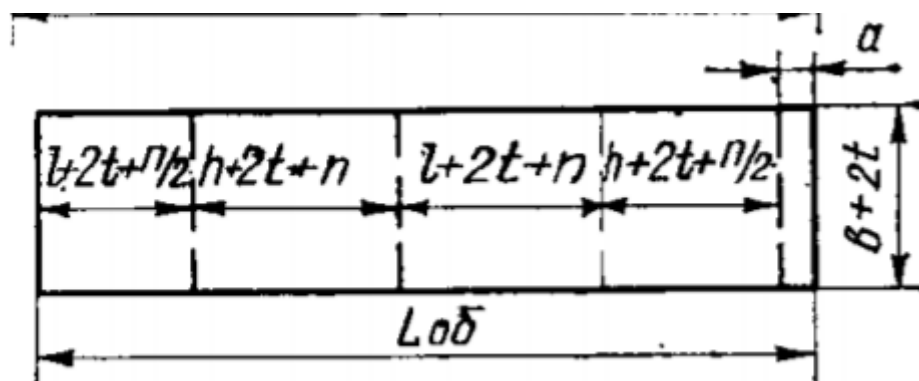


Рис.3. Раскройные карты заготовки ящика и комплектующих изделий (обечайка)  
(исполнение 0201)

Суммарная площадь чистовых заготовок ящика и комплектующих его деталей определяется по следующей формуле:

$$S = S_1 + S_2 + \dots + S_n \quad (3)$$

где  $S_1, S_2, \dots, S_n$  – площади чистовых заготовок ящика, комплектующих деталей, входящих в комплект ящика (обечайка, перегородки, вкладыши и т.д.);

Площадь чистой заготовки четырехклапанного ящика определяется по формуле:

$$S_1 = L \times B \quad (4)$$

где  $L$  и  $B$  – внутренние размеры ящика с припусками:

$$L = (b + n/2) + (l + n) + (b + n) + (l + n) + (a + n/2) = 2b + 2l + 4n + a \quad (5)$$

$$B = (b/2 + 3 + n/2) + (h + n) + (b/2 + 3 + n/2) = b + h + 2n + 6 \quad (6)$$

где  $l$  – длина ящика, мм;

$b$  – ширина ящика, мм;

$h$  – высота ящика, мм;

$n$  – припуск на линию сгиба, мм;

$a$  – ширина соединительного клапана, мм;

$6$  – припуск на закрытие клапанов (по 3 мм на каждый клапан).

Площадь чистой заготовки обечайки находится по следующей формуле:

$$S_2 = (2l + 2h + 8t + 4n + a) \times (b + 2t) \quad (7)$$

Расходный коэффициент находится по следующей формуле:

$$K_{расх} = K_1 K_2 K_3 K_4 K_5$$

где  $K_1$  — расходный коэффициент, учитывающий технологические отходы, образующиеся при заправке картона и бумаги на гофроагрегате, при изготовлении и раскрое полотна картона;

$K_2$  — расходный коэффициент, учитывающий отходы, образующиеся при обрезке кромок полотна картона;

$K_3$  — расходный коэффициент, учитывающий отходы за счет припуска заготовок по длине;

$K_4$  — расходный коэффициент, учитывающий отходы на печатно-высекальных машинах, рилевочно-резательных станках, станках для изготовления перегородок, высекальных прессах;

$K_5$  — расходный коэффициент, учитывающий отходы при сшивке и склейке заготовок.

Расход картона для плоских слоев гофрированного картона на один ящик определяется по формуле,  $m^2$ :

$$S_{кар} = \left( S_1 + \sum_{i=1}^m S1 \right) \times K \cdot k \quad (8)$$

где  $S_{кар}$  — норма расхода картона на один ящик

$S1$  — площадь чистой заготовки ящика, мм

где  $k$  — количество слоев плоского картона в гофрокартоне.

Расход бумаги для гофрированного слоя  $S_6$  на один ящик,  $m^2$ :

$$S_6 = \left( S_1 + \sum_{i=1}^m S1 \right) \times K \cdot k \times \eta \quad (9)$$

где  $\eta$  — коэффициент гофрирования, учитывающий уменьшение длины полотна бумаги при образовании волнистого слоя гофрированного картона ( $\eta=1,2-1,5$ ).

Коэффициент гофрирования определяется следующим отношением:

$$\eta = \frac{l}{l_o} \quad (10)$$

где  $l$  — длина участка полотна бумаги до гофрирования, замеряется перед подачей бумаги на гофрирующие валы;

$l_o$  — длина участка после гофрирования.

Таблица 2 – Данные расчета нормы расхода

Размеры ящика		Длина заготовки ящика, $L$ , мм	Ширина заготовки ящика, $B$ , мм	Длина заготовки обечайки, $L_{об}$ , мм	Ширина заготовки обечайки, $B_{об}$ , мм	Количество слоев плоского картона, $k$	Коэффициент гофрирования, $\eta$	Масса 1 м <sup>2</sup> бумаги или картона; средний расход клея, г/м <sup>2</sup>	Расход основных материалов на один ящик, г
Длина ящика, $l$ , мм									
Ширина ящика, $b$ , мм									
Высота ящика, $h$ , мм									
Припуск на линию сгиба, $n$ , мм									
Ширина соединительного клапана, $a$ , мм									
Площадь заготовки, м <sup>2</sup>		$S_l =$		$S_{об} =$					
Суммарная площадь заготовок, $S$ , м <sup>2</sup>		$S =$							
Площадь картона для плоских слоев на один ящик, $S_{кар}$ , м <sup>2</sup>									
Площадь бумаги для гофрирования на один ящик, $S_{б}$ , м <sup>2</sup>									
Площадь клеевого соединения, $S_{кл}$ , м <sup>2</sup>									

### Исходные данные к заданию

Для расчета материальных потоков выбирается складной ящик с четырехклапанным дном и крышкой, исполнения А (0201).

Характеристика складного ящика с четырехклапанным дном и крышкой	Исполнение	Развертка ящика	Ящик в собранном виде
Со стыкующимися наружными клапанами	А (0201)		

№ варианта	Марка гофрокартона, профиль гофра	Длина ящика, мм	Ширина ящика, мм	Высота ящика, мм	Ширина соединительного клапана, мм	Толщина гофрокартона, мм
1	Т-24, бурый, профиль В	420	320	275	20	3,0
2	Т-23, бурый, профиль Е	450	350	320	20	1,8
3	Т-24, беленый, профиль В	550	450	320	25	3,0
4	Т-24, беленый, профиль С	600	500	400	30	3,9
5	Т-24, беленый, профиль В	580	480	300	25	3,0
6	Т-24, бурый, профиль В	550	220	195	25	3,0
7	Т-24, беленый, профиль С	615	365	315	20	3,9
8	Т-24, беленый, профиль С	540	350	390	20	3,9
9	Т-23, бурый, профиль Е	360	260	300	20	1,8
10	Т-24, бурый, профиль В	570	285	190	25	3,0

## 2.2 Лабораторные задания

### 2.1 Идентификация полимерных упаковочных материалов по внешнему виду, по плотности. Термический метод идентификации полимерных пленок (тесты на горение полимерных материалов)

Идентификация (от латинского *identifico* - отождествляю) – это установление соответствия распознаваемого предмета, объекта или материала своему известному образу, знаку, эталону. Иначе *идентификация* – это доказательство (или признание) тождественности (идентичности, одинаковости) распознаваемого предмета, объекта или материала и известного образа, знака или эталона, *т.е. опознание неизвестного предмета, объекта или материала.*

Применительно к полимерам идентификация полимеров (или олигомеров) – это установление тождества распознаваемого полимера (или олигомера) с известным соединением по достаточному числу признаков.

Основные свойства полимеров определяются их молекулярной структурой, поэтому для прогнозирования свойств полимерных пленок и их идентификации достаточно знать строение макромолекул. Для идентификации полимеров требуется определить большее количество признаков и параметров, чем при идентификации низкомолекулярных соединений (НМС). В таблице представлена классификация популярных полимеров для упаковки и тары.

Таблица 1 – Основные полимерные упаковочные материалы

Коды SPI	Наименование	Сокращенное обозначение
PETE или PET	Полиэтилентерафталат	ПЭТФ
HDPE	Полиэтилен низкого давления, высокой плотности	ПЭНД
LDPE	Полиэтилен высокого давления, низкой плотности	ПЭВД
PVC	Поливинилхлорид	ПВХ
PP	Полипропилен	ПП
PS	Полистирол	ПС
PA	Полиамид	ПА

Для полной идентификации полимеров необходимо установить: химический состав, молекулярную массу и полидисперсность, характер функциональных концевых и боковых групп макромолекул, пространственное строение макромолекул (конфигурацию цепей), характер присоединения звеньев в цепях макромолекул, доказать принадлежность к высокомолекулярным соединениям и т.д. Молекулярное строение полимеров можно определять с помощью инструментальных методов исследования (ИК-спектроскопия, спектроскопия КР и др.). Однако эти методы требуют лабораторных условий и квалифицированного обслуживания. Простые и быстрые способы распознавания природы полимерных пленок основаны на том, что все они существенно отличаются по физическим и органолептическим свойствам, а также по отношению к нагреванию, характеру горения и химическим реакциям. Это обуславливает область



применения полимерных пленок и существенно облегчает их идентификацию. В то же время как потребители, так и производители упаковочных материалов постоянно сталкиваются с необходимостью распознавания природы полимерных пленок и их свойств. Отличительные признаки полимерных пленок, наиболее часто используемых в качестве упаковочных материалов, по механическим, оптическим, термическим и химическим свойствам представлены в таблице. Распознавание вида полимерных пленок органолептическими методами и по их физическим свойствам.

В начале полимерные пленки внимательно рассматривают, отмечая их внешние особенности и сравнивая результаты исследования с данными, приведенными в таблице. При этом следует учитывать:

- цвет и блеск (наименование тона и оттенка, матовый или блестящий образец) и характер; поверхности (маслянистая, гладкая, шероховатая);
- прозрачность (прозрачная, полупрозрачная, непрозрачная);
- твердость, жесткость или эластичность, гибкость;
- характер шума при сминании пленки и ее стойкость к раздиру.

Пленки полиэтилене низкой плотности (ПЭНП), полиэтилене высокой плотности (ПЭВП), ПП и неориентированного поливинилхлорида (ПВХ) в руках легко растягиваются, а пленки из полиамида (ПА), ацетатов целлюлозы (АЦ), ориентированного ПВХ и ориентированного ПС (ОПС) нерастяжимы. Пленки на основе искусственных полимеров - целлофана и ацетатов целлюлозы - не стойки к раздиру, ввиду их расщепления, в направлении перпендикулярном к ориентации, а также шумят при сминании. Более стойки к раздиру полиамидные и лавсановые пленки, которые также шумят при сминании. В то же время пленки, на основе ПЭНП, пластифицированного ПВХ, поливинилиденхлорида (ПВДХ), поликарбоната (ПК), не создают шума при сминании и обладают высокой стойкостью к раздиру.

Так как физические свойства полимерных пленок существенно различаются, то это также позволяет использовать их в качестве тестов для распознавания типа полимера. В значительной степени это касается наиболее распространенных в упаковочных технологиях полиолефинов (ПЭНП, ПЭВП, ПП). Как видно из таблицы, плотность ПЭНП, ПЭВП, ПП меньше единицы и пленки на их основе могут «плавать» в воде. Поэтому погружая в воду ровные полоски полимерных пленок и избегая появления пузырьков воздуха, искажающих опыт, можно сразу отделить полиолефины от всех других полимеров. Практически плотность достаточно просто определяется с помощью обычных технических весов, на одно из плеч которого подвешивается сетчатый цилиндр для пленочных образцов.

Однако этот метод весьма приблизителен и может применяться в случае полимеров с плотностью единицы. Поэтому для строгого определения плотности необходимы дополнительные исследования. Методики по определению плотности и других физических характеристик полимерных пленок приводятся в соответствующих ГОСТах (технические условия) и требуют специальных приборов или установок.

В соответствии с величинами плотности полиэтилен высокого давления называют полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП), а полиэтилен низкого давления - полиэтиленом высокой плотности (ПЭВП). Молекулярная структура различных по способам получения полиэтиленов одинакова, поэтому по внешнему виду и другим признакам оба типа полиэтилена мало отличаются друг от друга. ПЭНП имеет молекулярные цепи более

разветвленные, чем ПЭВП, поэтому последний в большей степени кристалличен и обладает более высокой плотностью. ПЭНП по прочности на разрыв несколько уступает ПЭВП, а по стойкости к многократным деформациям (изгибу) значительно превосходит ПЭВП, который имеет менее эластичные пленки. В то же время проницаемость ПЭВП ниже, чем у ПЭНП примерно в 5-6 раз и он является хорошей преградой влаге.

Наряду с физико-механическими свойствами (прочность при растяжении и изгибе, модуль упругости, относительное удлинение при разрыве), все полимерные пленки существенно различаются по термическим свойствам (теплостойкость, температура плавления). На этом основано распознавание вида полимерных пленок пробами на горение.

Методика проведения идентификации полимерных материалов:

1. Внешний осмотр полимерного образца;
2. определение плотности полимерного образца;
3. определение класса полимера (термопласт или реактопласт) с помощью нагретой металлической спицы и по изменению агрегатного состояния при нагревании в пламени горелки.
4. характеристика поведения полимерного образца в пламени горелки.

**Внешний осмотр полимерного образца** - физическое состояние, цвет, запах, прозрачность, твердость и эластичность. Отмечается число полимерных (неполимерных) слоев, составляющих образец. Если образец многослойный или неоднородный, то составляющие компоненты отделяют с учетом их свойств и целей идентификации и затем каждый из них идентифицируют отдельно. Физические свойства полимеров и их внешний вид во многом определяются структурой макромолекулярных цепей, которые могут быть гибкими или жесткими с линейной, разветвленной или сетчатой структурой. По физическому состоянию, внешнему виду образца (твердый, полужесткий, эластичный, воскообразный, дисперсный, прозрачный, мутный, непрозрачный и т. п.) можно сделать некоторые предположения о природе полимерной основы. Цвет образца не является достоверной характеристикой принадлежности образца полимера к тому или иному классу, поскольку красители, пигменты и добавки могут изменить природную окраску полимера. Однако, для фенопластов коричневый и черный цвета являются естественными, что отличает их от других полимерных композиций с красителями, техническим углеродом и графитом.

Полимерной основой прозрачных, твердых, полужестких образцов и пленок, как правило, являются термопласты. Воскообразные образцы обычно относятся к полиолефинам.

**Определение плотности полимеров** с целью идентификации заключается в помещении образца полимера в стакан с водой. В зависимости от плотности образец либо погрузится на дно стакана (плотность больше 1), либо будет плавать на поверхности воды с водой (плотность меньше 1). Данные опыта сравниваем со справочными табличными данными и, по возможности, предварительно определяем тип полимера.

**Определение класса полимера (термопласт или реактопласт) и изменение агрегатного состояния при нагревании в пламени горелки** осуществляют с помощью нагретой металлической спицы и по изменению агрегатного состояния при нагревании в пламени горелки. Образцы термопластов в отличие от реактопластов можно проткнуть

насквозь нагретой металлической спицей. Для определения класса полимера образец подносят к пламени горелки и устанавливают изменения: размягчается образец или нет, вытягивается в нить, оплавляется, светлеет или чернеет.

**Термопласты** - это полимеры, которые с повышением температуры претерпевают фазовые изменения, переходя из твердого состояния в вязкотекучее. Все линейные или слегка разветвленные полимеры термопластичны. Это означает, что они могут многократно размягчаться при нагревании и затвердевать при охлаждении.

**Реактопласты** – материалы, переработка которых в изделия сопровождается химическими реакциями образования трехмерной структуры - отверждением. При этом процесс полимеризации протекает более чем в двух направлениях и возникают молекулы, образующие не линейные цепи, а трехмерную сетку. Эти полимеры можно размягчить нагреванием, но при охлаждении они превращаются в твердые неплавящиеся тела, которые невозможно снова размягчить без химического разложения. Характерные свойства реактопластов - высокая твердость, жесткость, хрупкость, неплавкость, незначительная растворимость в органических растворителях. Их излом имеет характерную зернистую структуру.

**Поведение полимерного образца в пламени** изучают по характеру их горения (горит, не горит, самозатухает), изменению цвета пламени, его формы, наличию дыма, копоти, зольного остатка. Затем наблюдения сопоставляют с данными таблиц и делают соответствующие выводы.

В пламени горелки ароматические соединения дают коптящее пламя, кислородосодержащие – голубоватое, галогеносодержащие – коптящее пламя с зеленой каймой. Горение нитросоединений сопровождается хлопками и взрывами.

Определение природы полимера термическими методами

Образец поджигают выдерживают в пламени 5-10 секунд и фиксируют следующие свойства:

- способность к горению (горит, не горит);
- легкость к воспламенению (загорается легко или с трудом);
- характер горения (горит в пламени и вне его. горит только в пламени, кратковременно вспыхивает и гаснет вне пламени, и т.д.);
- цвет и характер пламени (яркое, зеленое, голубое, коптящее, с искрами и др.);
- запах продуктов горения (острый, сладковатый, фенола и др.).

Многие характерные признаки горения наиболее отчетливо наблюдаются в момент поджигания образцов и в этот период следует быть особенно внимательными. Для установления вида образцов результаты опытов сравнивают с данными о характере поведения полимерных пленок при горении, приведенными в таблице. Следует отметить, что по характеру горения и запаху продуктов горения полиолефины напоминают парафин, так как элементарный химический состав их один и тот же, а различаются они лишь размерами макромолекул. Поэтому, например, отличить ПЭ от ПП термическими методами (так же, как и с помощью органолептических методов и физических свойств) достаточно сложно. Это возможно лишь при определенном навыке по запаху продуктов горения, которые у ПП более резкие и напоминают запах жженой резины или горящего сургуча. Обычно окончательное решение о том, из какого

материала изготовлена упаковка, принимается по результатам комплексной оценки внешних признаков пленки (цвет, прозрачность, эластичность и т.д.), а также по отношению к нагреванию, характеру горения, химическим реакциям и др.

Различные виды пластмасс и горят по-разному, например, одни ярко вспыхивают и интенсивно сгорают (почти без копоти), другие, наоборот, сильно коптят. Пластмассы даже издают разные звуки при своем горении. **Полиэтилен высокого давления, низкой плотности (ПЭВД)**. Горит синеватым, светящимся пламенем с оплавлением и горящими потеками полимера. При горении становится прозрачным, это свойство сохраняется длительное время после гашения пламени. Горит без копоти.

Горящие капли, при падении с достаточной высоты (около полутора метров), издают характерный звук. При остывании, капли полимера похожи на застывший парафин, очень мягкие, при растирании между пальцами - жирны на ощупь. Дым потухшего полиэтилена имеет запах парафина.

Плотность ПЭВД: 0,91-0,92 г/см. куб.

**Полиэтилен низкого давления, высокой плотности (ПЭНД)**. Более жесткий и плотный чем ПЭВД, хрупок. Проба на горение - аналогична ПЭВД. Плотность: 0,94-0,95 г/см<sup>3</sup>.

**Полипропилен (ПП)**. При внесении в пламя полипропилен горит ярко светящимся пламенем. Горение аналогично горению ПЭВД, но запах более острый и сладковатый. При горении образуются потеки полимера.

В расплавленном виде - прозрачен, при остывании - мутнеет. Если коснуться расплава спичкой, то можно вытянуть длинную, достаточно прочную нить. Капли остывшего расплава жестче, чем у ПЭВД, твердым предметом давятся с хрустом. Дым с острым запахом жженой резины, сургуча. Плотность полипропилена: 0,9-0,91 г/см<sup>3</sup>

**Полиэтилентерафталат (ПЭТ)**. При горении сильно коптящее пламя.

При удалении из пламени самозатухает. Плотность ПЭТФ составляет 1,36 г/см<sup>3</sup>.

**Полистирол (ПС)**. При сгибании полоски полистирола, легко гнется, потом резко ломается с характерным треском. На изломе наблюдается мелкозернистая структура. Горит ярким, сильно коптящим пламенем (хлопья копоти тонкими паутинками взмывают вверх!). Запах сладковатый, цветочный. Плотность полистирола: от 1,05 до 1,08 г/см<sup>3</sup>.

**Пенополистирол (пенопласт)**. Легкий, пористый материал белого цвета. Один из лучших и доступных тепло-звукоизоляционных материалов. Проба на горение аналогична полистиролу. Легко растворяется в ацетоне.

**Поливинилхлорид (ПВХ)**. Эластичен. Трудногорюч (при удалении из пламени самозатухает). При горении сильно коптит, в основании пламени можно наблюдать яркое голубовато-зеленое свечение. Очень резкий, острый запах дыма. При сгорании образуется черное, углеподобное вещество (легко растирается между пальцами в сажу).

Плотность: 1,38-1,45 г/см<sup>3</sup>.

**Полиамид (ПА)**. Полиамид отличается сравнительно высоким влагопоглощением, которое ограничивает его применение во влажных средах для изготовления ответственных изделий. Горит голубоватым пламенем. При горении разбухает, "пшикает", образует горящие потеки.

Дым с запахом паленого волоса. Застывшие капли очень твердые и хрупкие. Плотность: 1,1-1,13 г/см<sup>3</sup>.

## Экспериментальная часть

**Аппаратура и реактивы:** стаканы на 100 мл, ножницы, пробирки; пинцеты; дистиллированная вода; спиртовка; индикаторная бумага; полученные у преподавателя образцы полимеров.

### Порядок выполнения работы:

- 1.Получить у преподавателя образцы полимеров для исследования.
- 2.Образцы внимательно рассмотреть, отметить их внешний вид, агрегатное состояние и поверхность полимера. Выявить характерные особенности.
- 3.Исследуемые образцы полимеров по одному при помощи пинцета поместить в стакан с водой. Если образец тонет, то его плотность больше 1. Если меньше, то плотность меньше 1.
- 4.Затем образцы полимеров по очереди проткнуть нагретой металлической спицей. По возможности попытаться идентифицировать материалы. Далее исследуемые образцы полимеров по одному при помощи пинцета поместить в пламя горелки спиртовки и наблюдать за поведением пламени.
- 5.Результаты записать в таблицу 2 .

Таблица 2 - Результаты идентификации полимерных материалов

Образцы полимеров	Внешний вид	Плотность, кг\м <sup>3</sup> > или < 1	Класс полимера: термопласт или реактопласт	Поведение полимера в пламени

## 2.2 Методы определения плотности полимеров

**Цель работы:** ознакомиться с методикой определения плотности полимеров и определить их молекулярную массу.

**Плотностью вещества** называют массу в единице объема. Плотность однородных тел одинакова по всему объему и измеряется отношением массы вещества к его объему:

$$\rho = \frac{m}{v}$$

где  $\rho$  – плотность вещества в кг/м<sup>3</sup>;

$m$  – масса вещества кг;

$v$ – объем вещества, м<sup>3</sup>.

Одним из наиболее простых методов определения плотности полимеров является флотационный, сущность которого заключается в сравнении плотности образца с плотностью рабочей жидкости в момент перехода образца во взвешенное состояние. Метод применяется для определения плотности пластмасс в виде гранул и любых формованных изделий.

При техническом анализе определяют относительную плотность полимерных материалов, представляющую собой отношение плотности данного вещества к плотности другого, взятого в определенных условиях. Относительную плотность жидких веществ определяет при температуре 20 °С по отношению к плотности воды. Относительная плотность выражается отвлеченным числом. Плотность характеризует идентичность, чистоту и концентрацию вещества.

Относительную плотность можно определить пикнометрическим методом с помощью пикнометров. Эти приборы представляют собой стеклянный сосуд специальной формы и определенной вместимости. Измерение плотности основано на определении расхода вещества для заполнения определенного объема пикнометра.

Плотность определяемую пикнометром или весами Вестфалья-Мора, принято называть видимой или кажущейся плотностью, а измеренной при помощи ареометра – истинной.

Ареометрический метод основан на использовании для определения плотности прибора ареометра. Ареометр имеет корпус цилиндрической формы с припаянным в верхней части стержнем. По глубине погружения ареометра и его массе можно определить плотность испытуемой жидкости. Ареометры применяются так же для измерения концентрации раствора. При испытании промышленных товаров плотность жидкости измеряют денсиметром, который является разновидностью ареометра.

При взвешивании на весах Вестфалья - Мора не учитывается плотность воздуха, когда взвешивание производится в воздухе. Для определения истинной плотности необходимо ввести соответствующие поправки. Введение поправки в этом случае производится по следующей формуле:

$$\rho_{\text{ист}} = (0,99823 - 0,0012) * \rho_1 + 0,0012 = 0,997 * \rho_1 + 0,0012$$

где  $\rho_{\text{ист}}$  – истинная плотность;

$\rho_1$  – кажущаяся плотность;

0,99823 – плотность воды при 20 °С;

0,0012 – плотность воздуха.

Плотность можно определить методом гидростатического взвешивания на весах Вестфалья-Мора. Этот метод, также как и ареометрический основан на законе Архимеда. Если одно и то же тело опускать в разные жидкости, то оно вытеснит один и тот же объем, но массы этих объемов будут различными вследствие разной плотности.

Гидростатический метод применяют для определения плотности твердых тел неправильной геометрической формы, в том числе изделий из полимеров. Испытание проводят на специальном приборе или гидростатических весах- специально приспособленные технические весы.

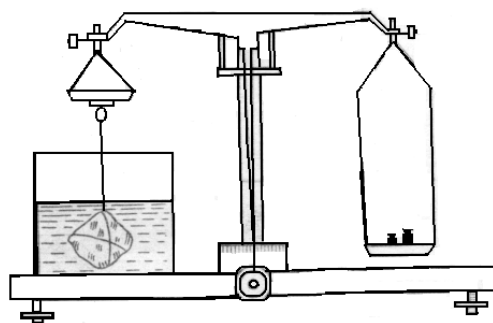


Рис. 1. Гидростатические весы

К левой чашке весов прикреплен крючок, на который подвешивают сетчатый цилиндр на металлической проволоке. Цилиндр погружают в сосуд с водой. Испытание проводят в следующем порядке. Весы с подвешенным цилиндром уравнивают и принимают это положение за нулевое. Затем на этих весах взвешивают небольшое изделие. При взвешивании изделие устанавливают на левую чашку весов, к которой снизу подвешен цилиндр, а на правую чашку кладут разновес для уравнивания. Взвешенный образец снова уравнивают (необходимо следить, чтобы цилиндр не касался стенок или дна стеклянного сосуда). Разность массы образца в воздухе и воде численно равна его объему. Взвешивание и расчет производят с точностью до второго знака после запятой.

Из рассмотренных трех методов измерения плотности наиболее точным, хотя и более трудоемким, является *пикнометрический*.

Определение объемной массы. Объем образцов неправильной формы можно определить гидростатическим взвешиванием. Однако образцы имеют поры и при погружении в воду впитывают часть ее, поэтому результаты определения объема будут неточными. Для устранения неточности высушенный до постоянной массы образец покрывают водонепроницаемой пленкой – парафином. Пленку целесообразно наносить кистью. После этого образец с пленкой взвешивают и вычисляют массу парафина как разность массы образца с пленкой ( $m_1$ ) и без пленки ( $m$ ). Объем парафиновой оболочки ( $v_0$ ) определяют делением  $m_1 - m$  на плотность парафина (0,93).

Образец, покрытый парафином, взвешивают в воде на гидростатических весах, его масса  $m_2$ . По разности  $m_2 - m_1$  определяют объем образца с пленкой ( $v$ ). Объем образца без пленки равен  $v - v_0$ , объемную массу ( $\rho_0$ ) можно определить из отношения :

$$\rho_0 = \frac{m}{v - v_0}$$

Определение кажущейся плотности пленочного образца проводят методом обмера – взвешивания. Вырезают 2-3 образца пленки размером точно 2\*2 или 3\*3 см. Замеряют толщину пленки толщинометром в 5-6 точках, усредняют полученную величину. Рассчитывают объем пленки. Взвешивают образцы на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Вычисляют плотность как отношение массы образца к его объему ( $\text{кг/м}^3$ ).

#### Экспериментальная часть

Порядок выполнения работы

**Аппаратура и реактивы:** электронные или аналитические весы с точностью 0,0001 г., набор ареометров; мерные цилиндры; толщиномер марки, линейка,

дистиллированная вода; образцы полимерных пленок размером 3\*3 см.; образцы жидкостей, фильтровальная бумага.

**1. Определение кажущейся плотности полимера проводят методом гидростатического взвешивания.**

1.1. Образец полимера в виде детали или готового изделия, полученного у преподавателя, подвесить с помощью нити или металлического крючка к коромыслу гидростатических (аналитических) весов.

1.2. Последовательно взвесить образец сначала на воздухе, а затем в дистиллированной воде (в стаканчике, поставленном на специальную подставку над чашкой аналитических весов) при комнатной температуре.

1.3. Взвешивание проводят с точностью 0,0001 г (0,001 для технических весов).

1.4. Плотность  $\rho$  (кг/м<sup>3</sup>) рассчитать по отношению массы образца, взвешенного на воздухе  $C_{\text{возд.}}$  к разности массы образца на воздухе  $C_{\text{возд.}}$  и в воде  $C_{\text{вод.}}$ .

1.5. Расчет по следующей формуле:

$$\rho = [C_{\text{возд.}} / (C_{\text{возд.}} - C_{\text{вод.}})] \rho_{\text{воды}},$$

где  $\rho_{\text{воды}} = 1000 \text{ кг/м}^3$

1.6. Полученные результаты занести в таблицу 1.

Таблица 1 - Результаты исследований образцов

Наименование образца	$C_{\text{возд.}}$ , КГ	$C_{\text{вод.}}$ , КГ	$\rho_{\text{воды}}$ , КГ/М <sup>3</sup>	Плотность, КГ/М <sup>3</sup>

2. Определение кажущейся плотности пленочного образца проводят методом обмера – взвешивания.

2.1. Вырезать образец пленки размером: длина (a)= 3 см, ширина (b)= 3 см.

2.2. Замерить толщину пленки (с) толщинометром в 5-6 точках и усреднить полученную величину  $c_{\text{ср.}}$ .

2.3. Рассчитать объем пленки  $V_1 = a \times b \times c$ .

2.4. Взвесить образец пленки на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой,  $M_0$ .

2.5. Вычислить плотность, как отношение массы образца к его объему в (кг/м<sup>3</sup>) по формуле:

$$d = M_0 / V_1.$$

2.6. Полученные результаты занести в таблицу 2.

Таблица 2 - Результаты исследований

Наименование образца	Толщина пленки a, ММ	Длина пленки c, ММ	Ширина b, ММ	$M_0$ , КГ	$V_1$ , М <sup>3</sup>	Плотность КГ/М <sup>3</sup>



Таблица 3 - Плотность полимеров

№ п/п	Наименование полимера	Плотность, кг/м <sup>3</sup>
1	Полиамид	1130
2	Поливинилхлорид	1350-1430
3	Полиметил-метакрилат	1180
4	Полиэтилен	920-950
	ПЭВД (высокого давления)	920-930
	ПЭНД (низкого давления)	950
5	Полипропилен	920-930
6	Полистирол	1050-1080
	общего назначения	1070
	ударопрочный	1050
7	Поликарбонат	1200
9	Полиэтилентерефталат	1380-1400

2. В цилиндр наливают 150 мл этилового спирта, всыпают гранулы полимера и приливают по каплям четырёххлористый углерод, пока полимер не всплывет. Смесь непрерывно перемешивают, следя за тем, чтобы полимер распределился равномерно по всему объёму и находился во взвешенном состоянии, после чего ареометром измеряют плотность смеси. Плотность смеси растворителей равна плотности полимера.

### Контрольные вопросы:

1. Назовите основные методы определения плотности полимеров.
2. В чём сущность флотационного определения плотности?
3. В чём сущность определения плотности методом гидростатического взвешивания?

### 2.3 Определение ударной вязкости и показателя текучести расплава полимеров

**Цель работы:** ознакомиться с методикой определения ударной вязкости и показателя текучести расплава полимерных материалов

#### *Теоретическая часть*

Испытание на двухопорный ударный изгиб является одним из основных испытаний конструкционных материалов. Этим методом определяют важнейший показатель механической прочности пластмасс - ударную вязкость. Сущность метода заключается в разрушении образца, установленного горизонтально на двух опорах, ударом поперёк образца. Различают два вида испытаний пластических масс на ударный изгиб: испытания не надрезанного образца, свободно лежащего на двух опорах, и испытание образца с надрезом, свободно лежащего на двух опорах.

Ударной вязкостью называется работа удара, необходимая для разрушения образца и отнесённая к площади его поперечного сечения. Ударная вязкость определяется на стандартных образцах, изготовленных из испытуемого материала, и выражается в кДж/м<sup>2</sup>.

Образцы из порошкообразных и гранулированных материалов (полистирол, полиэтилен и т. д.) изготавливаются прессованием и литьём под давлением, а из листов, плит, стержней и других подобных материалов - путём механической обработки. Образцы должны иметь форму брусков прямоугольного сечения размерами  $10\pm 0,5 \times 15\pm 0,5 \times 120\pm 2$  мм. При изготовлении образцов из листовых материалов, имеющих толщину

менее 10 мм, толщина образца остаётся равной толщине листа. При изготовлении образцов из плит толщиной более 10 мм плита срезается с обеих сторон до толщины  $10\pm 0,5$  мм. Образцы, изготовленные методом литья под давлением, должны иметь форму бруска прямоугольного сечения размером  $4\pm 0,2 \times 6\pm 0,2 \times 50\pm 1$  мм с ровной, гладкой поверхностью без трещин, вздутий, сколов и других видимых дефектов. Количество образцов, взятых для испытания, - не менее пяти.

Испытания проводят на маятниковом копре, в котором испытуемый образец свободно лежит на двух опорах. Нагрузка осуществляется при помощи маятника, производящего удар по всей ширине образца. Необходимо, чтобы плоскость качания была перпендикулярна оси образца, уложенного на опоры, и проходила в середине пролёта между ними. Центр удара должен совпадать с центром тяжести маятника и лежать на середине ширины образца. Размеры ножа маятника и опор должны соответствовать размерам, указанным на рисунке 1 а и б.

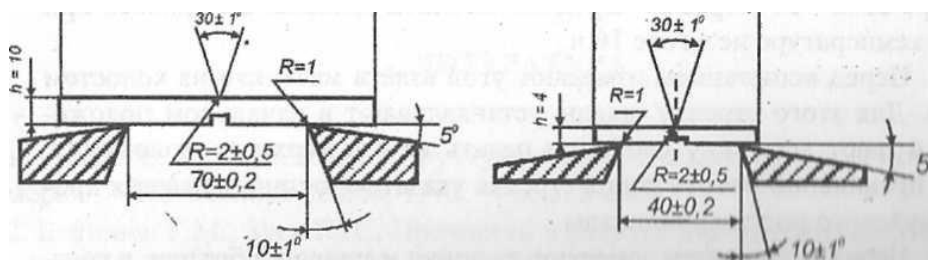


Рис. 1. а - нож и опоры для стандартного бруска с надрезом; б - для стандартного бруска без надреза.

Расстояние между опорами составляет  $40\pm 0,2$  мм толщиной  $4\pm 0,2$  мм и  $70\pm 0,2$  мм для образцов толщиной более 4 мм. Общие потери энергии копра определяются по стрелке указателя, установленного в начальном положении, соответствующем максимальному значению шкалы.

Ударная вязкость, как и другие механические показатели, существенно зависит от природы полимера, вида и количества наполнителя, пластификатора и других добавок, режимов переработки и эксплуатации. Большинство наполнителей увеличивает механическую прочность пластмасс. В частности, волокнистые и слоистые наполнители значительно повышают прочность пластмасс на удар. У ненаполненных пластмасс (полистирол, винипласт, полиамиды) показатель прочности на образцах с надрезом в 6-12 раз меньше, чем на образцах без надреза.

#### Экспериментальная часть

**Оборудование и материалы:** копёр маятниковый; микрометр; скальпель; стандартные бруски пластмасс (полиэтилена и полистирола).

**Ход работы.** Испытания на ударный изгиб проводят при температуре  $23 \pm 2$  °С. Образцы перед испытанием должны находиться при этой температуре не менее 16 ч.

Перед испытанием измеряют угол взлёта маятника на холостом ходу. Для этого стрелку шкалы устанавливают в начальном положении и дают маятнику свободно падать из его верхнего положения. При правильной работе копра стрелка указателя останавливается против нулевого положения шкалы.

Перед испытанием измеряют толщину и ширину образцов в средней части с точностью  $\pm 0,01$  мм. Испытуемый образец укладывают на опоры так, чтобы удар пришёлся по его широкой стороне. При этом образец должен плотно прилегать к стенкам опор. Затем стрелку прибора опускают вниз до совпадения с максимальным значением шкалы. Испытание начинают с подъёма маятника до верхнего исходного положения, в котором он удерживается защёлкой. Затем при опущенной стрелке шкалы в нижнем крайнем положении освобождают маятник, давая ему свободно падать. После разрушения образца маятник останавливают и по шкале производят отсчёт работы, затраченной на разрушение образца, с точностью, равной половине цены деления соответствующей шкалы копра.

Если шкала копра имеет деления в градусах, то отсчёт производят с точностью до  $1^\circ$  и величину затраченной работы вычисляют по формуле

$$\Delta A = P \times L [(\cos \beta - \cos \alpha) - (\cos \gamma \alpha \alpha - \cos \alpha)^{\alpha + \beta / \gamma + \alpha}],$$

где  $P$  - масса маятника, кг;

$L$  - длина маятника (расстояние от оси подвеса до центра тяжести), см;

$\beta$  - угол взлёта маятника после разрушения образца, град;

$\alpha$  - угол зарядки маятника, град;

$\gamma$  - угол взлёта маятника на холостом ходу, град.

Удар по образцу производят только один раз. Если образец при испытании не разрушился, он должен быть заменен другим.

Ударную вязкость образца без надреза  $a_n$ , кДж/м<sup>2</sup> вычисляют по формуле:

$$a_n = \Delta A \times 10^3 / bh,$$

где  $\Delta A$  - работа, затраченная на разрушение образца,

$b$  - ширина образца, мм (см);

$h$  - толщина образца, мм (см).

За результат испытаний принимают среднее арифметическое величин ударной вязкости испытуемых образцов.

#### **2.4 Барьерные свойства упаковочных материалов. определение жиростойкости, паро – и газопроницаемости и ароматопроницаемости материалов**

**Цель работы:** Овладение методикой и практическими навыками исследований входного контроля упаковочных материалов, определение показателей газо – и паропроницаемости, жиростойкости и ароматопроницаемости упаковочных материалов.

*Теоретическая часть.* Основными требованиями, предъявляемым к упаковочным материалам для пищевой продукции, является газо-, паро-, водо-, жиро-, -аромато-, кислородо- проницаемость, жиростойкость, герметичность.

Все требования, предъявляемые к упаковочным материалам должны содействовать созданию и выпуску промышленностью безопасных упаковок для продуктов питания. Гарантом такого процесса должна служить соответствующая система стандартизации и контроля со стороны государственных органов. Такая система и контроль имеет место во всех развитых странах мира и гарантирует безопасность, в первую очередь, «пищевой» упаковки.

**Жиростойкость упаковочных материалов.** Жесткие требования по физиологической безвредности предъявляются к полимерным упаковкам для жиросодержащих продуктов, которые обладают повышенной экстракционной способностью к низкомолекулярным соединениям. Для характеристики устойчивости упаковочных материалов к действию масел и жиров используют два основных показателя: жиростойкость и жиропроницаемость, чтобы оценить и правильно выбрать необходимый для упаковки данного продукта материал в соответствии с требованиями ГОСТа.

Ассортимент жиростойких полимеров не очень велик. К ним относятся ПВХ, ПС и их сополимеры (поливинилиденхлорид - ПВХД и ударопрочные пластики на основе ПС), ПЭТФ.

Упаковочная противокоррозионная бумага обладает влагостойким покрытием и обеспечивает защиту металлических изделий от коррозии.

Для улучшения химической стойкости, паро-, водонепроницаемости и жиростойкости упаковочную бумагу ламинируют полимерной пленкой (ПП, ПЭ, ПВХ).

Продукты с высоким содержанием жира упаковываются в бумагу кашированную алюминиевой фольгой. Алюминиевая фольга применяется для заворачивания шоколада, глазированных конфет, некоторых сортов карамели, печенья и халвы и обладает хорошей влаго- и жиронепроницаемостью. Получают ее прокаткой отожженного алюминия в виде тонких листов. Толщина фольги от 0,009 до 0,015 мм. Фольга выпускается гладкая и тисненая, она может быть окрашена в различные цвета. Для машинной заворачивания применяется рулонная фольга. Рулонная фольга перекладывается бумагой, служащей подверткой при заворачивании кондитерских изделий.

Выпускается также кашированная фольга, склеенная с бумагой. Жиронепроницаемость достигается путем поверхностной проклейки этого материала жиростойкими адгезивами. Такая бумага предназначена для автоматического упаковывания сливочного масла и маргарина.

Бумага-фольга-полиэтилен - это бумага, кашированная фольгой и дополнительно ламинированная полиэтиленом. Такой материал применяется для автоматического упаковывания таких пищевых продуктов и иных товаров, условия хранения которых требуют пониженной газонепроницаемости.

Бумага марок Б, Г, Е и Ж - не должна применяться для упаковки пищевых продуктов и медикаментов.

Пергамин - полупрозрачная клееная без наполнителя бумага с высокими показателями механической прочности, жиро- и маслонепроницаемости. Используется для изготовления кальки, а также для упаковывания пищевых продуктов. Для внутренней

подвертки кондитерских изделий, упаковываемых на автоматическом оборудовании, а также для выстилания ящиков или коробок, упаковывания медикаментов и мелких металлических изделий используется парафинированная бумага, изготовленная из бумаги-основы для парафинирования путем пропитки раствором парафина.

Пергамент - жиронепроницаемая бумага, используемая для упаковки пищевых продуктов. Пергамент высокопрочен, вязок, полупрозрачен, имеет плотность 30 — 150 г/м<sup>2</sup>. В последние годы использование пергамента на упаковочные цели сокращается.

Пищевой пергамент состоит из 100% целлюлозы. Область применения этого материала достаточно широка. Его используют в качестве прокладок между кондитерскими изделиями (зефир, халва), из него изготавливают пакеты для расфасовки сыпучих продуктов. Применяется для расфасовки продуктов, нуждающихся в продолжительном предохранении от сырости и высыхания, от потери летучих эфирных веществ, обуславливающих вкус и запах, имеет непревзойденные барьерные качества водонепроницаемости.

Пергамент пригоден, как для ручной, так и автоматической упаковки пищевых продуктов. В эту бумагу на автоматических линиях можно упаковывать сливочное масло и маргарин, сыры и творог. Хорошие барьерные свойства пергамента препятствуют проникновению влаги и жира, эта бумага не имеет запаха и вкуса, обладает хорошими свойствами для нанесения глубокой печати. Поверхность пергамента не имеет никаких волокон, микроволосков и пыли. Повышенные показатели жаро- и термостойкости позволяют кашировать пергамент алюминиевой фольгой и наносить на него силиконизированный слой.

Для молочных и маргариновых заводов используется пергамент марок «А» (64 г/м<sup>2</sup>, «Б» (56 г/м<sup>2</sup>), «В» (50 г/м<sup>2</sup>) для упаковки на автоматических линиях продуктов, содержащих большой процент жира и влаги: масла, творога, творожных изделий.

Для кондитерских фабрик и пищевых комбинатов используется пергамент марок «А» (64 г/м<sup>2</sup>), «В» (50 г/м<sup>2</sup>), подпергамент марки «Ж» (45, 50 г/м<sup>2</sup>), бумага, «Пищепак» марок «Ж», «ЖВ» (35, 40, 45, 50, 65, 70, 80 г/м<sup>2</sup>). Применяется для ручного и автоматического упаковывания выпечных и кондитерских изделий, пищевых концентратов, сухих пищевых продуктов с небольшим содержанием жира и влаги, чая, для выстилания тары под пищевые продукты.

Для кафе, ресторанов, точек быстрого питания, магазинов используется пергамент марок «а», «б», «в», «д», «о» (40 - 75 г/м<sup>2</sup>). Применяется для упаковки пищевых продуктов и выпечки кондитерских, хлебобулочных изделий. Для пищевых комбинатов, мини пекарен используется силиконизированный пергамент марки «па» (38 – 70 г/м<sup>2</sup>).

Подпергамент – заменитель пергамента. Изготавливается из волокон более низкого качества. Водо- и жиростойкость подпергамента ниже, чем пергамента. Подпергамент хрустящ на ощупь, хорошо проклеен, обычная его плотность 40 г/м<sup>2</sup>. Используется подпергамент для упаковки отдельно или в качестве внутренней подкладки мешочков и пакетов. Используется для упаковывания пищевых продуктов с небольшим содержанием жира (мороженое, кондитерские изделия и пр.). Подпергамент подразделяется на следующие марки:

1. Жировлагостойкий (ЖВ) с поверхностной обработкой используется для автоматического упаковывания сливочного масла, маргарина, жира, пищевых концентратов и другой продукции со значительным содержанием жира, а также в качестве основы для каширования алюминиевой фольгой.

2. Жиростойкий (ПЖ) с поверхностной обработкой используется для автоматического упаковывания преимущественно выпечных кондитерских изделий и пищевых концентратов с небольшим содержанием жира, а также в качестве основы для каширования алюминиевой фольгой.

3. Жиростойкий (П) без поверхностной обработки используется для в розничной торговой сети различных пищевых продуктов с небольшим содержанием жира, а также для выстилания крупногабаритной тары для пищевых продуктов.

**Жиропроницаемость** упаковочного материала характеризуют длительностью сквозного проникновения масла или жира через образец при заданной температуре (ГОСТ 1760-82 "Подпергамент"). Для многих материалов этот показатель определяется, как промежуток времени, прошедшего с момента нанесения окрашенной жировой композиции (или ее модели) на поверхность упаковочного материала до образования окрашенного масляного пятна на испытываемой поверхности.

**Жиростойкость** заключается в образовании окрашенного пятна за промежуток времени, превышающий 30 минут. Материалы, образующие такое пятно в течение 30 секунд, считаются непригодными для упаковки жиросодержащей пищевой продукции.

**Герметичность** - отсутствие обмена между содержимым тары и внешней средой. По этому признаку различают абсолютно, плотно и хорошо укупоренную тару. Абсолютно укупоренная тара непроницаема для газов; плотно укупоренная - для паров воды; хорошо укупоренная предохраняет продукцию от случайного проливания или высыпания. При изготовлении упаковки из полимерных и комбинированных материалов наиболее целесообразна герметизация с применением сварки; непременным требованием при этом является прочность и плотность сварного шва.

**Паропроницаемость** характеризует количество водяного пара, прошедшего через единицу поверхности материала за единицу времени при заданной температуре и разности давлений по обе стороны образца (ГОСТ 11472-81).

*Экспериментальная часть.*

*Определение жиропроницаемости упаковочных материалов*

Аппаратура и реактивы: секундомер; палочки для перемешивания; дистиллированная вода; подсолнечное, льняное или оливковое масло; образцы упаковочных материалов.

**Порядок выполнения работы**

1. Получить у преподавателя образцы упаковочных материалов.

2. На исследуемые образцы упаковочного материала помещаем подсолнечное масло и наблюдаем в течение 30 секунд за появлением жирного пятна. Материалы, образующие такое пятно в течение 30 секунд считаются непригодными для упаковки жиросодержащей пищевой продукции.

3. Если окрашенное или жирное пятно образуется за промежуток времени, превышающий 30 минут, то данный упаковочный материал считается пригодным для упаковки жиросодержащей пищевой продукции.

4. Результаты наблюдений записываем в таблицу 1 и делаем выводы о пригодности данного упаковочного материала для упаковки жиросодержащей пищевой продукции.

Таблица 1 – Результаты исследований

Образец	Время	Годность или	Температура	Влажность,	Примечание
---------	-------	--------------	-------------	------------	------------

№ п/п	мин.	непригодность материала для упаковки	воздуха, °С	%	
-------	------	--------------------------------------	-------------	---	--

### *Определение паро- и газопроницаемости упаковочных материалов*

Проницаемость – это процесс переноса веществ через твердое тело. Движущей силой этого процесса является разность давлений или концентраций подобно разности температур в процессе теплопередачи.

Различаются два основных вида проницаемости:

- диффузионная, обусловленная беспорядочным движением молекул;
- капиллярная — проницаемость через поры и трещины.

В полимерных пленочных материалах проницаемость газов и паров обычно обусловлена диффузионными процессами, описываемыми первым законом Фика, согласно которому количество газов или паров  $dM$ , проходящих за время  $dt$  через элементарную поверхность пленки  $dF$  прямо пропорционально градиенту концентрации  $dc/dS$  в направлении толщины пленки  $S$ :

$$dM = -D \cdot dF \frac{dc}{dS} dt,$$

где  $D$  – коэффициент диффузии.

Коэффициент диффузии представляет собой константу, характеризующую способность данного вещества проникать в процессе диффузии в определенную неподвижную среду.

Коэффициент диффузии показывает какое количество вещества диффундирует за единицу времени через единицу поверхности при градиенте концентрации, равном единице. Размерность коэффициента диффузии:

$$[D] = \left[ \frac{dM \cdot dS}{dc \cdot dF \cdot t} \right] = \left[ \frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{кг} / \text{м}^3 \cdot \text{м}^2 \cdot \text{сек}} \right] = \left[ \frac{\text{м}^2}{\text{сек}} \right]$$

Знак минус в правой части закона Фика указывает на то, что молекулярная диффузия всегда протекает в направлении уменьшения концентрации вещества.

Значение коэффициента диффузии зависит от свойств вещества, свойств материала, через который оно проникает, температуры и давления. Обычно коэффициент диффузии возрастает с увеличением температуры и понижением давления. Определяется этот коэффициент по опытным данным или эмпирическим формулам.

Проницаемость газов и паров через полимерные пленки принято измерять непосредственно в  $\text{г}/\text{м}^2$  за 24 часа. Для этой цели применяются различные методы: мембранный, весовой, манометрический и другие.

Мембранный метод заключается в определении проницаемости по скорости проникновения газов или паров через мембрану при установившемся режиме.

По манометрическому методу проницаемость газов и паров через полимерную мембрану определяется по изменению давления.

Наиболее простым и распространенным является весовой метод измерения проницаемости материала для газов и паров. Этот метод рекомендован отечественными ГОСТами на испытания полимерных пленочных материалов и используется при выполнении настоящей лабораторной работы.

Для проведения исследований паропроницаемости из полимерного материала следует вырезать по шаблону скальпелем или лезвием 5—10 образцов пленки диаметром  $93,0 \pm 0,2$  мм.

В емкость приспособления, изображенного на рис. 1, наливается  $25,0 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, отмеренной бюреткой.

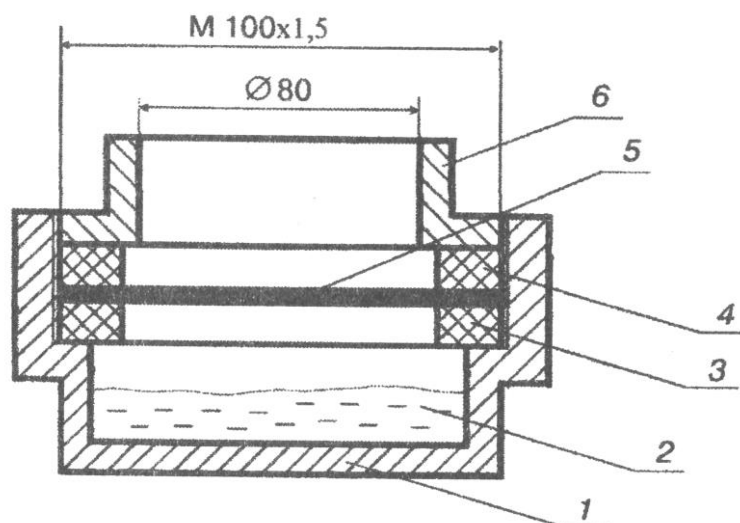


Рис. 1. Приспособление для исследования паропроницаемости;  
 1 – емкость; 2 – вода; 3,4 – резиновые прокладки;  
 5 – образец пленки; 6 – гайка зажимная

Исследуемый образец помещается между резиновыми прокладками и закрепляется зажимной гайкой. Подготовленное к испытаниям приспособление взвешивается на прецизионных лабораторных весах с точностью до 3-го знака после запятой и помещается в эксикатор с раствором серной кислоты с массовой долей  $55,0 \pm 1,0\%$ .

Стандартной методикой рекомендуется продолжительность выдержки образцов в эксикаторе ровно 24 часа для получения результата испытаний в принятых единицах измерения  $\text{г/м}^2$  за 24 часа. При выполнении лабораторной работы такая выдержка может оказаться трудно выполнимой. Учитывая прямо пропорциональную зависимость проницаемости от времени можно выдерживать образцы в эксикаторе минимально возможное время —  $t$  с последующей корректировкой на 24 часа.

После выдержки в эксикаторе приспособление с образцом снова взвешивается. Результаты взвешиваний, продолжительность выдержки в эксикаторе и вычисленные значения паропроницаемости записываются в табл. 1.

Таблица 1 - Результатов исследования паропроницаемости образцов

Опыты	Масса приспособления с водой и образцом, начальная, $m_1$ , г.	Масса приспособления после выдержки, $m_2$ , г.	Время выдержки в эксикаторе, $t_{\text{исп}}$ , час	Паропроницаемость за $t_{\text{исп}}$ , $\text{П}_j^t$ , $\text{г/м}^2$	Паропроницаемость за 24 часа, $\text{П}_j$ , $\text{г/м}^2$ за 24 ч
1					
2					



Паропроницаемость исследуемой пленки по данным взвешиваний рассчитывается по следующей формуле:

$$P_i^{t_{исп}} = \frac{(m_{1i} - m_{2i})t_{исп}}{F}, \text{ г/м}^2$$

где  $F$  — площадь контакта образца пленки с паром,  $\text{м}^2$ .

Паропроницаемость в стандартных единицах измерения  $\text{г/м}^2$  за 24 часа:

$$P_i = P_i^{t_{исп}} \times \frac{24}{t_{исп}}, \text{ г/м}^2 \text{ за 24 часа.}$$

Окончательный показатель паропроницаемости исследуемого материала рассчитывается как среднее значение результатов опытов. Математическая обработка данных измерений паропроницаемости должна включать наряду с расчетом среднего значения также нахождение среднего квадратического отклонения данных опытов, оценку точности полученных результатов для выполненного числа опытов и интервальную оценку показателя паропроницаемости исследуемого материала для заданного уровня значимости.

#### *Определение ароматопроницаемости материалов*

*Проницаемость* - это процесс переноса газо – или парообразного вещества через материал пленку, обусловленный наличием перепада давления, концентрации или температуры по обе стороны материала. Проницаемость определяется, прежде всего, структурой и плотностью материала и в зависимости от этого может изменяться в широких пределах. Существуют прямые и косвенные методы определения коэффициента проницаемости. Прямые, или мембранные методы заключаются в непосредственном замере количества газа, прошедшего через материал при заданных условиях. В этом случае используются приборы, представляющие собой замкнутые ячейки, разделенные на две камеры исследуемым материалом. В одну камеру подают испытуемый газ, а в другой определяют количество газа, прошедшего через материал, по изменению давления, объема, массы или концентрации газа. Для определения концентрации газа или пара, прошедшего в замкнутую камеру через образец материала, применяют оптические методы, химический анализ, масс-спектроскопию, газовую хроматографию

Ароматопроницаемость упаковочных материалов определяют органолептически или хроматографически. Органолептический способ оценки основан на способности человека с помощью органов обоняния ощущать ароматические вещества даже в ничтожной концентрации. С этой целью эталонное вещество с резким запахом (гвоздика, черный перец) помещают в пакет из исследуемого материала, герметизируют упаковку и помещают в эксикатор при определенной температуре и влажности.

Эксикатор представляет собой толстостенный стеклянный сосуд с пришлифованной крышкой, на дно которого помещают влагопоглощающее вещество; предназначен для высушивания или хранения высушенных материалов в фармацевтической и лабораторной практике. Через заданные промежутки времени проводят органолептическую оценку газовой среды в эксикаторе. Испытания продолжают до момента появления специфического запаха упакованного эталонного вещества.

Хроматографический метод предназначен для проведения качественного и количественного анализа состава газовых, паро-газовых, жидких органических и газовых неорганических веществ.

Герметичность это отсутствие обмена между содержимым тары и внешней средой. По этому признаку различают абсолютно, плотно и хорошо укупоренную тару. Абсолютно укупоренная тара непроницаема для газов; плотно укупоренная - для паров воды; хорошо укупоренная предохраняет продукцию от случайного проливания или высыпания. При изготовлении упаковки из полимерных и комбинированных материалов наиболее целесообразна герметизация с применением сварки; непременным требованием при этом является прочность и плотность сварного шва.

*Органолептический метод* позволяет достаточно быстро на основании физико-химических свойств упаковочного материала, его растворимости в различных средах, летучести, запахе и цвете установить влияние упаковочного материала на продукты питания. Результат органолептических исследований оценивается в «баллах» в соответствии с ГОСТ, который рекомендован для упаковки пищевых продуктов.

По уменьшению кислородопроницаемости наиболее широко распространенные в упаковке полимеры можно расположить в следующий ряд: ПЭНП, ОПС, ПК, ПЭВП, ПА, ПП, ПВХ, ПЭТФ, ПВДХ.

По уменьшению влагопроницаемости полимеры располагаются в следующем порядке: ОПС, ПК, ПА, ПВХ, ПЭТФ, ПЭНП, ПП, ПЭВП, ПВДХ.

По устойчивости к пропусканию углекислого газа, наиболее часто употребляемого в защитной среде полимеры располагаются в следующем порядке (в порядке уменьшения проницаемости): ПЭНП, ПК, ОПС, ПП, ПЭВП, ПА, ПВХ, ПЭТФ, ПВДХ.

В композиции полимерного материала могут содержаться различные целевые добавки, вводимые в процессе переработки: пластификаторы, стабилизаторы, ингибиторы, наполнители, красители и т.д. При длительном контакте упаковки с продуктом все вышеперечисленные компоненты могут мигрировать в продукт. Это особенно важно при выборе упаковочного материала для продуктов, являющихся экстрагентами для низкомолекулярных соединений, как, например, жиросодержащие продукты. Упаковка не должна изменять органолептических свойств продукта и выделять химические вещества в дозах, превышающих допустимые уровни.

В группу недопустимых соединений входят те, которые обладают высокой токсичностью или другими видами неблагоприятного воздействия на организм и представляющие значительную опасность в случае миграции в окружающую среду.

Следует подчеркнуть, что в процессе получения готовых изделий, а также хранения, т.е. в случае длительного контакта продукции с упаковочным материалом, могут иметь место сложные химические, физико-химические и биохимические превращения, в результате которых образуются соединения, неблагоприятно действующие на организм человека. Например, материалы на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) непригодны для упаковки жиросодержащей пищевой продукции, поскольку присутствующие в ПЭНП окисленные фракции (с молекулярной массой около 600), мигрируя в контактирующий продукт, ускоряют процесс прогоркания жира. В результате происходит образование продуктов окисления триглицеридов, негативно влияющих на метаболизм живого организма. Поэтому наряду с обязательной оценкой свойств исходного упаковочного материала, должен проводиться независимый

санитарно-гигиенический контроль готовых изделий и прогнозировать поведение данного упаковочного материала в контакте конкретной продукцией. В связи с этим необходимо знать свойства и состав упаковываемого, например, пищевого продукта, отчетливо представлять все возможные изменения, имеющие место в процессах его переработки и хранения.

Фольга в составе многослойного материала хорошо обеспечивает влаго-, газо- и жиронепроницаемость упаковочного материала. Материал обладает высокими барьерными свойствами по показателям светопроницаемости, ароматопроницаемости, паропроницаемости, газопроницаемости по кислороду и углекислому газу. Материал применяется в больших объемах для упаковки брикетов сливочного масла, маргарина, мороженого.

Ламинированная бумага используется для упаковки специй, поддается термосварке. Плотность основы (бумаги) - от 45г/м<sup>2</sup>, плотность полиэтилена - от 15г/м<sup>2</sup>. Используется для упаковки детского питания, специй, чипсов, табака, для чайных, кофейных, кондитерских и фармацевтических производств.

Аппаратура и реактивы: аппарат для сваривания пленки марки PFS-200V; эксикатор с влагопоглощаемым веществом (хлористым кальцием); термометр; секундомер; продукт (желательно с ярко выраженным запахом); образцы упаковочных материалов.

Ход выполнения работы:

1. Получить у преподавателя образцы упаковочных материалов и упаковываемый продукт.

2. Сделать заготовки из образцов упаковочных материалов на аппарате для сваривания пленки марки PFS-200V.

3. Исследуемый пахнущий продукт поместить в заготовки из разных упаковочных материалов. В аппарате для сваривания пленки сваривают.

4. Запаянные пакетики по одному помещают в эксикатор на 10 минут.

5. Через каждые 10 минут проводят органолептическую оценку газовой среды в эксикаторе.

6. Испытания продолжают до момента появления специфического запаха упакованного вещества.

7. Сделать выводы по результатам исследований.

*Контрольные вопросы*

1. Какое значение в упаковочной технике имеют барьерные свойства упаковочных материалов?

2. Что такое проницаемость материала, что является движущей силой процесса проницаемости и какие виды проницаемости могут иметь место в упаковочных материалах?

3. Каким законом описывается процесс проницаемости и каково его математическое выражение?

4. Что характеризует коэффициент диффузии и от каких факторов он зависит?

5. Какова размерность коэффициента диффузии?

6. Какая размерность проницаемости газов и паров принята для полимерных пленочных материалов?

7. Какие методы могут применяться для измерения проницаемости газов и паров в полимерных упаковочных материалах?

8. Какой метод определения паропроницаемости рекомендован стандартами для полимерных пленок?

9. В какой последовательности проводится исследование паропроницаемости полимерных материалов?

10. Как рассчитывается показатель паропроницаемости по данным испытаний?

11. В чем заключается и как выполняется статистическая обработка результатов измерений паропроницаемости?

## **2.5 Исследование теплостойкости и усадки полимерных упаковочных материалов**

**Цель работы:** Овладение методикой и практическими навыками исследований теплостойкости полимерных упаковочных материалов, определение пригодности полимерных пленок для использования в термоусадочных аппаратах.

*Исследование теплостойкости упаковочных материалов*

1. Термошкаф типа СНОЛ-3,5.

2. Термометры лабораторные стеклянные типа ТЛ-2 № 4, диапазон 0 — 250 С°, цена деления 1,0 С° — 2 шт.

3. Приспособление (прибор) для испытаний на теплостойкость по Мартенсу.

4. Приспособление (прибор) для испытаний на теплостойкость по Вика.

5. Приспособление (рамка) для образцов при испытаниях на усадку.

6. Толщиномер индикаторный.

7. Режущий инструмент для вырезания образцов.

8. Секундомер лабораторный.

*Методика выполнения работы*

Теплостойкость и усадка относятся к важнейшим теплофизическим свойствам полимерных упаковочных материалов, определяющим работоспособность и приспособленность их к термоформовочному и термоусадочному оборудованию.

Теплостойкость характеризует способность полимерных материалов сохранять свои механические свойства при непрерывном повышении температуры. Показателем теплостойкости принято считать значение температуры, при которой под действием регламентированной нагрузки, деформация испытуемого образца достигает определенного значения.

В европейских странах и в нашей стране в практике испытаний полимерных материалов применяются два метода определения теплостойкости: — по Мартенсу (Тм) и по Вика (Тв). В США принят метод по ASTM.

Метод определения теплостойкости по Мартенсу применяется для наиболее жестких и теплостойких материалов и заключается в определении температуры, при которой свободный конец образца деформируется на определенную величину в условиях консольного изгиба при заданном напряжении.

Метод определения теплостойкости по Вика основан на измерении температуры, при которой наконечник индентора под действием регламентированной нагрузки вдавливаются в образец на глубину 1 мм.

Теплостойкость по ASTM определяется путем непрерывного нагрева со скоростью 2 градуса в минуту образца, расположенного на двух опорах и нагруженного посередине изгибающей нагрузкой. Температура, при которой образец получает изгиб 0,33 мм считается теплостойкостью по ASTM.

Исследование теплостойкости по Мартенсу должно выполняться по ГОСТ 21341-75. Предварительно готовятся образцы в виде прямоугольных брусков длиной  $120 \pm 2$  мм, шириной  $15 \pm 0,5$  мм, толщиной  $10 \pm 0,5$  мм.

Для проведения испытаний применяется приспособление, изображенное на рисунке 1.

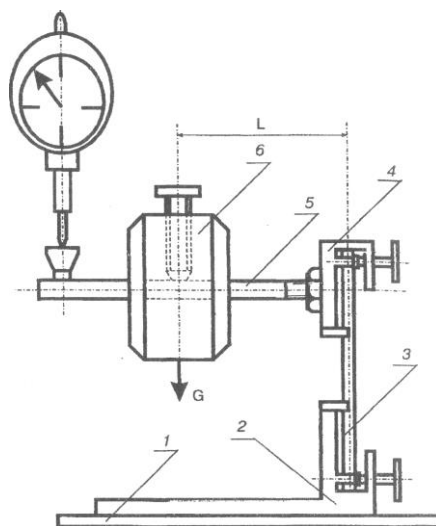


Рис. 1 Прибор для испытаний полимерных материалов на теплостойкость по Мартенсу: 1 – основание; 2 – зажим нижний; 3 – образец; 4 – зажим верхний; 5 – стержень; 6 – груз

Исследуемый образец закрепляется в зажимах прибора в вертикальном положении. Верхний зажим снабжен консольным горизонтальным стержнем, на котором может перемещаться и фиксироваться в нужном положении груз, создающий изгибающий момент на свободном конце консольно закрепленного образца.

Действующий на образец изгибающий момент:

$$M_u = G \cdot L, \text{ Н} \cdot \text{м},$$

где  $G$  – вес груза со стержнем,  $H$ , вызывает в образце напряжение изгиба:

$$\sigma_u = \frac{M_u}{W}, \text{ Па}$$

где  $W$  — момент сопротивления поперечного сечения образца

$\left( W = \frac{bh^2}{6} \right)$ , которое согласно ГОСТ должно быть равным  $5,0 \pm 0,5$  мПа.

Прибор с грузом, зафиксированным в положении, обеспечивающем указанное напряжение в образце, и индикатором для измерения деформации образца со шкалой, установленной на нулевой отметке, помещается в термошкаф с начальной температурой  $25,0 \pm 2,0$  °С. Во время испытания температура в камере должна повышаться со скоростью

5,0± 1,0 °С за 6 минут или 50,0±5,0 °С за 1 час. Для контроля температуры в камере должны применяться 2 термометра, устанавливаемые на расстоянии не более 25 мм от образца на уровне его середины. В момент достижения образцом деформации, равной по показанию индикатора 6,0±0,1 мм, отмечаются показания двух термометров для измерения среднего значения температуры. Вычисленные средние значения температуры по результатам 3 – 5-ти опытов означают теплостойкость данного материала по Мартенсу.

Результаты измерений для удобства следует записать в табл. 1.

Таблица 1 - Данные измерений теплостойкости по Мартенсу образцов упаковочного материала

Опыты	Размеры образца, м			M <sub>ц</sub> , Нм	σ <sub>ц</sub> , Па	Деформация образца, мм	Показания термометров, С°		Среднее значение, С° $\bar{T}_i = \frac{T_{1i} + T_{2i}}{2}$
	l	b	h				T <sub>1i</sub>	T <sub>2i</sub>	
1									
2									

Теплостойкость по Мартенсу по результатам всех опытов:

$$T_M = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{T}_i}{n}, \text{ } ^\circ\text{C}$$

В случае обнаружения на образце после испытания трещин, вспучивания, расслоения и других подобных дефектов данные этого опыта при определении общего результата не учитываются.

Метод Мартенса не применим, если T<sub>м</sub> материала при испытаниях оказывается ниже 40 °С.

Метод определения теплостойкости по Вика основан на определении температуры, при которой наконечник индентора, находящийся под действием определенной постоянной нагрузки, вдавливаются в образец на глубину 1 мм. Сферический наконечник индентора должен иметь внизу плоско отшлифованное сечение площадью 1,0 мм<sup>2</sup> (диаметр 1,13 мм ± 0,01 мм).

Приспособление (прибор) для измерения величины вдавливания наконечника в испытуемый образец изображено на рис. 2. Прибор снабжен сменными грузами, обеспечивающими рекомендуемую ГОСТом нагрузку на индентор 50,0 ± 0,1 Н или 10,0 ± 0,1 Н.

Для испытаний должны быть подготовлены специальные образцы в виде сплошных плоских пластин или из нескольких слоев пленочного полимерного материала. Толщина сплошных и многослойных образцов рекомендуется от 3,0 до 6,4 мм.

Прибор в исходном положении с индикатором на нулевой отметке помещается в термошкаф с начальной температурой 15 — 30 С° Скорость повышения температуры во время испытаний должна составлять 5,0 ± 1,0 С° за 6 минут. Испытуемый образец

размещается в приборе так, чтобы вдавливаемый наконечник находился в центре образца.

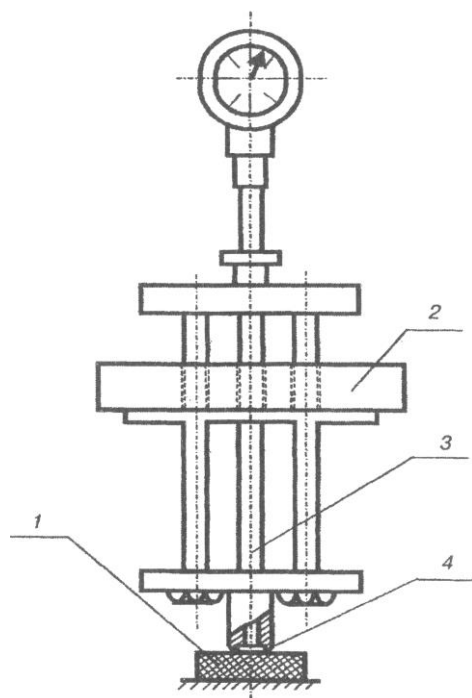


Рис. 2. Прибор для измерения величины вдавливания наконечника в образец материала: 1 – образец; 2 – груз; 3 – стержень; 4 – наконечник

Измерение температуры осуществляется двумя термометрами, размещаемыми в термокамере на расстоянии не более 25 мм от образца. Расхождение между показаниями двух термометров не должно превышать 2,0 °С. Исходные данные и показатели измерений следует записать в табл. 2.

Таблица 2 – Данные испытаний теплостойкости образцов упаковочного материала по Вика

Опыты	Образец		Глубина вдавливания наконечника, мм	Показания термометров, С°		Среднее значение, С° $\bar{T}_i = \frac{T_{1i} + T_{2i}}{2}$
	Толщина, мм	Число слоев		T <sub>1i</sub>	T <sub>2i</sub>	
1						
2						

Теплостойкость по Вика или, как ее принято называть, температура размягчения определяется как среднее значение по результатам 3 – 5 опытов:

$$T_B = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{T}_i}{n}$$

Термоусадка — это свойство полимерных пленок уменьшаться в размерах под воздействием тепловой энергии при температуре выше температуры размягчения

полимера. Свойство пленок давать усадку заложено в процессе их производства. Полимерные пленки в высокоэластичном состоянии обладают настолько большой молекулярной подвижностью, что их структура перестраивается вслед за изменением температуры, Происходит обратимая высоко эластическая деформация, связанная с ориентацией звеньев молекулярных цепей. При последующем охлаждении полимера и затвердевании эти деформации фиксируются в процессе стеклования и кристаллизации, а молекулы остаются в напряженном состоянии.

В дальнейшем при нагревании пленки возникшие напряжения высвобождаются, макромолекулы стремятся занять свое первоначальное положение, результатом чего является усадка пленки.

Основными техническими параметрами термоусадочной пленки, характеризующими ее пригодность для использования в термоусадочных аппаратах, являются степень усадки и возникающие при усадке напряжения. Усадка определяется отношением линейных размеров образца пленки в продольном и поперечном направлениях до и после тепловой обработки:

$$X = \frac{l_0 - l}{l_0} 100\%$$

где  $l_0$  — длина образца пленки до тепловой обработки, мм;  $l$  — длина образца пленки после тепловой обработки, мм.

Если после достижения температуры кристаллизации воспрепятствовать усадке, то в пленке возникнет усадочное напряжение:

$$\sigma_{yc} = \frac{P_{yc}}{F}, \text{ Па}$$

где  $P_{yc}$  — сила усадки, Н;  $F$  — площадь поперечного сечения образца пленки до усадки,  $\text{м}^2$ .

Все полимерные пленки дают усадку, так как при изготовлении они всегда в той или иной степени растягиваются и ориентируются. Но пригодными для изготовления термоусадочной упаковки оказываются лишь имеющие определенные показатели усадки. Изготавливаются термоусадочные пленки из полиэтилена высокого давления, полипропилена, поливинилхлорида и других частично кристаллизующихся термопластов. Наибольший удельный вес составляют пленки из ПЭВД и ПВХ.

Стандартом ГОСТ 25951-83 предусмотрено испытание термоусадочных пленок на усадку.

Согласно стандартной методике при подготовке образцов пленки к испытаниям из рулона отрезается полоса длиной 1,5 – 2,0 метра. Толщиномером измеряется толщина пленки. Первое измерение толщины выполняется на расстоянии  $10,0 \pm 2$  мм от края полосы, следующие через каждые 50 мм. Находится максимальная и минимальная толщина пленки. За результат измерения принимается номинальное значение толщины пленки и отклонение от номинальной толщины.

Для проведения испытаний на усадку из отрезанной от рулона ленты материала вырезаются образцы в виде полосок длиной  $55,0 \pm 0,5$  мм и шириной  $10,0 \pm 0,5$  мм по 5 штук в продольном и поперечном направлениях. На расстоянии 5 мм от края на каждый образец наносятся метки для последующего измерения усадки по длине образца.

Рамка изготавливается из гетинакса или жесткого картона толщиной 2 мм. Образцы на рамке закрепляются иглами и для ограничения перемещений при усадке



обматываются под произвольным углом двумя рядами нитей. Затем на рамку устанавливается шкала для измерения длины образцов после усадки. При установке шкалы метки на образцах должны совпадать с делением «50».

На задатчике температуры термошкафа устанавливается температура  $180,0 \pm 5,0$  °С. После достижения заданной температуры рамка с образцами навешивается в вертикальном положении отверстиями в рамке на штифты внутри камеры. Расстояние от стенок камеры до образцов должно быть не более 50 мм.

Длина после усадки измеряется по шкале, установленной на рамке. Результаты измерений следует записать в табл. 3.

Усадка исследуемого материала определяется как среднее значение по результатам всех опытов:

$$\text{в продольном направлении} \quad X_{\text{прод}} = \frac{\sum_{i=1}^n X_{\text{инпро}}}{n}$$

$$\text{в поперечном направлении} \quad X_{\text{попер}} = \frac{\sum_{i=1}^n X_{\text{инпопер}}}{n}$$

Таблица 3 - Данные испытаний образцов термоусадочной полимерной пленки на усадку

Опыты	Размеры образцов, мм				Усадка в %	
	Продольное направление		Поперечное направление			
	$l_0$	1	$l_0$	1	$X_{\text{инпро}} = \frac{l_0 - l}{l_0} 100$	$X_{\text{инпопер}} = \frac{l_0 - l}{l_0} 100$
1						
2						

Статистическая обработка результатов испытаний на усадку заключается в определении среднего квадратического отклонения данных опытов, оценки точности полученных результатов и интервальной оценки показателя усадки для заданного уровня значимости. В отчете должны быть приведены таблицы данных измерений, результатов испытаний и их статистической обработки.

В заключении отчета необходимо привести сравнение полученных значений теплостойкости и усадки со справочными данными для исследуемых материалов.

### Контрольные вопросы

1. Что характеризует и какими показателями измеряется теплостойкость полимерных упаковочных материалов?

2. Как влияет теплостойкость полимерных упаковочных материалов на приспособленность к упаковочному оборудованию?

3. Какие методы применяются для определения теплостойкости полимерных материалов и в чем их различие?

4. Как готовятся образцы для испытаний полимерных материалов на теплостойкость?

5. Какие приборы и оборудование применяются для определения теплостойкости по Мартенсу?

6. В чем заключается методика испытаний и как определяется теплостойкость по Мартенсу?

7. В чем заключается методика испытаний и как определяется теплостойкость по Вика?

8. Что характеризует усадка полимерных упаковочных материалов и чем она обусловлена?

9. Какими показателями определяется усадка термоусадочных полимерных пленок?

10. Какие термоусадочные полимерные пленки находят применение в термоусадочных аппаратах?

11. 14. В чем заключается методика определения усадки и как измеряются показатели усадки термоусадочных полимерных пленок?

## 2.6 Определение водопоглощения упаковочных материалов

**Цель работы:** ознакомиться с методикой определения водопоглощения упаковочных материалов.

**Оборудование и материалы:** шкаф сушильный вакуумный; весы; эксикатор; стеклянный сосуд; вода дистиллированная; образцы для испытания из полиэтилена (полипропилена или полистирола); бумага фильтровальная.

**Ход работы.**

### 1. Определение водопоглощения в холодной воде.

Перед проведением испытания образцы высушивают в термошкафу в течение 24 часов при температуре  $50 \pm 3$  °С. После сушки образцы охлаждают в эксикаторе над хлоридом кальция и взвешивают каждый образец с точностью 0,001 г. Затем их помещают в стеклянный сосуд и наливают в него дистиллированную воду так, чтобы образцы были полностью покрыты ей, не соприкасались между собой и стенками сосуда. Образцы выдерживают в воде при температуре  $23 \pm 2$  °С в течение 24 ч. После этого их вынимают из воды, вытирают фильтровальной бумагой и по истечении не более 1 мин после извлечения из воды взвешивают. Водопоглощение вычисляют в миллиграммах привеса образца ( $X_1$ ) или в процентах к массе высушенного образца до погружения его в воду ( $X_2$ ) по формулам:

$$X_1 = a_1 - a$$

$$X_2 = (a_1 - a) \times 100 / a$$

где  $a$  — масса высушенного образца до погружения его в воду, мг;

$a_1$  — масса образца после его пребывания в воде, мг.

За результат водопоглощения принимают среднее арифметическое трёх параллельных определений и округляют его до 0,001 г, или 0,1%.

### 2. Определение водопоглощения в кипящей воде.

Испытуемые образцы высушивают в термошкафу, охлаждают в эксикаторе и взвешивают, как указано в предыдущем определении. Затем их погружают в сосуд с кипящей дистиллированной водой и выдерживают в течение  $30 \pm 1$  мин. После этого образцы извлекают из сосуда, охлаждают в дистиллированной воде до комнатной температуры ( $23 \pm 2$  °С) в течение  $15 \pm 1$  мин и после охлаждения вынимают из сосуда, вытирают фильтровальной бумагой. В заключение их взвешивают по истечении не более

1 мин после извлечения из воды. Расчёт водопоглощения проводят по формулам, как и в случае водопоглощения в холодной воде.

#### *Контрольные вопросы*

1. Что характеризует водопоглощение, от каких факторов оно зависит?
2. Как влияет влажность термопластов и реактопластов на их переработку?
3. Чем обусловлена повышенная гигроскопичность некоторых термопластов?
4. Какие методы определения влагопоглощения известны?
5. Какова допустимая влажность при переработке для основных крупнотоннажных термопластов?

## **2.7 Определение показателей, характеризующих структуру бумаги и картона**

**Цель работы:** изучить методы определения размерных характеристик бумаги и картона, показатели, определяющие структуру бумаги и картона.

Определить размерные характеристик испытываемых образцов бумаги и картона.

*Ход выполнения работы:*

Приборы и принадлежности: весы с точностью взвешивания до четвертого знака после запятой, толщиномер индикаторного типа, линейка, ножницы, шаблон для вырезания образцов размером 10x10 см, карандаш, разрывная машина, сушильный шкаф, фильтровальная бумага.

### **1. Определение удельной массы 1 м<sup>2</sup> бумаги**

С помощью шаблона вырезать по одному образцу из трех предложенных типов бумаги размером 10 x 10 см (площадью 0,01 м<sup>2</sup>). Взвесить образцы на весах (рисунок 1) с точностью до четвертого знака после запятой. Если взвешиваемая масса менее 1 г.

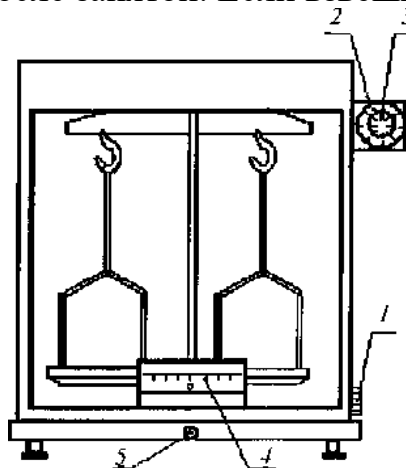


Рис.1. Весы аналитические: 1 - фиксатор-выключатель; 2 и 3 - шкалы с лимбами; 4 - шкала отсчета; 5 - регулировка «0»

Повернуть ручку 1 против часовой стрелки до упора. При этом в окошке с подсветкой 4 должна показаться шкала с делениями. Проверить установку на «0» градуировочных шкал 2 и 3. Если при этом показания на шкале 4 отличаются от 0, выставить шкалу на нулевую отметку ручкой 5. Повернуть ручку 1 по часовой стрелке до

упора (опустить чашки весов на опору). Открыть левую дверцу весов, сдвинув шторку по направлению в задней стенке весов. Разместить образец на левой чашке весов. Повернуть ручку 1 против часовой стрелки до упора. Ручками 2 и 3 (соответствующими десятым и сотым долям грамма) добиться максимального совпадения с нулевой отметкой шкалы 4. Снять показания веса с учетом того, что цифры на шкале 4 соответствуют третьему знаку после запятой, а цена деления между цифрами на шкале 4 соответствует 0,0002 г.

б) Если взвешиваемая масса более 1 г.

Повернуть ручку 1 против часовой стрелки до упора. При этом в окошке с подсветкой 4 должна показаться шкала с делениями. Проверить установку на «0» градуировочных шкал 2 и 3. Если при этом показания на шкале 4 отличаются от 0, выставить шкалу на нулевую отметку ручкой 5. Повернуть ручку 1 по часовой стрелки до упора (опустить чашки весов на опору). Открыть левую дверцу весов, сдвинув шторку по направлению в задней стенке весов. Разместить образец на левой чашке весов. Открыть правую дверцу весов, сдвинув шторку по направлению в задней стенке весов. Установить на правой чашке весов необходимое количество штатного разновеса, начиная с гарантированно минимального. Повернуть ручку 1 против часовой стрелки до упора. Ручками 2 и 3 (соответствующими десятым и сотым долям грамма) добиться максимального совпадения с нулевой отметкой шкалы 4. Если на шкале 4 высвечиваются знаки (-----), это значит, что на левую чашку весов необходимо добавить разновес. Если на шкале 4 высвечиваются знаки (+++), это значит, что с левой чашки весов необходимо убрать часть разновеса. Снять показания веса с учетом суммарной массы разновеса на правой чашке весов и того, что цифры на шкале 4 соответствуют третьему знаку после запятой, а цена деления между цифрами на шкале 4 соответствует 0,0002 г. Чтобы определить массу 1 м<sup>2</sup> бумаги, надо полученные значения веса умножить на 100. Полученные значения занести в таблицу.

## **2. Определение толщины бумаги и ее равномерности**

Для определения толщины используются те же образцы, что и в предыдущей работе. Толщина измеряется с помощью толщиномера индикаторного типа (рисунок 2), цена деления которого составляет 0,01 мм. Для этого образец помещается на измерительную площадку 1 прибора и подсовывается под измерительный шарик 2 (шкала прибора 3 предварительно выставляется на нулевую отметку лимбом 4). Значение толщины бумаги снимается с точностью до 0,005 мм.

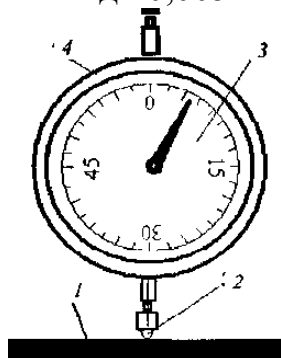


Рис. 2. Толщиномер индикаторного типа:

1 – измерительная площадка; 2 – измерительный шарик; 3 – шкала;  
4 – лимб

Измерение производят в пяти точках образца (в углах и центре), а затем рассчитывают среднее арифметическое значение  $h_{cp}$ . Бумага считается равномерной по толщине, если  $h$  не превышает 0,005 мм. Полученные значения занести в таблицу 1.

### **Расчет плотности бумаги**

Одной из характеристик структуры бумаги является показатель плотности, широко используемый в нашей промышленности (за рубежом чаще используют показатель пухлости, представляющий собой величину обратную плотности). При выполнении работы рассчитываются оба показателя, чтобы иметь возможность сравнить полученные результаты с отечественными и зарубежными стандартами на бумагу. Для расчета плотности и пухлости бумаги используются значения массы и толщины, полученные ранее. Плотность бумаги  $d$  рассчитывается по формуле:

$$d = M / V = M / (10^4 h_{cp}), \text{ г/см}^3$$

где  $M$  - масса 1 м<sup>2</sup>;

$V$  - объем, равный произведению площади (1 м<sup>2</sup>) на толщину ( $h_{cp}$ ).

Полученные данные заносятся в таблицу.

### **4. Определение машинного и поперечного направлений**

В результате движения сетки при отливе бумаги волокна, являющиеся основной составной частью бумаги, ориентируются в направлении движения сетки. Следствием этого является анизотропия свойств бумаги в зависимости от направления. В целом ряде случаев необходимо точно знать направление отлива бумаги. Например, этикетку на бумажном листе нужно располагать так, чтобы машинное направление было направлено перпендикулярно оси бутылки. Для определения машинного и поперечного направлений в листе бумаги могут использоваться несколько методов.

В данной лабораторной работе используется метод, основанный на различии жесткости образцов бумаги, вырезанных в машинном и поперечном направлении. С этой целью вырезают из листа испытуемой бумаги два образца размером 240 x 15 мм в двух взаимно перпендикулярных направлениях, соответствующих сторонам листа, обязательно зафиксировав их положение на бумажном листе с помощью условных обозначений. Затем полоски складывают и зажимают один край пальцами, давая другому концу полоски бумаги свободно провиснуть. При этом может возникнуть два положения в зависимости от расположения образцов (рис. 3). Если более жесткая полоска, соответствующая машинному направлению, окажется внизу, то она будет мешать провисанию полоски бумаги, вырезанной в поперечном направлении (рис. 3, а). В противном случае, когда более жесткая полоска (машинное направление) будет сверху, образец бумаги, вырезанный в поперечном направлении, будет провисать больше (рис.3, б).



Рисунок 3 - Определение машинного и поперечного направлений

На бумажном листе отмечают стрелками машинное и поперечное направления, так как при подготовке образцов для дальнейших испытаний необходимо будет учитывать направления.

### 5. Определение прочности на разрыв и удлинения при растяжении и влияние на эти показатели увлажнения и высушивания образцов

Метод заключается в определении усилия, при котором происходит разрушение образца при его растяжении, и величины удлинения образца в момент его разрушения (методика испытания регламентирована ГОСТ 30436-96). Для испытаний вырезают по три образца размером 15 x 240 мм в машинном и поперечном направлениях (всего 6 образцов). По одному образцу для каждого направления помещают в сушильный шкаф, нагретый до температуры  $100 \pm 2$  °С, на 15 мин. Второй образец закрепляют с помощью зажимов 6 и 7 в разрывной машине (рис. 4).

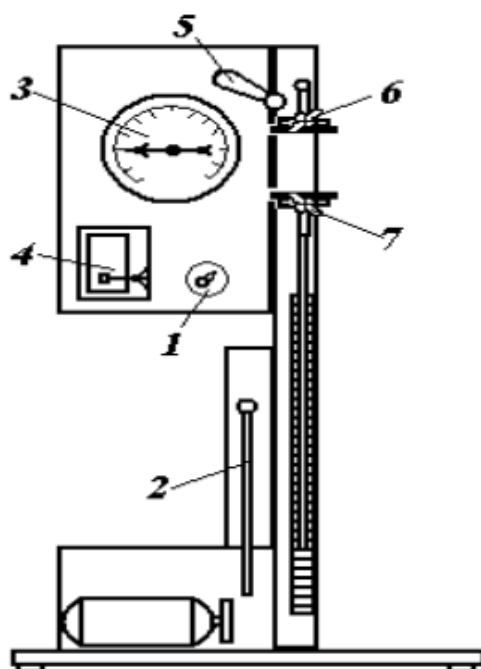


Рис. 4. Разрывная машина

1 – выключатель; 2 – рычаг направления движения; 3 – шкала разрывного усилия; 4 – диаграммное устройство удлинения; 5 – рычаг фиксатора; 6, 7 – зажимные приспособления

После закрепления полоски испытуемой бумаги освобождают фиксирующий стопор 5. Проверяют положение рычага подачи 2 (он должен быть установлен на движение вниз). Включают электродвигатель; после этого нижний зажим 7 начинает опускаться с постоянной скоростью. Как только будет выбрано провисание образца, стрелка циферблата 3 начнет вращаться, показывая усилие натяжения, а указатель растяжения образца начнет перемещаться вверх вдоль вертикальной шкалы, одновременно вычерчивая диаграмму на вращающемся барабане 4. В момент разрыва образца отмечают разрывное усилие по положению стрелки на круглом циферблате 3, а удлинение 1 - по диаграмме на барабане 4. Третий образец помещают на 3 минуты в кювету с дистиллированной водой. Затем вынимают, промокают между двумя листами фильтровальной бумаги и проводят аналогичное испытание. То же самое проделывают и с образцом, вынутым из сушильного шкафа. Все эти испытания проводят для образцов, вырезанных в машинном и поперечном направлениях.

По полученным значениям рассчитывают предел прочности образцов и величину относительного удлинения при разрыве:

$$P = \frac{Q}{S} = \frac{Q}{ah}$$

где  $P$  – предел прочности, Па;  
 $Q$  – разрывное усилие, Н;  
 $S$  – площадь сечения образца, м<sup>2</sup>;  
 $a$  – ширина полоски, м;  
 $h$  – толщина бумаги, м;

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} 100$$

где  $\varepsilon$  – относительное удлинение, %;  $\Delta l$  – удлинение образца перед разрывом, мм;  
 $l_0$  – первоначальная длина образца, равная 200 мм.

Таблица - Результаты измерений и расчетные параметры бумаги

№ образца	Масса 1 м <sup>2</sup> , г	Толщина, мм	Плотность, г/ см <sup>3</sup>

Таблица - Результаты испытаний на разрыв

Образец	Разрывное усилие, Н	Удлинение перед разрывом, мм	Предел прочности, Па	Относительное удлинение перед разрывом, %

### Контрольные вопросы

1. Какое значение имеет направление отлива бумаги для размещения этикеток на листе?
2. Что такое пухлость бумаги?

3. Как влияет влажность бумаги на ее сопротивление разрыву и на относительное удлинение перед разрывом?

4. Как влияет направление волокон (машинное, поперечное) на величину разрывного усилия?

## 2.8 Определение линейной деформации картона при увлажнении

*Цель работы:* оценить изменения линейных размеров картона при увлажнении и последующей усадке.

Материалы и оборудование: картон коробочный, хромовый, макулатурный, линейка, сушильный шкаф, штангенциркуль, электронные весы GF-300.

### 1. Теоретическая часть

В процессе транспортировки и хранения картон попадает в помещение с разной влажностью и температурой. Благодаря гигроскопичности картон адсорбирует влагу из окружающего воздуха, что может привести к изменению линейных размеров листов. Увлажнение в процессе офсетной печати и лакирование водно-дисперсионными лаками с последующей интенсивной сушкой приводят к набуханию картона и последующей усадке, что вызывает изменение размеров оттиска. Длительные нарушения в условиях хранения картона могут привести на заключительном этапе печати и лакирования к разделению слоев картона. Картон – материал анизотропный по своим свойствам. В машинном и поперечном направлениях его изменения в линейных размерах будут различны.

### Ход выполнения работы

Из картона вырезают 4 образца картонного материала размером 110 × 110 мм, с помощью двух диагоналей определяют центр образца и через этот центр наносят карандашом две прямые взаимно перпендикулярные линии. На концах линий, на расстоянии 10 мм от каждой кромки образца наносят карандашом поперечные отметки. Полученное между двумя отметками расстояние измеряют с помощью штангенциркуля с точностью до 0,1 мм в долевом и поперечном направлениях. Результаты заносят в таблицу.

Образцы взвешивают и помещают в кювету с водой, где выдерживают разное время (2, 6, 10, 20 мин либо время, заданное преподавателем). Вынутые из воды образцы укладывают между слоями фильтровальной бумаги для удаления излишков воды. Образцы взвешивают и укладывают на стекло для замера расстояния между метками на линиях, нанесенных ранее. Результаты заносят в таблицу.

Далее образцы помещают в сушильный шкаф на 15–20 мин. Влагосодержание (в процентах) определяют после увлажнения и сушки по следующей формуле:

$$W = \frac{m_T - m_0}{m_0} 100,$$

где  $m_T$  – масса картона после увлажнения, сушки, г;

$m_0$  – первоначальная масса, г;

Линейную деформацию рассчитывают как после увлажнения, так и после сушки для долевого и поперечного направлений

$$\Delta l = (l_1 - l_0) / l_0 \cdot 100,$$



где  $l_1$  – расстояние между метками после пребывания образца в воде или после сушки в сушильном шкафу, мм;

$l_0$  – первоначальное расстояние между метками, мм.

Таблица - Оценка линейной деформации картона

№ п/п	Картон			Направ- ление отлива	W, %, после		L <sub>0</sub> , мм	L <sub>1</sub> , мм, после		Δl, %, после	
	вид	масса г/м <sup>2</sup>	толщина, мм		увл.	сушки		увл.	сушки	увл.	сушки
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

По результатам работы необходимо построить график  $\Delta L = f(W)$  и сделать выводы.

### 3.РАЗДЕЛ КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ

Вопросы по курсу «Упаковочные материалы и технология их производства»

1. Классификация упаковок и общая характеристика упаковочных материалов (основные термины и определения, типы, виды упаковок)
2. Основные функции упаковки.
3. Тенденции развития упаковочной отрасли в мире
4. Термопласты и реактопласты (марочный ассортимент, основные свойства)
5. Номенклатура полимеров их классификация, классификация пластических масс
6. Методы получения синтетических полимеров
7. Модификация полимеров, основные причины проведения модификации, способы модификации
8. Механические свойства полимерных материалов (основные показатели и их характеристики)
9. Физические свойства полимеров (основные показатели и их характеристика)
10. Реологические свойства полимеров (основные характеристики)
11. Теплофизические свойства полимеров (теплоемкость, теплопроводность, термостойкость полимеров), морозостойкость полимерных материалов.
12. Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП). Форма выпуска, структура, получение и физико-механические свойства.
13. Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП). Форма выпуска, структура, получение и физико-механические свойства.
14. Полипропилен. Структура, получение и физико-механические свойства.
15. Полимерные пленки из неориентированного полипропилена. CAST – пленки.
16. Биоксиально-ориентированные полипропиленовые пленки (БОПП).
17. Полистирол. Структура, получение и физико-механические свойства
18. Поливинилхлорид. Структура, получение и физико-механические свойства
19. Полиэтилентерефталат (ПЭТФ). Структура, получение и физико-механические свойства.
20. Полиамид. Структура, получение и физико-механические свойства.
21. Барьерные свойства полимерных материалов: проницаемость материалов, кислородопроницаемость. Механизм проникновения газа или жидкости через материалы с барьерными свойствами. Полимерные материалы с барьерными свойствами.
22. Наполнители, стабилизаторы, используемые при производстве пластмасс
23. Пигменты и красители. Пластификаторы, используемые при производстве пластмасс
24. Антимикробные добавки, используемые при производстве пластмасс
25. Стретч-пленки, классификация стретч-пленок. Сырье для производства стретч-пленок. Основные свойства, области применения пленок. Виды пленок с точки зрения автоматизации
26. Особенности производства стретч-пленок. Сравнение термоусадочных и стретч-пленок. Стретч-худы
27. Термоусадочные пленки, их классификация. Сырье для производства термоусадочных пленок.

28. Особенности производства термоусадочных пленок. Сферы применения термоусадочных пленок
29. Метод экструзии полимеров (поведение полимерного материала в экструдере, основные параметры процесса экструзии, применяемое оборудование)
30. Изготовление рукавных пленок (описание процесса, применяемое оборудование)
31. Производство плоских пленок экструзией через плоскую щель (описание процесса, применяемое оборудование)
32. Производство полимерных пленок методом полива полимера на барабан
33. Производство плоских пленок методом полива на бесконечную ленту
34. Каландровый метод получения пленок
35. Технология получения целлофана, свойства целлофана, сырье для производства, модификация целлофановой пленки
36. Металлизированные полимерные материалы (особенности их производства, применение)
37. Многослойные и ламинированные полимерные материалы
38. История создания и развития упаковки из стекла.
39. Состав стекла. Основное сырье для производства стекла, дополнительные компоненты для производства стекла.
40. Этапы производства стеклянной упаковки, стадии стекловарения
41. Способы формования стеклянной упаковки и вырабатываемые виды изделий при формовании
42. Преимущества и недостатки стеклянной упаковки. Ассортимент стеклянной упаковки, дефекты стеклянных изделий.
43. Укупорочные средства : классификация, конструктивные элементы укупорочных средств, полимерные укупорочные средства
44. Исторические этапы развития бумаги и картона
45. Источники сырья, основное сырье для производства бумаги и картона
46. Изготовление целлюлозных волокон из древесины механическим способом и использование химических веществ, отбелка целлюлозы.
47. Технологическая схема производства бумаги (картона), основные этапы.
48. Подготовка бумажной массы, основные этапы.
49. Работа бумаго (картоно)-делательной машины.
50. Отделка бумаги и картона.
51. Термины бумага, картон, классификация бумаги и упаковочной бумаги.
52. Технические требования к упаковочным бумаге и картону: функциональные свойства (толщина, масса, влажность, плотность, удельный объем, зольность, сорность)
53. Требования к упаковочным бумаге и картону по к внешнему виду (цвет, белизна, гладкость поверхности, лоск, пригодность к печати).
54. Производство гофрокартона. Схема производства и основные стадии технологического процесса. Основные типы гофрированного картона
55. Основные типы этикеток (бумажные, самоклеящиеся, основа этикеток)
56. Гибкая упаковка на основе бумаги (свойства, материалы, производство)
57. Покрытия гибкой упаковки на основе бумаги и картона на основе: органорастворимых полимеров, дисперсий полимеров, на основе воска и полиэтилена.

58. Металлизация гибкой упаковки на основе бумаги.
59. Упаковка из формованной бумажной массы (виды применения, сырье, производство)
60. Металлическая упаковка. История создания и развития. Преимущества и недостатки.
61. Материалы для производства консервных банок. Внутреннее защитное покрытие консервных банок.
62. Производство консервных банок и их конструкции.
63. Алюминиевая фольга и ее использование для упаковки пищевых продуктов.

### **Тематика рефератов**

1. Инновационные полимерные материалы.
2. Тенденции развития современной упаковочной отрасли.
3. Комбинированные материалы на основе картона.
4. Профильно-ориентированный (гофрированный) картон. Преимущества гофрокартона и транспортной тары из него. Схема изготовления гофрированного картона.
5. Технологический процесс производства тары из картона. Оборудование для изготовления тары из картона.
6. Асептическое упаковывание в материалы на основе картона.
7. Многослойные металлизированные упаковочные материалы.
8. Покрытия гибкой упаковки на основе бумаги и картона на основе: органорастворимых полимеров, дисперсий полимеров, на основе воска и полиэтилена.
9. Металлизация гибкой упаковки на основе бумаги.
10. Использование био- и нанотехнологий в упаковочной отрасли.

## 4. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ

### 4.1 Учебная программа

Белорусский национальный технический университет

**УТВЕРЖДАЮ**

Проректор по учебной работе  
Белорусского национального  
технического университета

 А.Г. Баханович

Регистрационный № УД-ФТЧГ108-101 /уч.

#### **УПАКОВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПРОИЗВОДСТВА**

Учебная программа учреждения высшего образования  
по учебной дисциплине для направления специальности

1-3 6 2 0 02 - 01 «Упаковочное производство (проектирование и дизайн  
упаковки)»

2017г

Учебная программа составлена на основе образовательного стандарта ОСВО 1-36 20 01-2013

**СОСТАВИТЕЛЬ:**

А.Б. Степаненко, ст. преподаватель кафедры «Промышленный дизайн и упаковка» Белорусского национального технического университета;

**РЕЦЕНЗЕНТЫ:**

**Н.Р. Прокопчук**, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук

**А.Г. Рекс**, профессором кафедры ЮНЕСКО «ЭиВИЭ» БНТУ, заведующим НИЛ «Термомеханика магнитных жидкостей» БНТУ, д.ф.-м.н.

**РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:**

Кафедрой «Промышленный дизайн и упаковка» Белорусского национального технического университета  
(протокол № 10 от 27.04 2017г.)

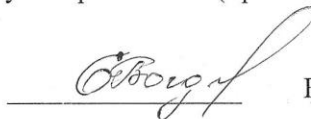
Заведующий кафедрой



В.В. Кузьмич

Методической комиссией факультета технологий управления Белорусского национального технического университета (протокол № 6 от 25.05 2017г.)

Председатель методической комиссии



Е.Г. Богданович

Научно-методическим советом Белорусского национального технического университета (протокол № 9 секции №1 от 25.10 2017г.)

## ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Учебная программа учреждения высшего образования дисциплины «Упаковочные материалы и технология их производства» разработана для специальности 1 - 36 20 02 - 01 Упаковочное производство (проектирование и дизайн упаковки).

Целью изучения дисциплины является подготовка специалистов, владеющих систематизированными знаниями в области технологии производства упаковочных материалов.

Основной задачей изучения дисциплины «Упаковочные материалы и технология их производства» является формирование у студентов знаний об основных материалах, применяемых для производства упаковки, о технологических процессах и оборудовании по производству упаковочных материалов.

Дисциплина базируется на знаниях, полученных при изучении таких дисциплин как: «Физика-химия полимеров», «Высшая математика». Знания и умения, полученные студентами при изучении данной дисциплины, необходимы для освоения последующих специальных дисциплин и дисциплин специализаций, связанных с разработкой конструкции упаковочного изделия и цветографического решения, с выбором технологий печати на упаковочных материалах и выбором фасовочно – упаковочного оборудования.

В результате изучения учебной дисциплины «Упаковочные материалы и технологии их производства» студент должен:

**знать:**

-физико-технические свойства основных упаковочных материалов и технологии их производства;

-вспомогательные материалы и технологии: лакокрасочные материалы, клеи и другие материалы, применяемые в упаковке;

**уметь:**

-выбирать необходимый упаковочный материал для конкретного упаковочного изделия;

**владеть:**

-знаниями о технологиях получения упаковочных материалов из полимеров, картона, гофрокартона, стекла и керамики, дерева и металла;

-методами испытаний материалов согласно нормативным документам;

-навыками выбора необходимого упаковочного материала при проектировании определенного вида упаковки;

-навыками использования современных инновационных технологий в получении новых упаковочных материалов.

Освоение данной учебной дисциплины обеспечивает формирование следующих компетенций:

АК-1. Уметь применять базовые научно-теоретические знания для решения теоретических и практических задач.

АК-3. Владеть исследовательскими навыками.

АК-4. Уметь работать самостоятельно.

АК-5 Быть способным порождать новые идеи (обладать креативностью).

АК-9 Уметь учиться, повышать свою квалификацию в течение всей жизни.

СЛК-6. Уметь работать в коллективе.

СЛК-7. Самостоятельно приобретать и использовать в практической деятельности новые знания и умения, в том числе в новых областях знаний, непосредственно не связанных со сферой деятельности.

ПК-1. Организовывать работу малых творческих коллективов исполнителей для достижения поставленной цели.

ПК-2. Уметь работать со специалистами смежных специальностей.

ПК-3. Анализировать и оценивать собранные данные.

ПК-7. Уметь работать с юридической литературы и трудовым законодательством.

ПК-12. Анализировать и оценивать тенденции развития техники и технологий.

ПК -15. Принимать участие в работе по проектированию и внедрению новых технологических процессов, оборудования для производства упаковочных материалов и упаковки в составе группы специалистов.

ПК-16. Принимать участие в научных исследованиях по разработке новых видов упаковочных материалов и упаковки в составе группы специалистов.

ПК-24. Рационально использовать материалы и оборудование.

ПК -38. Определять цели инноваций и способы их достижения.

ПК-39. Работать с научной, технической и патентной литературой.

Согласно учебному плану на изучение учебной дисциплины отведено:

- для очной формы получения высшего образования всего 251 ч., из них аудиторных - 102 часов.

- для заочной формы получения высшего образования всего 251 ч., из них аудиторных - 20 часов.

- для интегрированной со средним специальным образованием формы получения высшего образования всего 251 ч., из них аудиторных - 26 часов.

Распределение аудиторных часов по курсам, семестрам и видам занятий приведено ниже.

Таблица 1.

Очная форма получения высшего образования					
Курс	Семестр	Лекции, ч.	Лабораторные занятия, ч.	Практические занятия, ч.	Форма текущей аттестации
2	4	68	16	18	экзамен

Таблица 2.

Заочная форма получения высшего образования					
Курс	Семестр	Лекции, ч.	Лабораторные занятия, ч.	Практические занятия, ч.	Форма текущей аттестации
3	5	12	4	4	экзамен



Таблица 3.

Интегрированная форма получения высшего образования					
Курс	Семестр	Лекции, ч.	Лабораторные занятия, ч.	Практические занятия, ч.	Форма текущей аттестации
2	3	18	4	4	экзамен

## СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

### Раздел I. Состояние и тенденции развития упаковочной отрасли Республики Беларусь

#### Тема 1.1 Основные правила техники безопасности при выполнении лабораторных и научно-исследовательских работ

#### Тема 1.2 Исторические этапы развития индустрии упаковки

Основные направления современного развития упаковочных материалов. Основные понятия, термины и определения.

#### Тема 1.3. Классификация и общая характеристика упаковочных материалов

Аналитическая структура упаковки (потребительская и транспортная упаковка). Унификация тары и упаковки. Классификация по материалу, составу, конструкции, плотности, по технологии производства.

#### Тема 1.4 Упаковка и ее функции

Основные функции упаковки: защитная, дозирующая, транспортная, хранения, маркетинговая, информационная, рекламная, экологическая.

#### Тема 1.5 Требования к упаковочным материалам

Общие требования. Упаковка для пищевой продукции. Основы выбора упаковки для пищевых продуктов. Упаковка для косметической и фармацевтической продукции. Упаковка для продукции машиностроения и химических веществ. Идентификация полимерных материалов.

### Раздел II Основные полимерные материалы для производства тары и упаковки

#### Тема 2.1 Полимерные материалы для производства тары и упаковки

Классификация и общая характеристика. Классификация по химической структуре. Классификация по методам синтеза. Классификация по физической структуре. Полиэтилен (ПЭ). ПЭНП, ПЭВП, ЛПЭНП. Полипропилен (ПП). Полистирол (ПС). Поливинилхлорид (ПВХ). Полиэтилентерефталат (ПЭТФ). Полиамид (ПА). Полиметилметакрилат. Поликарбонат. Целлофан и целлюлозные пластмассы.

#### Тема 2.2 Химическое строение, структура и физические состояния полимеров

Общие понятия о полимерах и их номенклатура. Методы получения синтетических полимеров. Молекулярные характеристики полимеров. Физическая структура и состояния полимеров. Пластификация полимеров.

### **Тема 2.3 Получение полимеров**

Полимеризация: радикальная, ионная и катионная. Ступенчатая полимеризация. Сополимеризация. Технические способы проведения сополимеризации. Поликонденсация. Влияние различных факторов на скорость поликонденсации и молекулярную массу. Технические способы проведения поликонденсации.

### **Тема 2.4 Перерабатываемость полимерных материалов**

Термопласты. Марочный ассортимент термопластичных материалов. Реактопласты. Марочный ассортимент термореактивных материалов. Классификация методов переработки пластмасс.

### **Тема 2.5 Модификация полимерных материалов**

Общие понятия и методы модификации полимеров. Модификация полимеров низкомолекулярными веществами (на примере производных целлюлозы). Комбинированная химическая модификация полимеров.

### **Тема 2.6 Механические свойства полимерных материалов**

Стандартные показатели механических свойств. Механические свойства при растяжении. Прочность на разрыв. Ударная вязкость. Вязкоупругость и релаксация. Прочность и долговечность. Прочность и деформируемость в статических условиях (растяжение, сжатие, изгиб, кручение и срез). Прочность в динамических условиях (циклические напряжения и ударная прочность). Методы испытаний.

### **Тема 2.7 Технологические свойства полимерных материалов**

Теплофизические свойства (теплопроводность, теплоемкость, тепловое расширение, теплостойкость). Реологические свойства полимеров. Плавление и текучесть полимеров. Химическая стойкость. Горючесть пластмасс.

### **Тема 2.8 Барьерные свойства полимерных материалов**

Коэффициент диффузии. Коэффициент растворимости. Коэффициент проницаемости.

### **Тема 2.9 Влияние условий эксплуатации на прочность полимерных материалов.**

Влияние температуры окружающей среды, влажности и агрессивной среды на свойства полимерных материалов.

### **Тема 2.10 Термомеханические и теплофизические свойства полимерных материалов**

Деформационное поведение полимерного образца, нагруженного постоянным по величине напряжением. Термомеханические кривые и их построение. Дилатометрические свойства полимеров. Коэффициент теплового расширения полимеров. Теплофизические коэффициенты: коэффициент теплопроводности, удельная теплоемкость, тепловое сопротивление. Температура плавления и температура стеклования. Другие тепловые фазовые переходы. Стабильность размеров.

### **Тема 2.11 Компоненты, используемые при производстве пластмасс**

Наполнители. Пластификаторы. Смазки и реологические добавки. Пигменты и красители. Стабилизаторы. Ингибиторы. Отвердители. Антистатика. Антисептики. Антискользящие добавки. УФ-стабилизаторы. Армирующие добавки.

### **Тема 2.12 Полимерные пленочные материалы**

Основные виды полимерных пленок. Основные способы производства полимерных пленок.

## **Тема 2.13 Многослойные полимерные материалы и особенности технологий их производства**

Ламинирование упаковочных материалов. Металлизированные полимерные материалы. Многослойные металлизированные упаковочные материалы.

## **Тема 2.14 Адгезия, адгезивы (клеи) и термосклеивание (термосваривание)**

Адгезия. Свойства адгезионных и когезионных связей. Прочность адгезионной связи. Типы адгезивов: реакционно – способные, термоплавкие безрастворные клеи, клеи-растворы, водные клеи-растворы. Термосклеивание. Методы сваривания. Сварные соединения полимерных материалов.

## **Раздел III. Экструзия полимерных пленок и листов**

### **Тема 3.1 Входной контроль полимерного сырья**

Объемные характеристики полимерного сырья. Гранулометрический состав. Насыпная плотность. Сыпучесть. Влажность и содержание летучих веществ. Плотность.

### **Тема 3.2 Оборудование экструзионной линии**

Основные характеристика одношагового экструдера. Загрузочный бункер. Цилиндр. Шнек и его типовые разновидности. Смесительные элементы шнека. Фильтры. Экструзионные головки.

### **Тема 3.3 Раздув и прием рукавной пленки**

Линия кристаллизации и ее влияние на свойства пленок. Формы рукавной заготовки. Параметры рукавной заготовки. Охлаждение пленки. Приемное устройство.

### **Тема 3.4 Оптимизация процесса экструзии**

Выбор температурных и технологических режимов. Регулировка толщины пленок. Регулировка ширины пленок. Улучшение свойств пленок. Улучшение механических и оптических свойств пленок.

### **Тема 3.5 Производство плоских пленок и листов**

Технологический процесс экструзии плоских пленок методом плоскощелевой экструзии. Технологические стадии производства плоских пленок. Плавление гранул и гомогенизация расплава. Формование полотна. Охлаждение пленки. Ориентация пленок, полученных методом плоскощелевой экструзии. Виды брака плоских пленок и листов.

### **Тема 3.6 Термоусадочные пленки**

Сырье для производства термоусадочных пленок. Типы и марки термо-усадочных пленок. Особенности технологического процесса производства термоусадочных пленок. Свойства и характеристики термоусадочных пленок, факторы, их определяющие.

### **Тема 3.7 Стретч-пленки**

Классификация стретч-пленок. Сырье для их производства. Основные свойства стретч-пленок. Особенности процессов производства стретч-пленок. Сравнительная характеристика термоусадочных и стретч-пленок.

### **Тема 3.8 Контроль качества готовой продукции**

Методы испытаний. Оценка прочностных свойств: испытание на прочность при растяжении, динамические испытания, метод падающего груза. Оценка оптических свойств: оценка блеска, мутности, измерение прозрачности, показателя преломления. Оценка физических свойств: определение плотности, метод определения сопротивлению

разрыву, оценка жесткости, определение слипания. Оценка стойкости к воздействию атмосферных условий.

### **Тема 3.9 Дефекты пленки и способы их устранения**

## **Раздел IV. Бумага и картон - сырье, производство, свойства.**

### **Тема 4.1 Бумага и картон для упаковки**

Исторические этапы развития. Термины и определения. Классификация упаковки из картона.

### **Тема 4.2 Выбор сырья и производство бумаги и картона**

Источники волокна. Изготовление волокон из древесины. Отбелка целлюлозы. Вторичное волокно. Другие виды сырья. Подготовка бумажной массы. Работа бумаго- и картоноделательной машины. Отделка бумаги и картона.

### **Тема 4.3 Технические требования к упаковочным бумаге и картону**

Требования к внешнему виду и эксплуатационным свойствам. Внешний вид. Цвет. Гладкость поверхности. Структура поверхности. Лоск (глянец). Непрозрачность. Пригодность к печати и дополнительной обработке. Прочность поверхности. Впитываемость печатной краски. Сушка. Значение рН поверхности. Поверхностное натяжение. Сопротивление истиранию. Чистота поверхности. Функциональные свойства бумаги и картона: масса, толщина, влажность, сопротивлению разрыву, удлинение при растяжении, сопротивление раздиранию, сопротивление продавливанию, жесткость, сопротивление сжатию, стойкость к перегибу, прочность на расслаивание и межволоконные силы связи, воздухопроницаемость, впитываемость влаги при одностороннем смачивании, нейтральный вкус и аромат.

### **Тема 4.4 Гибкая упаковка на основе бумаги и картона**

Производство гибкой упаковки на основе бумаги. Бумажные этикетки с нанесением клея, самоклеящиеся этикетки, термоусадочные этикетки. Бумажные пакеты и их виды. Многослойные бумажные мешки. Упаковка из плоского картона. Характеристика коробочного картона. Многослойный склеенный картон. Комбинированные материалы на основе картона. Профильно-ориентированный (гофрированный) картон: виды, структура и производство. Физико-механические свойства гофрокартона. Классификация тары и упаковки из гофрокартона. Основное технологическое оборудование для производства картона и гофрокартона. Бумажное литье (упаковка из формованной бумажной массы). Перспективы развития инновационной упаковка из картона.

## **Раздел V. Использование металла, стекла и керамики в производстве упаковки.**

### **Тема 5.1 Металлическая упаковка**

Историческое введение. Производство металлических упаковок. Использование металлической тары и способы ее защиты. Упаковочная тара из алюминия, хромированной и белой жести. Требования к свойствам покрытий для консервной тары. Способы модификации композиций для консервной тары.

### **Тема 5.2 Стекло и керамика**

История развития стекла и керамики и их основные исторические этапы развития. Компоненты и сырье для производства стекла. Теоретические основы варки

стекла. Производство стеклянной тары. Основные характеристики применения. Технологический процесс производства керамической массы и формирование изделий.

## **Раздел VI. Инновационные упаковочные материалы**

**Тема 6.1 Биоразлагаемые полимеры – альтернатива рециклингу. Нанотехнологии в упаковке.**

История возникновения биополимеров. Структура биополимеров. Основные виды и области их применения. Промышленное производство биоразлагаемых материалов на основе крахмала и молочной кислоты. Инновационные технологии в области биополимеров. Использование нанотехнологий в упаковочной индустрии.

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ**  
**очная форма получения высшего образования**

Номер раздела, темы	Название раздела, темы	Количество аудиторных часов					Количество часов УСР	Форма контроля знаний
		Лекции	Практические занятия	Семинарские занятия	Лабораторные занятия	Иное		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	<b>Состояние и тенденции развития упаковочной отрасли Республики Беларусь</b>	2						реферат
1.1	<b>Основные правила техники безопасности при выполнении лабораторных и научно-исследовательских работ.</b>	2						опрос
1.2	<b>Исторические этапы развития индустрии упаковки.</b> Основные направления современного развития упаковочных материалов. Основные понятия, термины и определения.	2						
1.3	<b>Классификация и общая характеристика упаковочных материалов.</b> Аналитическая структура упаковки (потребительская и транспортная упаковка). Унификация тары и упаковки.	2	2		2			
1.4	<b>Упаковка и ее функции.</b> Основные функции упаковки	2						
1.5	<b>Требования к упаковочным материалам.</b> Общие требования. Основы выбора упаковки для пищевых		2					устный опрос

	продуктов. Идентификация полимерных материалов.							
2	Основные полимерные материалы для производства тары и упаковки.							
2.1	<b>Полимерные материалы для производства тары и упаковки.</b> Классификация и общая характеристика. Классификация по химической структуре. Классификация по методам синтеза. Классификация по физической структуре.	2	2					
2.2	<b>Химическое строение, структура и физические состояния полимеров.</b> Общие понятия о полимерах и их номенклатура. Методы получения синтетических полимеров. Молекулярные характеристики полимеров. Физическая структура и состояния полимеров. Пластификация полимеров.	2			2			устный опрос
2.3	<b>Получение полимеров.</b> Полимеризация: радикальная, ионная и катионная. Ступенчатая полимеризация. Сополимеризация. Технические способы проведения сополимеризации. Поликонденсация. Влияние различных факторов на скорость поликонденсации и молекулярную массу. Технические способы проведения поликонденсации. Идентификация полимерных материалов	2			2			подготовка презентации
2.4	<b>Перерабатываемость полимерных материалов.</b> Термопласты. Марочный ассортимент термопластичных материалов. Реактопласты. Марочный ассортимент термореактивных материалов. Классификация методов переработки пластмасс	2						
2.5	<b>Модификация полимерных материалов.</b> Общие понятия и методы модификации полимеров. Модификация полимеров низкомолекулярными веществами (на примере производных целлюлозы).	2			2			
2.6	<b>Механические свойства полимерных материалов.</b>	2	2		2			устный

	Стандартные показатели механических свойств. Механические свойства при растяжении. Прочность на разрыв. Ударная вязкость. Вязкоупругость и релаксация. Прочность и долговечность. Прочность и деформируемость в статических условиях и в динамических условиях Методы испытаний. Методика оценки разнотолщинности полимерных материалов							опрос
2.7	<b>Технологические свойства полимерных материалов.</b> Теплофизические свойства (теплопроводность, теплоемкость, тепловое расширение, теплостойкость). Реологические свойства полимеров. Плавление и текучесть полимеров. Химическая стойкость. Горючесть пластмасс.	2			2			устный опрос
2.8	<b>Барьерные свойства полимерных материалов.</b> Коэффициент диффузии. Коэффициент растворимости. Коэффициент проницаемости. Определение барьерных свойств ПМ	2						устный опрос
2.9	<b>Влияние условий эксплуатации на прочность полимерных материалов.</b> Влияние температуры окружающей среды, влажности и агрессивной среды на свойства полимерных материалов.	2						
2.10	<b>Термомеханические и теплофизические свойства полимерных материалов.</b> Деформационное поведение полимерного образца, нагруженного постоянным по величине напряжением. Термомеханические кривые и их построение. Температура плавления и температура стеклования. Стабильность размеров.	2	2					устный опрос
2.11	<b>Компоненты, используемые при производстве пластмасс.</b> Наполнители. Пластификаторы. Смазки и	2						



	реологические добавки. Пигменты и красители. Стабилизаторы. Ингибиторы. Отвердители. Антистатики. Антисептики. Антискользящие добавки. УФ-стабилизаторы.							
2.12	<b>Полимерные пленочные материалы.</b> Основные виды полимерных пленок. Основные способы производства полимерных пленок.	2						
2.13	<b>Многослойные полимерные материалы и особенности технологий их производства.</b> Ламинирование упаковочных материалов. Металлизированные полимерные материалы. Многослойные металлизированные упаковочные материалы.	2						устный опрос реферат
2.14	<b>Адгезия, адгезивы (клеи) и термосклеивание (термосваривание).</b> Адгезия. Свойства адгезионных и когезионных связей. Прочность адгезионной связи. Типы адгезивов: реакционно – способные, термоплавкие безрастворные клеи, клеи-растворы, водные клеи-растворы. Термосклеивание. Методы сваривания. Сварные соединения полимерных материалов.	2						
3	<b>Экструзия полимерных пленок и листов</b>				2			
3.1	<b>Входной контроль полимерного сырья</b> Объемные характеристики полимерного сырья. Гранулометрический состав. Насыпная плотность. Сыпучесть. Влажность и содержание летучих веществ. Плотность.	2						
3.2	<b>Оборудование экструзионной линии.</b> Основные характеристика одношагового экструдера. Экструзионные головки.	2	2					устный опрос
3.3	<b>Раздув и прием рукавной пленки.</b> Линия кристаллизации	2						

	и ее влияние на свойства пленок. Формы рукавной заготовки. Параметры рукавной заготовки. Охлаждение пленки. Приемное устройство.							
3.4	<b>Оптимизация процесса экструзии.</b> Выбор температурных и технологических режимов. Улучшение механических и оптических свойств пленок.							
3.5	<b>Производство плоских пленок и листов.</b> Технологический процесс экструзии плоских пленок методом плоскощелевой экструзии. Технологические стадии производства плоских пленок. Ориентация пленок, полученных методом плоскощелевой экструзии. Виды брака плоских пленок и листов.	2						устный опрос
3.6	<b>Термоусадочные пленки.</b> Сырье для производства термоусадочных пленок. Типы и марки термоусадочных пленок. Особенности технологического процесса производства термоусадочных пленок и их свойства.	2						подготовка презентации
3.7	<b>Стретч-пленки.</b> Классификация стретч-пленок. Сырье для их производства. Основные свойства стретч-пленок. Особенности процессов производства стретч-пленок. Сравнительная характеристика термоусадочных и стретч-пленок.	2						подготовка презентации
3.8	<b>Контроль качества готовой продукции.</b> Методы испытаний. Оценка прочностных свойств: испытание на прочность при растяжении, динамические испытания, метод падающего груза. Оценка оптических свойств. Оценка физических свойств.	2						
3.9	<b>Дефекты пленки и способы их устранения</b>	2			2			
4	<b>Бумага и картон - сырье, производство, свойства.</b>							

4.1	<b>Бумага и картон для упаковки.</b> Исторические этапы развития. Термины и определения. Классификация упаковки из картона.	2						подготовка презентации
4.2	<b>Выбор сырья и производство бумаги и картона.</b> Работа бумаго- и картоноделательной машины. Отделка бумаги и картона.	2						
4.3	<b>Технические требования к упаковочным бумаге и картону.</b> Методы определения толщины, плотности и удельного объема бумаги и картона. Определение водо-, паро- и газопроницаемости	2	2			2		устный опрос
4.4	<b>Гибкая упаковка на основе бумаги и картона.</b> Производство гибкой упаковки на основе бумаги. Бумажные этикетки с нанесением клея, самоклеящиеся этикетки, термоусадочные этикетки. Многослойный склеенный картон. Комбинированные материалы на основе картона. Профильно-ориентированный (гофрированный) картон: виды, структура и производство. Физико-механические свойства гофрокартона. Основное технологическое оборудование для производства картона и гофрокартона. Расчет баланса воды и волокна при производстве бумаги и картона. Расчет бумагоделательной машины. Определение производительности бумагоделательной машины.	2						реферат, подготовка презентации
5.	<b>Использование металла, стекла и керамики в производстве упаковки.</b>							подготовка презентации
5.1	<b>Металлическая упаковка.</b> Использование металлической тары и способы ее защиты. Упаковочная тара из алюминия, хромированной и белой жести. Требования к свойствам	2	2					индивидуальное задание

	покрытий для консервной тары. Способы модификации композиций для консервной тары.							
5.2	<b>Стекло и керамика.</b> История развития стекла и керамики и их основные исторические этапы развития. Компоненты и сырье для производства стекла. Теоретические основы варки стекла. Производство стеклянной тары. Основные характеристики применения. Технологический процесс производства керамической массы и формирование изделий. <b>Инновационные упаковочные материалы</b>	2	2					
6	<b>Биоразлагаемые полимеры – альтернатива рециклингу. Нанотехнологии в упаковке.</b> История возникновения биополимеров. Структура биополимеров. Основные виды и области их применения. Промышленное производство биоразлагаемых материалов на основе крахмала и молочной кислоты. Инновационные технологии в области биополимеров. Использование нанотехнологий в упаковочной индустрии.	2						научная работа
	Итого за семестр	68	18	16				экзамен
	Всего аудиторных часов	102						

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ**  
**заочная форма получения высшего образования**

Номер раздела, темы	Название раздела, темы	Количество аудиторных часов					Количество часов УСР	Форма контроля знаний
		Лекции	Практические занятия	Семинарские занятия	Лабораторные занятия	Иное		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	<b>Состояние и тенденции развития упаковочной отрасли Республики Беларусь</b>							реферат
1.1	<b>Основные правила техники безопасности при выполнении лабораторных и научно-исследовательских работ.</b>							
1.2	<b>Исторические этапы развития индустрии упаковки.</b> Основные направления современного развития упаковочных материалов. Основные понятия, термины и определения.							Самостоятельная подготовка материала
1.3	<b>Классификация и общая характеристика упаковочных материалов.</b> Аналитическая структура упаковки (потребительская и транспортная упаковка). Унификация тары и упаковки.	2			2			
1.4	<b>Упаковка и ее функции.</b> Основные функции упаковки							написание реферата
1.5	<b>Требования к упаковочным материалам.</b> Общие							

	требования. Основы выбора упаковки для пищевых продуктов. Идентификация полимерных материалов.							
2	Основные полимерные материалы для производства тары и упаковки.							
2.1	<b>Полимерные материалы для производства тары и упаковки.</b> Классификация и общая характеристика. Классификация по химической структуре. Классификация по методам синтеза. Классификация по физической структуре.	2						написание реферата
2.2	<b>Химическое строение, структура и физические состояния полимеров.</b> Общие понятия о полимерах и их номенклатура. Методы получения синтетических полимеров. Молекулярные характеристики полимеров. Физическая структура и состояния полимеров. Пластификация полимеров.							самостоятельная подготовка материала
2.3	<b>Получение полимеров.</b> Полимеризация: радикальная, ионная и катионная. Ступенчатая полимеризация. Сополимеризация. Технические способы проведения сополимеризации. Поликонденсация. Влияние различных факторов на скорость поликонденсации и молекулярную массу. Технические способы проведения поликонденсации. Идентификация полимерных материалов							подготовка презентации
2.4	<b>Перерабатываемость полимерных материалов.</b> Термопласты. Марочный ассортимент термопластичных материалов. Реактопласты. Марочный ассортимент термореактивных материалов. Классификация методов переработки пластмасс							
2.5	<b>Модификация полимерных материалов.</b> Общие понятия и методы модификации полимеров. Модификация полимеров низкомолекулярными веществами (на примере производных целлюлозы).							

2.6	<b>Механические свойства полимерных материалов.</b> Стандартные показатели механических свойств. Механические свойства при растяжении. Прочность на разрыв. Ударная вязкость. Вязкоупругость и релаксация. Прочность и долговечность. Прочность и деформируемость в статических условиях и в динамических условиях Методы испытаний. Методика оценки разнотолщинности полимерных материалов							
2.7	<b>Технологические свойства полимерных материалов.</b> Теплофизические свойства (теплопроводность, теплоемкость, тепловое расширение, теплостойкость). Реологические свойства полимеров. Плавление и текучесть полимеров. Химическая стойкость. Горючесть пластмасс.	2						
2.8	<b>Барьерные свойства полимерных материалов.</b> Коэффициент диффузии. Коэффициент растворимости. Коэффициент проницаемости. Определение барьерных свойств ПМ	2			2			устный опрос
2.9	<b>Влияние условий эксплуатации на прочность полимерных материалов.</b> Влияние температуры окружающей среды, влажности и агрессивной среды на свойства полимерных материалов.							
2.10	<b>Термомеханические и теплофизические свойства полимерных материалов.</b> Деформационное поведение полимерного образца, нагруженного постоянным по величине напряжением. Термомеханические кривые и их построение. Температура плавления и температура стеклования. Стабильность размеров.							подготовка презентации
2.11	<b>Компоненты, используемые при производстве</b>							

	<b>пластмасс.</b> Наполнители. Пластификаторы. Смазки и реологические добавки. Пигменты и красители. Стабилизаторы. Ингибиторы. Отвердители. Антистатики. Антисептики. Антискользящие добавки. УФ-стабилизаторы.							
2.12	<b>Полимерные пленочные материалы.</b> Основные виды полимерных пленок. Основные способы производства полимерных пленок.		2					реферат
2.13	<b>Многослойные полимерные материалы и особенности технологий их производства.</b> Ламинирование упаковочных материалов. Металлизированные полимерные материалы. Многослойные металлизированные упаковочные материалы.							
2.14	<b>Адгезия, адгезивы (клеи) и термосклеивание (термосваривание).</b> Адгезия. Свойства адгезионных и когезионных связей. Прочность адгезионной связи. Типы адгезивов: реакционно – способные, термоплавкие безрастворные клеи, клеи-растворы, водные клеи-растворы. Термосклеивание. Методы сваривания. Сварные соединения полимерных материалов.							
3	<b>Экструзия полимерных пленок и листов</b>							
3.1	<b>Входной контроль полимерного сырья</b> Объемные характеристики полимерного сырья. Гранулометрический состав. Насыпная плотность. Сыпучесть. Влажность и содержание летучих веществ. Плотность.							
3.2	<b>Оборудование экструзионной линии.</b> Основные характеристика одношагового экструдера. Экструзионные головки.	2						подготовка презентации



3.3	<b>Раздув и прием рукавной пленки.</b> Линия кристаллизации и ее влияние на свойства пленок. Формы рукавной заготовки. Параметры рукавной заготовки. Охлаждение пленки. Приемное устройство.							
3.4	<b>Оптимизация процесса экструзии.</b> Выбор температурных и технологических режимов. Улучшение механических и оптических свойств пленок.							
3.5	<b>Производство плоских пленок и листов.</b> Технологический процесс экструзии плоских пленок методом плоскощелевой экструзии. Технологические стадии производства плоских пленок. Ориентация пленок, полученных методом плоскощелевой экструзии. Виды брака плоских пленок и листов.							устный опрос
3.6	<b>Термоусадочные пленки.</b> Сырье для производства термоусадочных пленок. Типы и марки термоусадочных пленок. Особенности технологического процесса производства термоусадочных пленок и их свойства.							подготовка презентации
3.7	<b>Стретч-пленки.</b> Классификация стретч-пленок. Сырье для их производства. Основные свойства стретч-пленок. Особенности процессов производства стретч-пленок. Сравнительная характеристика термоусадочных и стретч-пленок.							подготовка презентации
3.8	<b>Контроль качества готовой продукции.</b> Методы испытаний. Оценка прочностных свойств: испытание на прочность при растяжении, динамические испытания, метод падающего груза. Оценка оптических свойств. Оценка физических свойств.							
3.9	<b>Дефекты пленки и способы их устранения</b>							
4	<b>Бумага и картон - сырье, производство, свойства.</b>							

4.1	<b>Бумага и картон для упаковки.</b> Исторические этапы развития. Термины и определения. Классификация упаковки из картона.	2						
4.2	<b>Выбор сырья и производство бумаги и картона.</b> Работа бумаго- и картоноделательной машины. Отделка бумаги и картона.							
4.3	<b>Технические требования к упаковочным бумаге и картону.</b> Методы определения толщины, плотности и удельного объема бумаги и картона. Определение водо-, паро- и газопроницаемости							
4.4	<b>Гибкая упаковка на основе бумаги и картона.</b> Производство гибкой упаковки на основе бумаги. Бумажные этикетки с нанесением клея, самоклеящиеся этикетки, термоусадочные этикетки. Многослойный склеенный картон. Комбинированные материалы на основе картона. Профильно-ориентированный (гофрированный) картон: виды, структура и производство. Физико-механические свойства гофрокартона. Основное технологическое оборудование для производства картона и гофрокартона. Расчет баланса воды и волокна при производстве бумаги и картона. Расчет бумагоделательной машины. Определение производительности бумагоделательной машины.		2					подготовка презентации
5.	<b>Использование металла, стекла и керамики в производстве упаковки.</b>							
5.1	<b>Металлическая упаковка.</b> Использование металлической тары и способы ее защиты. Упаковочная тара из алюминия, хромированной и белой жести. Требования к свойствам							подготовка презентации

	покрытий для консервной тары. Способы модификации композиций для консервной тары.							
5.2	<b>Стекло и керамика.</b> История развития стекла и керамики и их основные исторические этапы развития. Компоненты и сырье для производства стекла. Теоретические основы варки стекла. Производство стеклянной тары. Основные характеристики применения. Технологический процесс производства керамической массы и формирование изделий.							
6	<b>Инновационные упаковочные материалы</b>							
	<b>Биоразлагаемые полимеры – альтернатива рециклингу. Нанотехнологии в упаковке.</b> История возникновения биополимеров. Структура биополимеров. Основные виды и области их применения. Промышленное производство биоразлагаемых материалов на основе крахмала и молочной кислоты. Инновационные технологии в области биополимеров. Использование нанотехнологий в упаковочной индустрии.							подготовка презентации
	Итого за семестр	12	4	4				экзамен
	Всего аудиторных часов	20						

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ**  
**интегрированная форма получения высшего образования**

Номер раздела, темы	Название раздела, темы	Количество аудиторных часов					Количество часов УСР	Форма контроля знаний
		Лекции	Практические занятия	Семинарские занятия	Лабораторные занятия	Иное		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	Состояние и тенденции развития упаковочной отрасли Республики Беларусь							реферат
1.1	Основные правила техники безопасности при выполнении лабораторных и научно-исследовательских работ.	1						
1.2	Исторические этапы развития индустрии упаковки.							
1.3	Классификация и общая характеристика упаковочных материалов.							
1.4	Упаковка и ее функции. Основные функции упаковки	1						
1.5	Требования к упаковочным материалам.							
2	Основные полимерные материалы для производства тары и упаковки.							
2.1	Полимерные материалы для производства тары и упаковки. Классификация и общая характеристика.		2					подготовка презентации
2.2	Химическое строение, структура и физические состояния полимеров. Пластификация полимеров.							
2.3	Получение полимеров. Полимеризация.				2			

2.4	Перерабатываемость полимерных материалов. Термопласты. Реактопласты. Марочный ассортимент термореактивных материалов.							
2.5	Модификация полимерных материалов.							
2.6	Механические свойства полимерных материалов. Методы испытаний. Методика оценки разнотолщинности полимерных материалов	2						
2.7	Технологические свойства полимерных материалов.	2						
2.8	Барьерные свойства полимерных материалов.							
2.9	Влияние условий эксплуатации на прочность полимерных материалов. Влияние температуры окружающей среды, влажности и агрессивной среды на свойства полимерных материалов.							
2.10	Термомеханические и теплофизические свойства полимерных материалов. Термомеханические кривые и их построение. Температура плавления и температура стеклования.	2						подготовка презентации
2.11	Компоненты, используемые при производстве пластмасс.							
2.12	Полимерные пленочные материалы. Основные виды полимерных пленок. Основные способы производства полимерных пленок.							
2.13	Многослойные полимерные материалы и особенности технологий их производства.	2						подготовка презентации
2.14	Адгезия, адгезивы (клеи) и термосклеивание (термосваривание). Методы сваривания. Сварные соединения полимерных материалов.							
3	Экструзия полимерных пленок и листов							

3.1	Входной контроль полимерного сырья Объемные характеристики полимерного сырья. Гранулометрический состав. Насыпная плотность. Сыпучесть. Влажность и содержание летучих веществ. Плотность.							
3.2	Оборудование экструзионной линии. Основные характеристика одношагового экструдера. Экструзионные головки.	2						подготовка презентации
3.3	Раздув и прием рукавной пленки. Линия кристаллизации и ее влияние на свойства пленок.							
3.4	Оптимизация процесса экструзии. Выбор температурных и технологических режимов.							
3.5	Производство плоских пленок и листов. Технологический процесс экструзии плоских пленок методом плоскощелевой экструзии. Технологические стадии производства плоских пленок. Ориентация пленок, полученных методом плоскощелевой экструзии. Виды брака плоских пленок и листов.							
3.6	Термоусадочные пленки.							подготовка презентации
3.7	Стретч-пленки.							
3.8	Контроль качества готовой продукции. Методы испытаний. Оценка прочностных свойств.							
3.9	Дефекты пленки и способы их устранения							
4	Бумага и картон - сырье, производство, свойства.							
4.1	Бумага и картон для упаковки. Исторические этапы развития. Термины и определения. Классификация упаковки из картона.	2						
4.2	Выбор сырья и производство бумаги и картона. Работа бумаго- и картоноделательной машины. Отделка бумаги и							

	картона.							
4.3	Технические требования к упаковочным бумаге и картону. Методы определения толщины, плотности и удельного объема бумаги и картона. Определение водо-, паро- и газопроницаемости				2			
4.4	Гибкая упаковка на основе бумаги и картона. Производство гибкой упаковки на основе бумаги. Комбинированные материалы на основе картона. Основное технологическое оборудование для производства картона и гофрокартона.		2					
5.	Использование металла, стекла и керамики в производстве упаковки.							
5.1	Металлическая упаковка. Использование металлической тары и способы ее защиты. Упаковочная тара из алюминия, хромированной и белой жести. Требования к свойствам покрытий для консервной тары. Способы модификации композиций для консервной тары.	2						подготовка презентации
5.2	Стекло и керамика. История развития стекла и керамики и их основные исторические этапы развития. Компоненты и сырье для производства стекла.	2						подготовка презентации
6	Биоразлагаемые полимеры – альтернатива рециклингу. Нанотехнологии в упаковке. Инновационные технологии в области биополимеров. Использование нанотехнологий в упаковочной индустрии.							
	Итого за семестр	18	4	4				экзамен
	Всего аудиторных часов			26				

## ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### Список литературы

#### Основная литература

1. Абдель-Бари Е.М., Заиков Г.Е. Полимерные пленки. Технологии производства, деструкция и стабилизация, применение и рециклинг. Спб.: Профессия, 2005. -352с.
2. Шипинский В.Г. Упаковка и средства пакетирования: Учебное пособие. – Мн.: УП «Технопринт», 2004. – 416 с.
3. Ефремов Н.Ф. «Тара и ее производство»: Учебное пособие. – 2-е издание., доп.- М.: МГУП, 2001. – 312с.
4. Локс Ф. Упаковка и экология: Учебное пособие / Пер. с англ. О.В.Наумовой под В.А.Наумова.-М.: Изд-во МГУП, 1999. -220с.
5. Упаковка и тара: проектирование, технологии, применение. Халдон Дж.- СПб. Профессия, 2004.-630с.
6. Упаковка на основе бумаги и картона/ Марк Дж. Кирван(ред).- Пер с англ. В Ашкинази; науч. ред. Э.Л. Аким, Л.Г. Махотина.-СПб.:Профессия.2008ю -488с., ил.табл.
7. Ефремов Н.Ф. Тара и ее производство. Ч.1. Производство тары из полимерных пленок и листов : учеб. Пособие / Н.Ф. Ефремов; Моск. Гос. Ун-т печати. – М.-:МГУП, 2009. -341с.
8. Производство изделий из полимерных материалов. Крыжановский В. К., Кербер М. Л., Бурлов.В. В.-СПб.:Профессия.-2004.-464с.
9. Технические свойства полимерных материалов: Учеб.-справ. пособие/ В.К.Крыжановский, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко- 2-е изд., испр. И доп. – СПб.:Профессия, 2005.-248 стр., ил.
10. Ревяко, М.М. Расчёт и конструирование пластассовых изделий и форм : учеб. Для студентов учреждений высшего образования по специальности «Химическая технология органических веществ, материалов, изделий»/М.М. Ревяко, О.М. Касперович, -Минск : БГТУ, 2012. -432с.

#### Дополнительная литература

- 1 Бортников В.Г. «Производство изделий из пластических масс». – Казань. Т.2. Технологии переработки пластических масс. –2002. –339с.
- 2.Гуль В.Е., Любешкина Е.Г., Аксенова Т.И. и др. «Упаковка продуктов питания».- М.: МГУПБ, 1996. –84с.
- 3.Шаповалов В.М. Многокомпонентные системы на основе вторичных материалов/ под общ. ред. Ю.М. Плискачевского. – Гомель, 2003. - 262 с.
- 4.Сокольников Ю. Упаковка. Все об упаковке. - М.:Изд. дом "Тигра", 2001.
- 5.Мюррей Р. Цель – Zero Waste. М.: ОМННО "Совет Гринпис", 2004. - 232 с
6. Бурлов В.В. , Паниматченко А.Д., Крыжановская Ю.В «Технические свойства полимерных материалов». Изд-во «Профессия», С-Петербург., 2004г.
7. Ефремов Н.Ф., Лемешко Т.В., Чуркин А.В. «Конструирование и дизайн тары и упаковки». Учебник для ВУЗов., МГУП, 2004. – 424с.
8. «Технология упаковочного производства: Учебник для ВУЗов/ Т.И. Аксенова, В.В. Ананьев, Н.М. Дворецкая, под редакцией Э.Г. Розанцева. -М., 2002. –84с.



9. Чалых Т.И. «Товароведение упаковочных материалов и тары для потребительских товаров: учеб. Для ВУЗов, - Москва: Академия, 2004. –363с.
10. Иванов Г.А. Общая технология изделий из бумаги и картона. Учеб. пособие для техникумов. — М.: Экология, 1993. — 160 с.
11. Смиренный И.Н. Лексикон упаковщика. Терминологический русско-английский словарь-справочник. — М.: «Колос», «Тара и упаковка», 1998. - 172с.
12. Литье пластмасс под давлением. Освальд Т., Турнг Л.-Ш., Грэмманн П. Дж., под ред. под ред. Э. Л. Калинчева .-СПб.:Профессия.-2006.- 750с.
13. Переработка пластмасс. Шварц О, Эбелинг Ф.-В., Фурт Б. –СПб.: Профессия.- 2005. - 320с.
14. Основы технологии переработки пластмасс: С. В. Власов, Л. Б. Кандырин, В. Н. Кулезнев и др.- М.: Химия, 2004. – 600 с.
15. Полимеры в производстве тароупаковочных материалов. Сухарева Л.А.- М.:ДеЛи,2005.-494с.

### **Средства диагностики результатов учебной деятельности**

Оценка уровня знаний студента производится по десятибалльной шкале в соответствии с критериями, утвержденными Министерством образования Республики Беларусь.

Для оценки достижений студента рекомендуется использовать следующий диагностический инструментарий:

- проведение текущих контрольных работ по отдельным темам;
- защита выполненных на лабораторных занятиях индивидуальных заданий;
- защита выполненных в рамках самостоятельной работы индивидуальных заданий;
- собеседование при проведении индивидуальных и групповых консультаций;
- выступление студента на конференции по подготовленному реферату;
- сдача экзамена.

### **Перечень тем лабораторных работ**

- 1.Идентификация полимерных упаковочных материалов по внешнему виду, по плотности. Термический метод идентификации полимерных пленок (тесты на горение полимерных материалов.
- 2.Определение жиростойкости полимерных материалов.
- 3.Определение ароматопроницаемости упаковочных материалов органолептическим методом.
- 4.Определение растворимости полимерных упаковочных материалов в органических растворителях.
5. Определение стойкости полимерных материалов к кипящей воде.
6. Определение паро- и газопроницаемости полимерных материалов.
7. Определение термической стойкости полимерных упаковочных материалов.

8. Определение плотности высокомолекулярных соединений.
9. Определение водопроницаемости упаковочных материалов.
10. Определение степени набухания полимерных материалов весовым методом.
11. Идентификация полимерных пленок методом на разрыв.
12. Определение показателей, характеризующих структуру бумаги.
13. Методы определения толщины, плотности и удельного объема бумаги и картона.
14. Метод определения промокаемости бумаги и картона.
15. Определение влажности бумаги и картона. Метод высушивания в сушильном шкафу.
16. Методы определения жиропроницаемости бумаги и картона.
17. Картон гофрированный. Метод определения сопротивлению расслаивания.

### **Примерный перечень тем практических занятий**

1. Выбор полимерного материала при разработке потребительской тары.
2. Функционально-стоимостной анализ при выборе упаковочного материала.
3. Технологические расчеты тары. Оптимизация габаритных размеров.
4. Стадии разработки упаковочных изделий. Пример составления технического задания на дизайн упаковки для минеральной воды.
5. Сопоставление двух вариантов упаковывания продукции в картонную тару.
6. Экономическая основа выбора типа упаковки.
7. Методика выбора оптимальной тары и упаковки для пищевых продуктов.
8. Технологические расчеты тары и упаковки. Оптимизация габаритных размеров.
9. Новая методика определения параметров бумажных клапанных мешков.
10. Методика оценки разнотолщинности полимерных материалов.
11. Потребительская упаковка из стекла.
12. Потребительская тара и упаковка из бумаги и картона.
13. Разработка технологической схемы производства бумаги и картона.
14. Расчет баланса воды и волокна при производстве бумаги и картона
15. Расчет расхода волокнистых полуфабрикатов
16. Расчет бумагоделательной машины. Определение производительности бумагоделательной машины.
17. Потребительская упаковка из алюминия и жести.
18. Потребительская тара и упаковка из дерева.
19. Сравнительный анализ использования для розлива напитков стеклянной бутылки и алюминиевой банки
20. Нормирование расхода сырья при производстве тароупаковочной продукции из полимерных материалов.
21. Изучение методики оптимизация размеров упаковки из бумаги и картона.

### **Тематика рефератов**

11. Инновационные полимерные материалы.
12. Тенденции развития современной упаковочной отрасли.

13. Комбинированные материалы на основе картона.
14. Профильно-ориентированный (гофрированный) картон. Преимущества гофрокартона и транспортной тары из него. Схема изготовления гофрированного картона.
15. Технологический процесс производства тары из картона. Оборудование для изготовления тары из картона.
16. Асептическое упаковывание в материалы на основе картона.
17. Многослойные металлизированные упаковочные материалы.
18. Покрытия гибкой упаковки на основе бумаги и картона на основе: органорастворимых полимеров, дисперсий полимеров, на основе воска и полиэтилена.
19. Металлизация гибкой упаковки на основе бумаги.
20. Использование био- и нанотехнологий в упаковочной отрасли.

### **Перечень контрольных вопросов и заданий для самостоятельной работы студентов**

1. Природа полимеров и механизм структурообразования в процессах переработки.
2. Теоретические и экспериментальные характеристики прочности полимеров.
3. Физико-химические основы переработки полимеров.
4. Реологические свойства расплавов.
5. Экструзия как основной способ получения плоских и рукавных плёнок.
6. Способы модификации композиций для получения полимерных упаковочных материалов.
7. Металлизированные упаковочные материалы.
8. Многослойные и комбинированные упаковочные материалы.
9. Современные виды упаковки на основе бумаги, картона и гофрокартона.
10. Экологические аспекты при проектировании упаковки.

### **Методические рекомендации по организации и выполнению самостоятельной работы студентов**

При изучении дисциплины рекомендуется использовать следующие формы самостоятельной работы:

- решение индивидуальных задач в аудитории во время проведения лабораторных занятий под контролем преподавателя в соответствии с расписанием;
- подготовка рефератов по индивидуальным темам, в том числе с использованием патентных материалов.

## ПРОТОКОЛ СОГЛАСОВАНИЯ УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЫ УВО

Содержание учебной программы должно быть согласовано с кафедрами, обеспечивающими преподавание учебных дисциплин, для усвоения которых необходимо изучение данной дисциплины.

Название учебной дисциплины с которой требуется согласование	Название кафедры	Предложения об изменениях в содержании учебной программы учреждения высшего образования по учебной дисциплине	Решение, принятое кафедрой, разработавшей учебную программу (с указанием даты и номера протокола) <sup>1</sup>
1.			
2.			
3.			

## ДОПОЛНЕНИЯ И ИЗМЕНЕНИЯ К УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЕ УВО

\_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ учебный год

№	Дополнения и изменения	Основание

Учебная программа пересмотрена и одобрена на заседании кафедры \_\_\_\_\_ (протокол № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_ 201\_\_ г.)

Заведующий кафедрой \_\_\_\_\_  
(подпись) (И.О. Фамилия)

УТВЕРЖДАЮ

Декан факультета

\_\_\_\_\_  
(ученая степень, ученое звание) (подпись) (И.О.Фамилия)

<sup>1</sup> При наличии предложений об изменениях в содержании учебной программы учреждения высшего образования по учебной дисциплине.

## ОФОРМЛЕНИЕ ЗАПИСИ О ПЕРЕУТВЕРЖДЕНИИ УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЫ БЕЗ ИЗМЕНЕНИЙ

Учебная программа рассмотрена и одобрена без изменений на \_\_\_\_ / \_\_\_\_  
учебный \_\_\_\_\_ год \_\_\_\_\_ кафедрой \_\_\_\_\_  
(протокол № \_\_\_\_ от \_\_\_\_\_ 201\_\_ г.)

Заведующий кафедрой \_\_\_\_\_  
(ученая степень, ученое звание) (подпись)(И.О. Фамилия)

## 4.2 Список рекомендуемой литературы

### Основная литература

1. Земсков, Ю.П. Конструкционные упаковочные материалы, учебное пособие / Земсков Ю.П., Квашнин Б.П., Дворянинова О.П. – Лань. Серия Учебники для вузов. Специальная литература. – 2017 – 248 с.
2. Кузьмич, В.В. Технологии упаковочного производства: учебное пособие для студентов учреждений высшего образования по специальности "Упаковочное производство" / В.В. Кузьмич. – Минск: Вышэйшая школа, 2012. – 382 с.
3. Савицкая, Т.А. Биоразлагаемые композиты на основе природных полисахаридов / Т. А. Савицкая; Белорусский государственный университет. – Минск: Издательский центр БГУ, 2018. – 206.
4. Раувендааль, Крис. Экструзия полимеров: перевод с англ. яз. 4-го издания / Крис Раувендааль; при участии П. Дж. Грэмманн, Б.А. Дэвис, Т.А. Освальд; ред. перевода А.Я. Малкин. – Санкт-Петербург: Профессия, 2008. – 762 с.
5. Пятов, В.В. Экструзия пластично-вязкой среды: монография / В. В. Пятов, А. Н. Голубев; Министерство образования Республики Беларусь, Учреждение образования "Витебский государственный технологический университет". – Витебск: ВГТУ, 2018. – 211 с.
6. Упаковка пищевых продуктов: [транспортная упаковка, металлические банки, стеклотара, полимерные упаковочные материалы, бумага и картон, активная упаковка, МГС- и РГС-упаковка]: пер. с англ. / под ред. Ричард Коулз, Дерек МакДауэлл, Марк Дж. Кирван; пер. Л.Г. Махотина. – Санкт-Петербург: Профессия, 2008. – 408 с.
7. Губарев, А.А. Материалы упаковочного производства: лабораторный практикум : учебно-методическое пособие для студентов вузов по специальности 1-47 02 01 "Технология полиграфических производств" / А.А. Губарев, М.А. Зильберглейт, А.Ф. Мануленко; кол. авт. Белорусский государственный технологический университет. – Минск: БГТУ, 2015. – 159 с.
8. Ефремов, Н.Ф. Тара и ее производство: [учебное пособие для вузов по специальности 072500 "Технология и дизайн упаковочного производства"] / Н.Ф. Ефремов; кол. авт. Московский государственный университет печати имени Ивана Федорова. – 2-е изд., доп. – Москва: Московский государственный университет печати, 2001. – 311 с.
9. Марченко, И.В. Технология тары и упаковки: [учебно-методическое пособие для учреждений высшего образования по специальности 1-47 02 01 "Технология полиграфических производств"] / И.В. Марченко, О.П. Старченко; кол. авт. Белорусский государственный технологический университет. – Минск: БГТУ, 2014. – 109 с.
10. Упаковка на основе бумаги и картона: [сырье, гибкая упаковка, картонные коробки, гофрокартон, этикетки, отходы]: пер. с англ. / ред. Марк Дж. Кирван; пер. В.Е. Ашкинази; под науч. ред. Э.Л. Аким, Л.Г. Махотина. – Санкт-Петербург: Профессия, 2008. – 487 с.
11. Ханлон, Дж.Ф. Упаковка и тара: проектирование, технологии, применение: пер. с англ. / Дж.Ф. Ханлон, Р.Дж. Келси, Х.Е. Форсинио. – СПб.: Профессия, 2004. – 629 с.

12. Слепнева, Л. М. Физикохимия полимеров [Электронный ресурс] : учебно-методический комплекс для студентов специальности: 1-36 20 02 "Упаковочное производство" направление: 1-36 20 02-01 "Упаковочное производство (проектирование и дизайн упаковки)" / Л. М. Слепнева. – Минск : БНТУ, 2014.

13. Технология целлюлозы, бумаги и картона: учебно-методическое пособие для вузов по специальности 1-48 01 05 "Химическая технология переработки древесины" специализации 1-48 01 05 04 "Технология целлюлозно-бумажных производств" / Н.В. Черная, Н.В. Жолнерович, А.А. Пенкин, П.А. Чубис; кол. авт. Белорусский государственный технологический университет. – Минск: БГТУ, 2012. – 225 с.

14. Блэйкбороу, Боб Производство упаковки из ПЭТ: [листы, пленки, выдувная тара]: пер. с англ. / Боб Блэйкбороу, Гордон Бокнер, Д. Брукс, Дж. Джайлз, Кеннет Джонс; ред. Д. Брукс, Дж. Джайлз; ред. перевода О.Ю. Сабсай. – Санкт-Петербург: Профессия, 2006. – 367 с.

### **Дополнительная литература**

1. Медяник Н.Л. Производство и утилизация металлической тары: Учеб. Пособие / Н.Л. Медяник., И.А. Варламова, Н.Л. Калугина, Л.Г. Коляда Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ», 2009. – 191 с.

2. Сутягин В. М. Основные свойства полимеров: учебное пособие / В. М. Сутягин, О. С. Кукурина., В. Г. Бондалетов; Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 96 с.

3. Лебедева, Т. М. Экструзия полимерных пленок и листов / Т. М. Лебедева; Профессия Библиотечка переработчика пластмасс,. 2009 – 216 с.

4. Варепо Л. Г. Производство упаковки из бумаги, картона и гофрокартона: Учеб. пособие. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2002. – 206 с.

5. Медяник Н.Л. Производство стеклянной тары: Учебное пособие. Медяник Н.Л., Чупрова Л.В., Куликова Т.М., Одуд З.З.; Магнитогорск: МГТУ», 2005 – 155 с.

6. Заиков Г.Е. Полимерные пленки/ Заиков Г.Е. – СПб: Профессия, 2005. - 352 с.

7. Луценко Л.М. Современные упаковочные материалы: монография / Л. М. Луценко, Е. В. Соболева; М-во образования и науки Рос. Федерации, ФГБОУ ВПО "Рос. гос. торгово-экон. ун-т", Науч.-исслед. и образоват. ин-т инновац. технологий длител. хранения товаров: Москва: НИОИ ИТДХТ РГТЭУ, 2013. – 98 с.

8. Будникова О.А. История упаковки: учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности 261201.65 - Технология и дизайн упаковочного производства / О. А. Будникова; М-во образования и науки Рос. Федерации, Федер. агентство по образованию, Моск. гос. ун-т печати: Москва: МГУП, 2009.

9. Сухарева Л.А. Справочное пособие по композиционным материалам для упаковки и тары / Л.А. Сухарева: Санкт-Петербург: Гиорд, 2007. – 275 с.

10. Сухарева Л.А. Полимеры в производстве тароупаковочных материалов : учебное пособие для студентов вузов: Москва: ДеЛи принт, 2005. – 494 с.