

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Х.М. БЕРБЕКОВА»

На правах рукописи

Иванникова Александра Владимировна

**МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ МНОГОСЛОЙНЫХ ТЕРМОУСАДОЧНЫХ
ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК
С ПОМОЩЬЮ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО КОНЦЕНТРАТА
НА ОСНОВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

Специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Данилова-Волковская Галина Михайловна

Нальчик – 2020 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	13
1.1 Текущие тенденции Российского рынка гибкой упаковки.....	13
1.2 Традиционная технологическая схема производства многослойных термоусадочных пленок.....	15
1.3 Тенденции применения полимерных материалов в производстве многослойных термоусадочных пленок.....	20
1.3.1 Полиэтилен высокого давления.....	20
1.3.2 Линейный полиэтилен высокого давления.....	21
1.3.3 Бимодальный полиэтилен.....	22
1.3.4 Полиэтилен низкого давления.....	24
1.3.5 Сополимер этилена с винилацетатом.....	24
1.4 Классические способы регулирования свойств многослойных термоусадочных пленок.....	25
1.5 Эффективные направления модификации свойств пленок, в том числе многослойных термоусадочных на основе полиэтилена.....	27
1.5.1 Методики поверхностной модификации полимеров и гибкой полимерной упаковки на их основе.....	30
1.5.2 Инновационные методы модификации поверхности пленок минералонаполненными системами.....	30
1.6 Заключение к обзору литературы	31
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	32
2.1 Выбор объектов исследования.....	32
2.1.1 Полиэтилен высокого давления низкой плотности.....	32
2.1.2 Сополимер этилена с бутеном, гексеном и пропиленом.....	33
2.1.3 Диатомитовая порода.....	35
2.1.4 Суперконцентраты на основе карбоната кальция.....	39
2.2 Методы исследования основных характеристик сырьевых материа-	

лов и готовой продукции.....	42
2.2.1 Метод лазерной дифракции.....	43
2.2.2 Рентгенофлуоресцентный метод анализа.....	44
2.2.3 Дериватографический метод исследования.....	44
2.2.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	45
2.2.5 Растровая электронная микроскопия.....	45
2.2.6 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия.....	46
2.2.7 Исследование физико-механических свойств ФКУН и модифицированной многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой тонкой пленки.....	46
2.3 Заключение к главе 2.....	48
Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	50
3.1 Исследование минералогического состава и эксплуатационных характеристик диатомита.....	51
3.2 Исследование механических, реологических, теплофизических характеристик, разработанных функциональных концентратов.....	56
3.2.1 Оптимизация технологии производства ФКУН.....	56
3.2.2 Изготовление экспериментальных образцов на основе ФКУН-1, ФКУН-2 с целью исследования реологических и деформационно-прочностных свойств.....	59
3.2.3 Исследование физико-механических и реологических характеристик ФКУН.....	60
3.2.4 Исследование теплофизических параметров ФКУН.....	70
3.3 Исследование влияния концентратов природных наполнителей на поверхностные слои многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, используемых в высокоскоростных автоматизированных процессах упаковывания.....	74
3.3.1 Выявление технологических особенностей процессов упаковывания многослойными двухосно-ориентированными термоусадочными	

полиэтиленовыми пленками (толщиной 50 мкм) в высокоскоростных автоматизированных упаковочных линиях.....	74
3.3.2 Исследование особенностей структуры поверхностных слоев многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, модифицированной СК на основе CaCO ₃	78
3.3.3 Исследование особенностей структуры поверхностных слоев многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, модифицированной разработанными ФКУН на основе природного наполнителя.....	93
3.4. Заключение к главе 3.....	108
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	110
ЛИТЕРАТУРА.....	113
ПРИЛОЖЕНИЕ А (справочное).....	127
ПРИЛОЖЕНИЕ Б (обязательное).....	134

ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ПЭВД	Полиэтилен высокого давления
ПЭНД	Полиэтилен низкого давления
ЛПЭВД	Линейный полиэтилен высокого давления
мЛПЭВД	Металлоценовый линейный полиэтилен высокого давления
СЭВ	Сополимер этилена с винилацетатом
СЭБГП	Сополимер этилена с бутеном, гексеном и пропиленом
ФКУН-1	Функциональный концентрат ультрадисперсного наполнителя на основе ПЭВД
ФКУН-2	Функциональный концентрат ультрадисперсного наполнителя на основе СЭБГП
СК	Суперконцентрат
ММР	Молекулярно-массовое распределение
ПТР	Показатель текучести расплава
MD	Продольное направление
CD	Поперечное направление
$T_{пл}$	Температура плавления
$\Delta H_{пл}$	Удельная энтальпия плавления
$E_{изг}$	Модуль упругости при изгибе
$E_{раст}$	Модуль упругости при растяжении
σ_T	Предел текучести при растяжении
$\sigma_{растяж}$	Прочность при растяжении
$\sigma_{раздир}$	Прочность на раздир по Элмендорфу
$\sigma_{удар}$	Стойкость к удару
A_p	Ударная вязкость по Изоду
ε	Относительное удлинение при разрыве
M	Морозостойкость
G_{O_2}	Газопроницаемость

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В настоящее время приоритетная тенденция в технологии переработки пластмасс – создание полимерных композиционных материалов с использованием минералосодержащих модифицирующих наполнителей посредством введения функциональных компонентов в процессе производства конечных продуктов с учетом их физико-механических показателей. Предлагаемый метод базируется на результатах комплексных исследований влияния состава рецептуры полимерного сырья и технологических параметров производства на эксплуатационные характеристики многослойных термоусадочных пленок.

Многослойные термоусадочные полиэтиленовые пленки в последнее время являются наиболее применимыми и широко используемыми для упаковки широкого спектра продукции в современных эффективных высокоскоростных автоматизированных упаковочных линиях.

Исследование предусматривает разработку функционального концентрата наполнителя на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и сополимера этилена с бутеном, гексеном и пропиленом (СЭБГП), предназначенного для введения в полимерное сырье в технологическом процессе производства многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых тонких пленок.

Имеющиеся теоретические и экспериментальные исследования не позволяют получить развернутую картину зависимости влияния состава материала полимерного сырья от содержания функционального концентрата с наполнителем природного происхождения на свойства многослойных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной не более 50 мкм, и последующее применение пленок в высокоскоростных автоматизированных упаковочных линиях.

Объект исследования

Многослойные двухосно-ориентированные термоусадочные полиэтиленовые тонкие пленки, используемые в высокоскоростных автоматизированных упаковочных процессах.

Предмет исследования

Функциональный концентрат ультрадисперсного наполнителя (ФКУН) на основе природного кремнезёмсодержащего сырья – диатомита Инзенского месторождения.

Морфология структуры, физико-механические и теплофизические свойства разрабатываемого ФКУН с различными полимерными носителями.

Физико-механические и теплофизические свойства модифицированных и не модифицированных многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых тонких пленок.

Влияние процентного содержания ФКУН на работу высокоскоростных автоматизированных упаковочных линий.

Целью работы является разработка способа модификации свойств многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых тонких пленок, на основе различных полимерных систем посредством регулируемого влияния функционального концентрата ультрадисперсного наполнителя, вводимого в процессе переработки полимера и импортозамещения концентратов функциональных добавок.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Анализ существующей информации в научно-технической литературе, освещающей влияние ультрадисперсных наполнителей на процесс производства многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, их свойства, особенности применения в фасовочно-упаковочных автоматах, недостатки при эксплуатации;
2. Проведение исследований по оптимизации процесса производства, состава слоев и толщины, многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной

полиэтиленовой пленки, используемой на высокоскоростных автоматизированных упаковочных линиях;

3. Разработка ФКУН, который позволит получить функциональный концентрат отечественного производства, в том числе, с возможным импортозамещением мелонаполненных концентратов;

4. Разработка способа модификации поверхностных слоев, многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок;

5. Разработка рецептуры и технологии производства многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной 50 мкм, с введением функционального концентрата природного наполнителя в поверхностные слои;

6. Экономическое обоснование и внедрение ФКУН в промышленное производство с целью импортозамещения концентратов наполнителей;

7. Разработка технологии крупнотоннажной промышленной упаковки на высокоскоростных автоматизированных упаковочных линиях в многослойную двухосно-ориентированную термоусадочную полиэтиленовую пленку, толщиной 50 мкм.

Научная новизна. В диссертации впервые:

1. Проведена оптимизация процесса производства, состава слоев и толщины многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, используемой в высокоскоростных автоматизированных упаковочных линиях;

2. Определен наиболее эффективный наполнитель-модификатор для многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок. Разработана технология производства ФКУН с применением наполнителя природного происхождения, тонкопористой породы - диатомита Инзенского месторождения Ульяновской области;

3. Разработан ряд новых наполненных функциональных концентратов, на основе СЭБГП и ПЭВД, с улучшенными реологическими и эксплуатационными

ми свойствами для производства многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной 50 мкм;

4. Выявлены особенности влияния процентного содержания ультрадисперсного природного минерального наполнителя на физико-механические свойства, получаемых функциональных концентратов на основе ПЭВД и СЭБГП;

5. Исследовано влияние процентного содержания ФКУН на физико-механические свойства и эксплуатационные характеристики многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной 50 мкм;

6. Показано влияние процентного содержания ФКУН в многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленках на работу высокоскоростной автоматизированной упаковочной линии.

Практическая значимость:

1. Совместно с ПК "КВАНТ" исследованы свойства и оптимизирован способ производства функционального ультрадисперсного наполнителя – диатоми-та;

2. Разработаны новые ФКУН и реализована технология получения импорто-замещающего концентрата на основе природного наполнителя, эффективно-го для модификации эксплуатационных характеристик многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной 50 мкм на производственной площадке ООО «ТД Юг-Полимер»;

3. Разработана и внедрена технология формирования многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной 50 мкм, рассчитанная на высокоскоростное автоматизированное применение, на высокоскоростной автоматизированной упаковочной линии производственного объединения ООО «ТЭСТИ».

Методология и методы исследования. Для достижения цели исследования и решения поставленных задач применялся широкий набор современных методов исследования: сканирующая электронная микроскопия, диффе-

ренциальная сканирующая калориметрия, метод дериватографического анализа, рентгеноструктурный анализ, комплекс методов измерения физико-механических показателей.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования минералогического состава и эксплуатационных характеристик функционального ультрадисперсного наполнителя – диатоми-та;
- результаты исследования влияния процентного содержания ультрадисперсного природного минерального наполнителя на физико-механические свойства, получаемых функциональных концентратов на основе ПЭВД и СЭБГП;
- результаты исследования влияния многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной 50 мкм, на производственные высокоскоростные процессы пакетирования;
- результаты исследования зависимости физико-механических свойств, многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной 50 мкм, от процентного содержания СК на основе CaCO₃ и особенности их применения в производственных высокоскоростных процессах пакетирования;
- результаты исследования влияния процентного содержания ФКУН на физико-механические свойства и эксплуатационные характеристики многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной 50 мкм.

Степень достоверности полученных результатов обеспечивается использованными в работе современными методами исследования, тщательностью проведенного эксперимента, неоднократной воспроизводимостью полученных данных, обсуждением основных результатов работы на Российских и международных конференциях, с последующей публикацией в рецензируемых научных источниках.

Личный вклад автора. Автором лично проведен весь объем исследо-

ваний, разработан структурно-методологический план выполнения работы, интерпретированы результаты и выводы по данной работе. Соавторы, опубликованных по теме диссертации работ, принимали участие в обсуждении результатов.

Реализация результатов работы. Технология формирования многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной 50 мкм, рассчитанная на автоматизированное применение, в высокоскоростной автоматизированной упаковочной линии, с использованием разработанных ФКУН внедрена в промышленное производство, и подтверждена экономическими расчетами (приложение А) и техническими актами внедрения на предприятиях (приложение Б):

- ведущая производственная компания, занимающаяся добычей и переработкой диатомитового сырья ПК «КВАНТ»,
- предприятие с производственной мощностью выпуска термоусадочных пленок от 200 т/месяц – ООО «ТД Юг-Полимер»,
- лидирующая компания по производству, розливу и пакетированию минеральной воды, газированных напитков в СКФО – ООО «ТЭСТИ».

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на научно-технических конференциях всероссийского и международного уровней: VIII, X, XII, XIII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы» (г. Нальчик, 2012 г., 2014 г., 2016 г., 2017 г.); IX Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых «Наука и устойчивое развитие» (г. Нальчик, 2013 г.); XVI Международная научно-практическая конференция «Современные концепции научных исследований» (г. Москва, 2015 г.); Международная конференция «Инновации в современной науке» (г. Киев, 2015 г.); Всероссийская научно-практическая конференция «Университетская наука – региону» (г. Пятигорск, 2017 г.).

Публикации. На основе материалов диссертации опубликовано 16 пе-

чатных работ, включая 7 статей в рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России. Имеется 1 патент РФ.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация изложена на 139 страницах, содержит 39 таблиц, 60 рисунков и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка литературы, содержащего 130 наименований и двух приложений.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность к.т.н. Слонову А.Л., к.х.н. Жанситову А.А., к.т.н. Виндижевой А.С., к.т.н. Ржевской Е.В. и всему коллективу Центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий КБГУ им. Х.М. Бербекова за всестороннюю поддержку при выполнении работы.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Текущие тенденции Российского рынка гибкой упаковки

В качестве термоусадочных пленок используют пленки как одноосно ориентированные, так и ориентированные в двухосном направлении, изменяющие линейные размеры при нагревании и при этом плотно обтягивающие упакованный товар. Основное требование к полиэтиленовой термоусадочной пленке – достижение оптимальных эксплуатационных характеристик, при которых минимизируются потери упакованного товара во время его транспортировки.

Южный федеральный округ развит в сфере рыночных отношений и транспортировки товара. Одним из главных направлений можно отнести производство минеральных вод, разлив которых производится в полимерную тару с последующей упаковкой в термоусадочную пленку.

Острая конкуренция заставляет производителей упаковки генерировать новые тенденции и внедрять современные технологические приемы [1] в области технологии производства термоусадочных полиэтиленовых пленок.

Современные производства предполагают изготовление многослойных термоусадочных пленок толщиной 60 – 80 мкм с использованием вторичного сырья (из отходов полиэтилена, в том числе стрейч-пленки) с концентрацией до 100 %.

Удовлетворение быстрорастущей потребности народного хозяйства в гибкой упаковке требует генерировать новые тенденции и внедрять современные технологические приемы в области технологии производства гибкой упаковки.

Проведенные маркетинговые исследования показали, что общий объем потребления концентратов наполнителей для производства гибкой упаковки в России равен 4,5 тыс. т/год.

В таблице 1 приведена динамика российского рынка гибкой упаковки.

Таблица 1 – Российский рынок гибкой упаковки

Показатель	Год				
	2015	2016	2017	2018	2019
Производство, [тыс. т]	245,5	293,2	333,0	418,3	507,3
Внутренний рынок, [тыс. т]	392,2	478,8	570,8	663,8	757,5
Доля экспорта в производстве, [%]	4,9	5,7	5,6	4,8	4,7

На рисунке 1 представлены изменения объемов производства полимерных пленочных продуктов по годам.

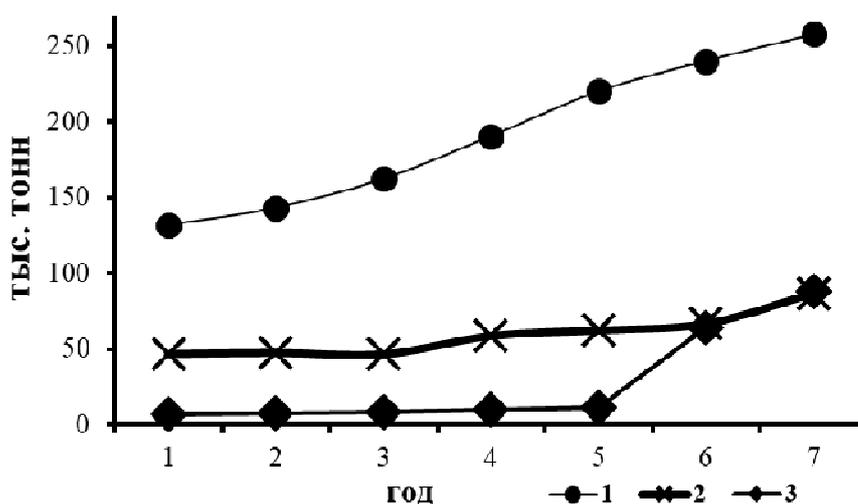


Рисунок 1 – Динамика производства пленок с 2013 по 2019: 1 - пленки на основе полиэтилена, 2 - пленки на основе полипропилена, 3 - пленки на основе поливинилхлорида

Основные производители гибкой упаковки в Российской Федерации:

ООО «Полимер», г. Десногорск, Смоленская область, ООО «Регент-Стретч», г. Москва, г. Москва, Компания Кристи, г. Москва, ТПФ «Квадраком», п. Томилино, Московская область, ООО «Нова Ролл», г. Пушкино, Московская область, ООО «ВариоПАК», г. Санкт-Петербург, ООО «Вест-Стретч», г. Санкт-Петербург, ГП «Пластбалт», г. Калининград, ООО «Стретч», г. Санкт-Петербург, ОАО «Пластик», г. Дзержинск, ООО «Завод полимерных пле-

нок», г. Нижний Новгород, ЗАО «Полипак», г. Железногорск, ЗАО «Селена», г. Королев, ООО «Холдер», г. Балашиха, ЗАО «Полипласт-К», г. Рыбинск, ООО «Европолимер», г. Ростов-на-Дону «Данафлекс», г. Казань, «Уралпластик-Н», г. Арамиль, «Мультифлекс», г. Домодедово, «Десногорский Полимерный завод», г. Десногорск.

Важным фактором развития рынка гибкой упаковки стало отсутствие возможности расширения и модернизации производственных мощностей по причине низкой доступности финансирования. При видимой негативной стороне этого фактора, влияние его не было однозначным. Максимальная загрузка производственных мощностей привела к превышению спроса над предложением. Рост цен позволил, в свою очередь, компенсировать повышение цен на сырье и сохранить рентабельность производства на приемлемом уровне.

Разрыв торговых и промышленных связей России с другими странами-поставщиками полимерного сырья, концентратов на полимерной основе и гибкой упаковки стало также очень важным фактором, положительно повлиявшим на развитие Российской полимерной промышленности. В розничной торговле увеличивается доля отечественных производителей, что ведет к дальнейшему росту спроса на упаковку. Девальвация рубля стала более выгодной для крупных производителей пищевой продукции с локализацией производств упаковки на территории России [2]. Текущая ситуация на рынке производства полимерной упаковки создает благоприятную основу для эффективной разработки концентрата наполнителя на основе отечественного природного ультрадисперсного сырья, позволяющего существенно улучшить свойства полимерной пленочной упаковки.

1.2 Традиционная технологическая схема производства многослойных термоусадочных пленок

В диссертационной работе рассмотрена технология изготовления трех-

слойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки методом соэкструзии. Метод (рисунок 2) основан на непрерывном выдавливании расплава полиэтилена [3] через кольцевую фильеру формирующей головки с последующей вытяжкой рукава в продольном и поперечном направлениях и его охлаждением.

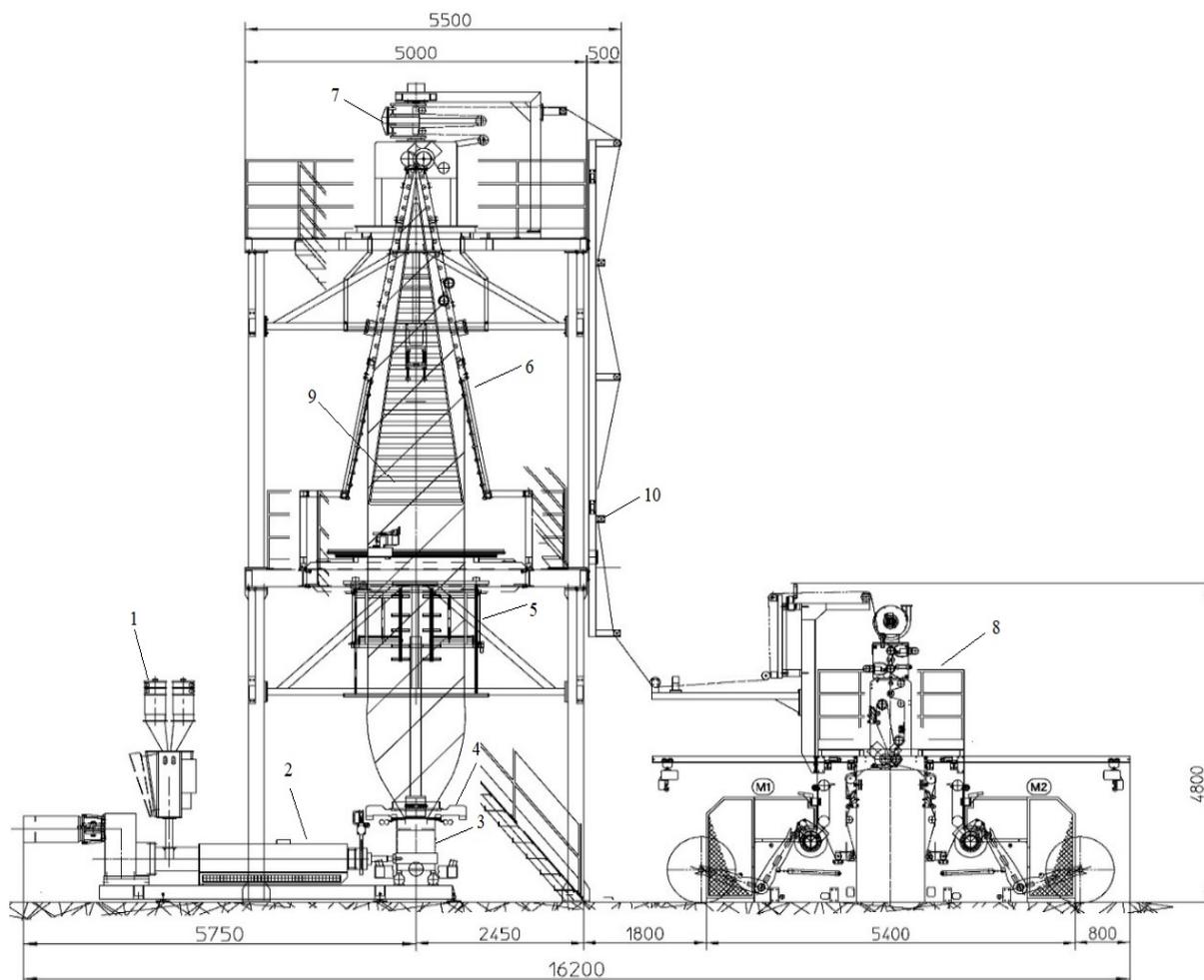


Рисунок 2 – Схема производства трехслойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки методом соэкструзии рукава «снизу-вверх»

Конструктивно технологический процесс осуществляется с отводом и вытяжкой рукава вверх. Процесс производства рукавной пленки методом соэкструзии состоит из следующих технологических операций: поступление,

подготовка и загрузка сырья, плавление гранул, формование рукава пленки, вытяжка и охлаждение рукава пленки, намотка и упаковка пленки.

Поступление, подготовка и загрузка сырья. Сырье и материалы, предназначенные для изготовления рукавной пленки перед поступлением в цех, проходят входной контроль качества на соответствие требованиям нормативной документации и паспорту качества поставщика. Сырье и материалы с центрального склада электропогрузчиками завозятся на склад временного хранения сырья цеха экструзии. Оттуда сырье напольным транспортом доставляется на участок экструзии.

В зависимости от назначения, на соэкструзионной установке изготавливается пленка по различным рецептурам. Рецепт пленки указывает на материалы каждого слоя в многослойной структуре соответственно, их сочетание и соотношение слоев по толщине. В многослойных структурах могут применяться, в различных комбинациях, такие материалы как: ПЭВД, ПЭНД, ЛПВД, СЭВ. Пленка, изготавливаемая из одной марки материала (все слои) называется монопленкой.

В соответствии с рецептурой в бункер каждого экструдера соэкструзионной установки загружается сырье (рис. 2 поз. 1). Загрузка может осуществляться как ручным, так и автоматизированным способами (с использованием дозирующих систем). Окрашенные пленки и пленки специального назначения, предполагают наличие специальных добавок (красящих, скользящих, антистатических и т. д.). в основном сырье.

Плавление гранул. Продвигаясь по винтовому каналу шнека материального цилиндра (рис. 2 поз. 2), материал разогревается за счет тепла нагревателей и тепла, выделяющегося вследствие вязкого трения, и превращается в гомогенный расплав. На соэкструзионной установке расплав, непрерывным потоком продавливается через концентрические кольцевые фильеры 3-х канальной (или 2-х канальной) соэкструзионной головки (рис. 2 поз. 3) в образующийся рукав единой многослойной пленки.

Температурный режим экструзии должен удовлетворять основному условию: материал не должен подвергаться длительному воздействию высокой температуры. Это условие выполняется, если материал нагревается постепенно по мере его продвижения вдоль цилиндра. Температуру по зонам обогрева цилиндра устанавливают с разницей в 5 - 20 °С. Для постоянства температурного режима существует система охлаждения цилиндра и шнека (воздушная и водяная).

Формование рукава пленки. После выхода из головки расплав подвергается одновременной вытяжке в продольном и поперечном направлениях и охлаждению.

Вытяжка в продольном направлении происходит за счет разности скоростей течения расплава и тянущего устройства и характеризуется степенью вытяжки:

$$E_s = W_s / W_e , \quad (1)$$

где W_s - скорость выхода расплава, W_e - скорость отвода рукава.

Ширина пленки зависит от степени раздува рукава сжатым воздухом.

Степень раздува E_p определяется отношением диаметра раздутого рукава к диаметру фильеры:

$$E_p = D_p / D_f , \quad (2)$$

где D_p – диаметр рукава, D_f – диаметр фильеры.

Регулируется степень раздува количеством воздуха подаваемого через канал дорна внутрь рукава. Подача воздуха осуществляется так, чтобы увеличение диаметра рукава происходило постепенно и равномерно. Толщина пленки доводится до номинального значения изменением скорости вращения шнека и скорости вытяжки пленки.

Продольная и поперечная вытяжки пленки влияют на механические свойства пленок. Растяжение полимера в высокоэластическом состоянии вызывает ориентацию его молекул, с последующим увеличением прочности в направлении вытяжки и уменьшения относительного удлинения. При изго-

товлении обычных пленок степень раздува варьируется $E_p = 1,5 - 2,5$, в производстве термоусадочных пленок $E_p = 3,0 - 5,0$.

Охлаждение пленки происходит за счет окружающего воздуха с помощью принудительного обдува потоком воздуха через охлаждающее кольцо (рис. 2 поз. 4). Воздух подводится к кольцу через несколько шлангов от вентилятора-воздуходувки, снабженного специальным шиберным устройством для регулирования количества подаваемого воздуха. Равномерному распределению воздуха по периметру рукава, способствует кольцо, имеющие лабиринтные каналы. Окончательное охлаждение пленки после кристаллизации осуществляется конденсацией в атмосфере воздуха.

Охлажденный рукав пленки проходит между направляющим устройством (рис. 2 поз. 5), складывается в виде двойного полотна с помощью пластин складывающего устройства (рис. 2 поз. 6), захватывается тянущими валками (рис. 2 поз. 7) и отводится к намоточному устройству (рис. 2 поз. 8). Изготовление рукава с фальцовкой предполагают применение фальцовочных клиньев (рис. 2 поз. 9), складывающие рукав перед тянущими валками с двумя внутренними складками. Пленка, предназначенная для последующего нанесения печати, проводится через устройство активации коронным разрядом (рис. 2 поз. 10), установленным после тянущего устройства. Поверхность, которая при дальнейшем подвергается сварке, не активируется.

Намотка и упаковка пленки. Пленка наматывается в виде рукава (полурукава) или после обрезки кромки в виде полотна. Намотка производится на шпули со стандартным внутренним диаметром 76 мм. Поперечная резка полотна (рукава, полурукава) пленки перед сменой рулона осуществляется по достижению заданной величины диаметра рулона или заданной длины пленки в рулоне вручную или в автоматическом режиме. Съем и транспортирование рулона пленки по цеху производится вручную с помощью вилочной тележки.

Каждый рулон пленки взвешивается на напольных весах и маркируется

транспортной этикеткой с указанием массы рулона, даты изготовления, фамилии изготовителя и другие данные согласно ГОСТ 25951-83. Рулонная пленка, предназначенная для реализации, упаковывается в соответствии с требованиями ГОСТ 10354-82, ГОСТ 25951-83 и другой нормативной документацией в отходы полиэтиленовой пленки с последующим закреплением на торцах рулона. Под слой пленки вкладывается ярлык с содержанием ГОСТ 10354-82, ГОСТ 25951-83, или другой нормативной документацией и манипуляционными знаками по ГОСТ 14192-96. Пленка может храниться в цеху или вывозиться на склад готовой продукции по согласованию с потребителем. Рулоны пленки, подлежащие использованию внутри завода, не упаковываются, а направляются на участок изготовления изделий или хранятся в производственном цеху.

При транспортировании, складировании и хранении полиэтиленовой пленки должна обеспечиваться сохранность от загрязнений и механических повреждений.

1.3 Тенденции применения полимерных материалов в производстве многослойных термоусадочных пленок

1.3.1 Полиэтилен высокого давления

Базовым сырьем для производства пленок, в том числе термоусадочных, является полиэтилен [4, 5]. Российский рынок представлен двумя марками полиэтилена для массового производства термоусадочных пленок: 15303-003 и 10204-003, особенностью которых является высокая вязкость, т.е. большая длина макромолекулы. Реологические свойства имеют существенное значение при переработке [6], чем больше длина макромолекулы, тем больше времени ей требуется для возвращения в естественное состояние «клубка», т.е. усадочные свойства пленок, изготовленных из таких марок сырья, будут наиболее выражены. Производство термоусадочных пленок предполагает, что основное сырье – марки ПЭВД с показателем текучести рас-

плава (ПТР) от 0,3 г/10 мин до 1 г/10 мин. Однако производители термоусадочных пленок используют марки 10803-020 с ПТР 2 г/10 мин и 15803-020 с ПТР 3 г/10 мин.

Основные эксплуатационные характеристики и объемные свойства пленок, в том числе термоусадочных, изготовленных на основе ПЭВД [7, 8] – сопротивление раздиру, ударная прочность, прочность при растяжении, удлинение при разрыве, морозостойкость, усадочные свойства, прозрачность, термосвариваемость. В таблице 2 приведены марки ПЭВД, применяемые при производстве термоусадочных пленок.

Таблица 2 – Основные характеристики марок ПЭВД

Показатель	Значение			
	10803-020	15803-020	15303-003	10204-003
ρ , [г/см ³]	0,918	0,919	0,921	0,923
ПТР, [г/10мин]	2,0	2,0	0,3	0,3
$\sigma_{\text{растяж}}$, [МПа]	12,2	11,3	13,7	14,7
ε , [%]	600	600	600	600

Основные производители ПЭВД и ЛПЭВД – ПАО «Казаньоргсинтез», ОАО «НАФТАН», ПАО «СИБУР», ООО «Уфаоргсинтез», ОАО «НефтеХимСэвилен».

1.3.2 Линейный полиэтилен высокого давления

ЛПЭВД имеет линейную структуру (аналоговую ПЭВД) с многочисленными короткими ответвлениями. ЛПЭВД характеризуется однородным ММР в сравнении с ПЭВД [9]. Основными преимуществами ЛПЭВД являются: химическая стойкость, высокие эксплуатационные свойства при низких и высоких температурах, устойчивость к растрескиванию, повышенная стойкость к проколу, прочность на раздир.

Зарубежные марки ЛПЭВД, применяемые при производстве термоусадочных пленок (таблица 3). На Российском рынке распространены различные марки ЛПВД таких производителей, как Borealis, Dow, Exxon Mobile, Hyundai Petrochemical, Шуртанский ГКХ и др.

Таблица 3 – Основные характеристики марок ЛПЭВД

Показатель	Значение						
	EXXON MOBIL		EXCEED (млПЭВД)		SEETEK		DOW N 65056
	LL 1001	LLN 1201	2718 EB	1018 CA	SF 318	ST 308	
ρ , [г/см ³]	0,918	0,926	0,918	0,918	0,920	0,912	0,919
ПТР, [г/10мин]	1,0	0,7	2,7	1,0	1,0	1,0	1,1
$\sigma_{\text{растяж}}$, [МПа]	38	40	55	68	51	48	38
ε , %	860	730	740	680	770	850	810

1.3.3 Бимодальный полиэтилен

Актуальным направлением в производстве термоусадочных пленок является применение полиэтиленов третьего поколения, сочетающего свойства ПЭВД и ПЭНД. Особенностью полиэтилена является его ММР. График зависимости весовой доли полимера от его молекулярной массы имеет два или более максимума. Такое распределение возможно при схеме получения полимера с помощью последовательного поэтапного процесса синтеза, на каждом из которых создаются различные условия, при этом каждая из различных фракций, полученных при различных условиях, будет иметь свое собственное распределение молекулярной массы [10].

В таблице 4 представлены марки бимодального полиэтилена, применяемые при производстве термоусадочных пленок. 4.

На рисунке 3 представлены исследования теплофизических характери-

стик бимодального полиэтилена марки FB 4370 с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии.

Таблица 4 – Основные характеристики марок бимодального полиэтилена

Показатель	Значение			
	FB 2230	FB 4230	FB 2310	FB 4370
ρ , [г/см ³]	0,923	0,923	0,931	0,937
ПТР, [г/10мин]	0,2	0,4	0,2	0,4
$\sigma_{\text{растяж}}$, [МПа]	45	40	40	40
ϵ , %	450	500	400	530

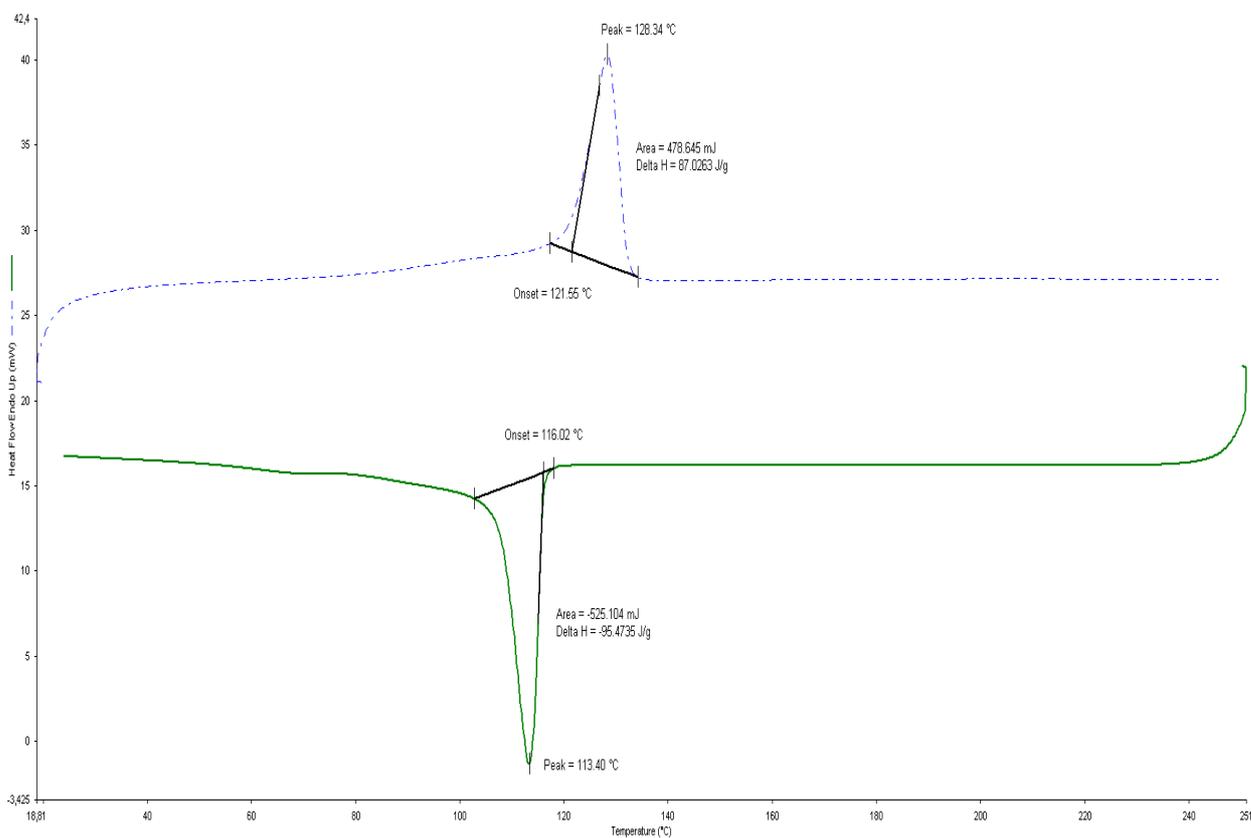


Рисунок 3 – Результаты ДСК бимодального полиэтилена марки FB 4370

Данный график ДСК демонстрирует, что температура плавления полимера 128,34 °С, пик кристаллизации 113,4 °С, степень кристалличности 30 %.

1.3.4 Полиэтилен низкого давления

Способность к сопротивлению внешним деформационным нагрузкам термоусадочной пленке придает полиэтилен низкого давления, в количестве 10-15 %. Марки ПЭНД, применяемые при производстве термоусадочных пленок, приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Основные характеристики марок ПЭНД

Показатель	Значение		
	276-73	273-71	293-285Д
ρ , [г/см ³]	0,958	0,961	0,946
ПТР, [г/10мин]	3,0	0,4	0,6
$\sigma_{\text{растяж}}$, [МПа]	27,4	24,5	20,6
ε , %	700	700	700

Наряду с высокой прочностью ПЭНД обладает ценным комплексом эксплуатационных характеристик: низкой паро- и газопроницаемостью, жиростойкостью, высокой стойкостью к растрескиванию в агрессивных средах.

На Российском рынке распространены различные марки ПЭНД таких производителей ОАО «Казаньоргсинтез», ОАО «Нижекамскнефтехим», ОАО «Газпром нефтехим Салават», ООО «Ставролен» (Лукойл-Нефтехим). Импортный ПЭНД производства Шуртанского ГХК, Компания «УЗБЕКНЕФТЕГАЗ» и европейского производства LyondellBasell.

1.3.5 Сополимер этилена с винилацетатом

СЭВ превосходит полиэтилен по прозрачности и эластичности при низких температурах, обладает повышенной адгезией к различным материалам. Свойство СЭВ зависят, главным образом, от содержания винилацетата (5-30 вес. %).

В таблице 6 приведены марки СЭВ, применяемые в производстве тер-

моусадочных пленок.

Таблица 6 – Основные характеристики марок СЭВ

Показатель	Значение	
	11104-030	11306-075
ρ , [г/см ³]	0,925	0,933
Содержание винилацетата, [%]	5-7	10-14
ПТР, [г/10мин]	1,0-5,0	7,5
$\sigma_{\text{растяж}}$, [МПа]	11,3	9,8
ε , %	600	600

С повышением содержания винилацетата кристалличность, разрушающее напряжение при растяжении, твердость, теплостойкость уменьшаются, в то время как плотность, эластичность, прозрачность, адгезия увеличиваются. С помощью СЭВ (с содержанием винилацетата до 15 %) получают атмосферостойкие, прозрачные пленки, обладающие, более низкой температурой плавления.

1.4 Классические способы регулирования свойств многослойных термоусадочных пленок

Способность полимерных пленок к изменению линейных размеров под воздействием температур является одним из уникальных свойств полимерных материалов. В основе данного эффекта лежат реологические особенности поведения макромолекул полимера [11, 12, 13]: в «естественном» состоянии макромолекула свернута в клубок, при таком положении каждое элементарное звено макромолекулы находится в наиболее выгодном энергетическом состоянии. Изготовление многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки предполагает, что макромолекулы в расплаве полимера подвергаются некоторой «ориентации» в процессе про-

хождения расплавом технологического оборудования, но основная ориентация макромолекул происходит после выхода расплава из формующей щели: продольная – за счет вытяжки и поперечная за счет раздува, и в таком виде «замораживаются» охлажденным воздухом. Скорость подачи воздуха, температура могут меняться, так, быстрое охлаждение пленки ведет к образованию мелких кристаллов изменяющие объемные свойства пленки [14]. В результате повторного нагрева (выше температуры плавления полимера) макромолекулы приобретают способность к движению и возвращаются в естественное состояние (клубок), в результате чего линейные размеры пленки изменяются. Соотношение продольной и поперечной усадок пленки, произведенной методом рукавной экструзии, определяется соотношением вытяжки и раздува рукава пленки, т.е. соотношением «продольной – поперечной» ориентации макромолекул. Степень усадки в поперечном и продольном направлении зависит от следующих факторов: соотношение вытяжки и раздува рукава пленки [15], ширина формующей щели, температуры производственного процесса, а также положение линии кристаллизации расплава полимера [16, 17].

Эксплуатация в специфических условиях пленок, в том числе термоусадочных (на основе полиэтилена, полипропилена) предполагает наличие определенных механических свойств, формирование которых обусловлено ее морфологией [18]. Решение задач по их получению предпочтительно вести не по пути создания и освоения новых промышленных производств, а посредством использования уже имеющихся крупнотоннажных полимеров. Полимерная технология давно идёт по пути создания композиционных материалов, в которых за счёт направленного сочетания компонентов достигается требуемый комплекс свойств в конечном изделии. Такие системы создают или в результате поиска оптимальных «полимерных» комбинаций и/или смешением полимеров с наполнителями различной природы в том числе минералонаполненных [19, 20]. Введение наполнителей позволяет дополни-

тельно расширить диапазон свойств не только полимера, но и конечного изделия на их основе. Подобные материалы, как правило, по комплексу свойств превосходят полимеры, на основе которых были созданы, что позволяет существенно расширить область их применения.

Важное значение имеют исследования последних лет, посвященные методам оценки технологических и физико-механических показателей термоусадочных ориентированных пленок и разработке принципиально новых способов регулирования свойств гибкой упаковки по средствам модифицирования как поверхностных, так и реологических свойств пленок [21, 22]. Поиску универсального формующего инструмента и новых конструктивных решений, позволяющих обеспечить воспроизводимость необходимых физико-механических свойств широкого ассортимента ориентированных пленок, посвящены ряд работ [23-25], в которых определены основные зависимости влияния конструктивных и эксплуатационных характеристик экструзионного оборудования на показатели качества получаемых пленок.

В таблице 4 приведены физико-механические характеристики гибкой упаковки.

Таблица 7 – Физико-механические характеристики пленок на основе полиэтилена

Наименование	δ , [мкм]	ρ , [г/см ³]	ε , [%]	$E_{раст}$, [МПа · 10 ⁻³]	$T_{max\ эксп}$, [°C]	M , [°C]	G_{O_2} , [м ³ /с · м ² · Па × 10 ⁻⁷]
Пленка на основе ПЭ	10-300	0,919-0,965	100-1000	0,1-1,0	70-120	до -70	300-1150

1.5 Эффективные направления модификации свойств пленок, в том числе многослойных термоусадочных на основе полиэтилена

Проблема регулирования реологических, технологических и эксплуа-

тационных свойств термоусадочной пленки за счет введения малых количеств олигомерных, эластомерных добавок, неорганических наполнителей, в том числе минералонаполненных [26], является актуальной и интересной. Разработка метода направленного регулирования свойств крупнотонажного полимерного материала (ПЭВД), как в чистом виде, так и в качестве полимерной матрицы для разработки функциональных добавок является частью исследований, направленных на улучшение эксплуатационных характеристик и срока службы термоусадочной пленки.

Введение модификатора может производиться как в процессе синтеза, так и при переработке полимеров в производстве. Особенности модификации надмолекулярной структуры полимеров подробно рассмотрены в обзоре [27]. В основу метода модификации полимеров малыми добавками легли представления о существенном влиянии надмолекулярной структуры, а также условий протекания релаксационных процессов на свойства полимеров [28]. Модификация в процессе переработки имеет комплексное влияние на структуру и свойства полимеров, причем изменение свойств полимеров не аддитивно содержанию модифицирующего компонента [29]. Модификатор, введенный в полимер, оказывает влияние на свойства материала в вязкотекучем состоянии, на процесс структурообразования и на поведение материала в процессе эксплуатации. При введении модификатора может существенно меняться скорость зародышеобразования и кинетика кристаллизации полимера [30, 31].

Введение незначительного количества модифицирующих веществ позволяет получать материалы с требуемым комплексом характеристик [32]. К положительным аспектам метода относится то, что он не требует существенного изменения технологических процессов формирования гибкой упаковки из полимерных материалов. Малое содержание модификаторов не приводит к значительному удорожанию изделий. При этом влияние на технологические свойства полимерного материала проявляется в снижении

уровня вязкости расплава, что позволяет понизить температуру переработки и, как следствие, снизить энергозатраты процесса переработки. Уменьшение вязкости расплава при этом не связано с изменением энергии активации вязкого течения, а обусловлено ускорением перестройки структуры полимера в присутствии модифицирующих веществ. Данный эффект обуславливает снижение уровня остаточных напряжений в изделиях, которое в свою очередь способствует повышению стабильности качества, прочности и увеличению срока эксплуатации [33]. Влияние модификаторов проявляется и в ускорении протекания релаксационных процессов в материале не только в вязкотекучем, но и в высокоэластическом состоянии. Исследования и результаты изучения влияния модификаторов различной природы на реологические и релаксационные свойства материала дают основание считать, что в полимере происходит изменения в молекулярной и надмолекулярной структуре [34, 35]. Изменения приводят к следующим эффектам: начало рекристаллизации в присутствии добавок происходит при меньших степенях деформирования, повышается степень ориентации кристаллитов, достигается большее упрочнение аморфных областей, что положительно сказывается на уровне деформационно-прочностных свойств ориентированных изделий из модифицированных материалов.

Влияние модификаторов на свойства полимеров проявляется не только в твердом состоянии, но и в расплаве, т.к. полимеры способны сохранять надмолекулярные образования при температурах, превышающих их температуру плавления [36, 37]. Реологические свойства многофазных полимерных систем, в том числе полимер-полимерных и полимер-олигомерных, зависят от совместимости и морфологии системы, подробно рассмотренных в работах [38-46], а также от количества вводимой добавки и ее химической природы. Влияние малых количеств модификаторов на реологические свойства кристаллизующихся полимеров, в том числе в процессах ориентации, описано в ряде работ [47-51].

1.5.1 Методики поверхностной модификации полимеров и гибкой полимерной упаковки на их основе

В настоящее время существует несколько способов модификации поверхности пленок, таких как коронный или плазменный разряд и химическая обработка.

Химическая модификация – эффективный метод улучшения барьерных свойств не только полимеров, но и гибкой упаковки, связанный с изменением химического строения молекул и характера связи между ними [52]. Модификация поверхности полимерных упаковочных материалов и пленок фторированием, бромом, серным ангидридом подробно изучена и описана в источниках [53-55].

В целях повышения гидрофильности, фиксации активных агентов применяются физические методы модификации, включающие УФ и γ -облучение, обработку коронным разрядом и плазменную обработку, методологии подробно изложены и описаны в литературе [56-60].

1.5.2 Инновационные методы модификации поверхности пленок минералонаполненными системами

Адгезионная чувствительность пленок понижается путем сокращения контактной поверхности пленки. Эффективными веществами, препятствующими слипанию пленок, могут быть частицы кремнезема, кизельгура, мела и талька [61, 62].

Влияние малых количеств модификаторов и концентратов наполнителей на свойства описано в работах [63-65], в которых изложена методика выбора, основные концентрационные зависимости при создании концентратов наполнителей. Нано- и микроразмерные наполнители, введенные в полимер, оказывает влияние на свойства материала в вязкотекучем состоянии, на процесс структурообразования и на поведение готового изделия в процессе эксплуатации. При введении ультрадисперсных наполнителей может существ-

венно меняться скорость зародышеобразования и кинетика кристаллизации полимеров [66]. Наблюдаемое комплексное воздействие модификаторов на структуру формуемого полимера, обусловленное неаддитивным изменением его реологических и релаксационных свойств, по-видимому, и является причиной улучшения всего комплекса свойств формуемых изделий [67-70].

1.6 Заключение к обзору литературы

Обзор показал, что существует множество неизученных аспектов влияния ультрадисперсных наполнителей на формирование физико-механических свойств многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок толщиной 50 мкм, дальнейшие механизмы их применения в производственных высокоскоростных процессах пакетирования. В связи с выше указанными положениями, данная диссертационная работа, направленная на разработку способа модификации свойств многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной 50 мкм, на основе различных полимерных систем по средствам регулируемого влияния функционального концентрата ультрадисперсного наполнителя, вводимого в процессе переработки полимера и импортозамещения концентратов функциональных добавок является актуальной и отвечает современным требованиям промышленности, так как существенно повышает эффективность использования гибкой упаковки в народном хозяйстве.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Выбор объектов исследования

2.1.1 Полиэтилен высокого давления низкой плотности

Работа предполагает использование ПЭВД м. 15303-003 в качестве полимерной матрицы, являющейся основной маркой ПЭВД для производства термоусадочных пленок. В таблице 8 представлены основные нормативные показатели используемой марки.

Таблица 8 – Физические свойства ПЭВД 153003-003

Показатель	Значение
ρ , [г/см ³]	0,920
ПТР, [г/10мин]	0,3
Физико-механические свойства пленки*	
σ_T , [МПа], MD/TD	9,8
$\sigma_{\text{растяж}}$, [МПа], MD/TD	14,5/13,7
ε , [%], MD/TD	600/900

*Пленка изготавливалась из 100 % ПЭВД толщиной 50 мкм

Данная марка обладает стойкостью к термоокислительному старению с улучшенными технологическими свойствами.

Исследование теплофизических параметров проведено с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии ПЭВД 153003-003 и приведено на рисунке 4.

Особенность молекулярной структуры ПЭВД 153003-003 – разветвленность строения, что является причиной образования рыхлой аморфно-кристаллической структуры и, как следствие уменьшение плотности полимера. График ДСК (рисунок 4) демонстрирует, что температура плавления полимера 110 °С, пики кристаллизации 56 и 91 °С, степень кристалличности 17 %.

Полученные результаты позволяют сделать заключение о том, что ПЭВД 153003-003 пригоден для использования в качестве полимерной матрицы для производства функциональных добавок в следствии:

- ценовой доступности и распространённости на отечественном рынке полимерного сырья;
- удовлетворительных физико-механических характеристик;
- возможность переработки в малых температурных диапазонах (исходя из данных ДСК).

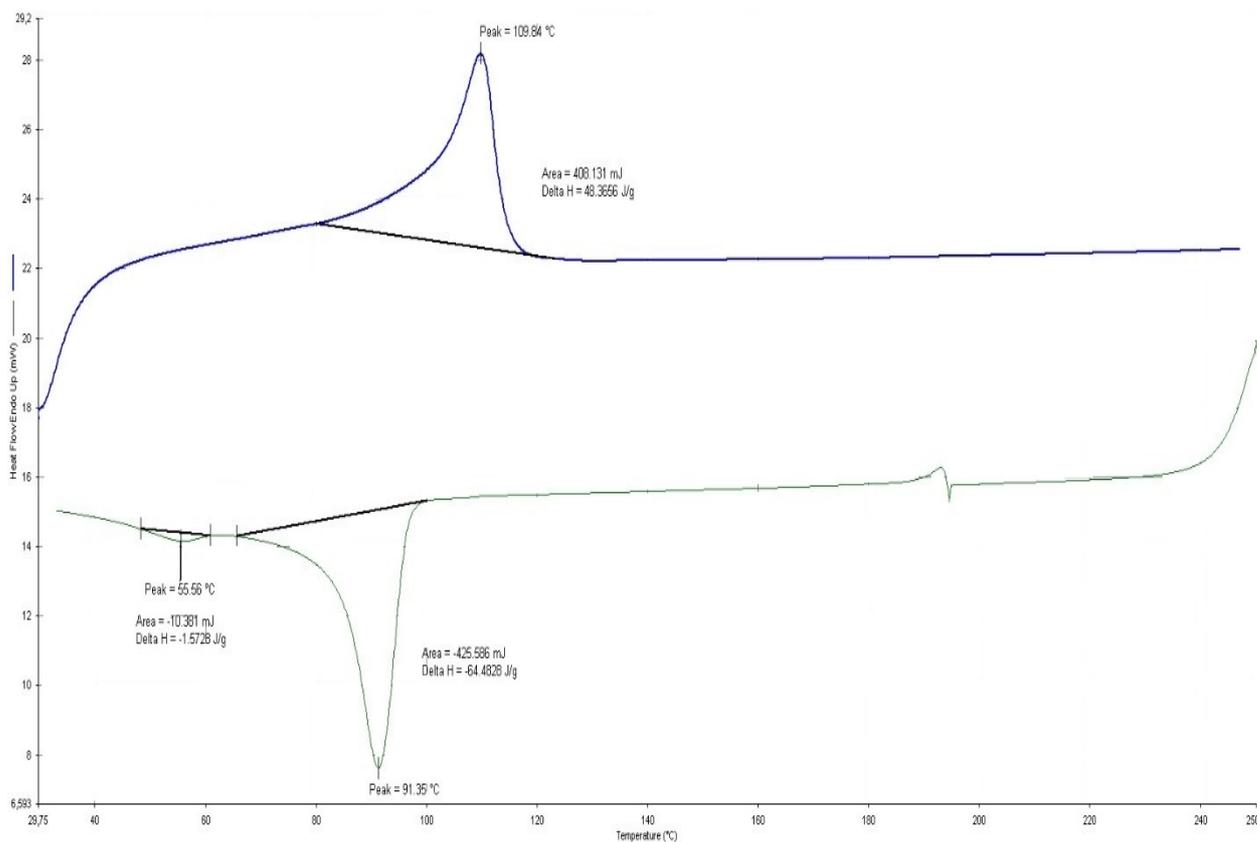


Рисунок 4 – Результаты ДСК ПЭВД 153003-003

2.1.2 Сополимер этилена с бутеном, гексеном и пропиленом

СЭБГП м. Pluris 9300, позволяет получить уникальное сочетание свойств жесткости и прочности при сохранении низкой плотности. Данная марка характеризуется низким содержанием гель-фракции и включает процессинговую добавку, антиоксидант. СЭБГП предназначен для изготовления мешков химической продукции, вкладышей, упаковки строительных мате-

риалов, термоусадочной пленки. В таблице 9 приведены основные нормативные показатели используемой марки.

Таблица 9 – Физические свойства СЭБГП Pluris 9300

Показатель	Значение
ρ , [г/см ³]	0,920
ПТР, [г/10мин]	0,55
Физико-механические свойства пленки*	
σ_t , [МПа], MD/TD	19,3/18,0
$\sigma_{растяж}$, [МПа], MD/TD	54/39
ϵ , [%], MD/TD	889/1113

*Пленка изготавливалась из 100 % СЭБГП толщиной 50 мкм

Исследование теплофизических характеристик с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии СЭБГП Pluris 9300 приведены на рисунке 5. Представленный график ДСК (рисунок 5), демонстрирует один пик плавления пик 126 °С, приближенный к значению плавления сополимеров [71]. Параметры кристаллизации: первый пик 75 °С, второй 110 °С, степень кристалличности 31 %.

Наличие двух пиков кристаллизации для этого сополимера связано, прежде всего, с процессом ступенчатой реакции синтеза, влияющего на процесс кристаллизации и формирование надмолекулярной структуры и свойств [72, 73].

Подводя итог, можно сделать заключение о том, что СЭБГП Pluris 9300 пригоден для использования полимерной матрицы в производстве функциональных добавок в следствии:

- уникальности самого сополимера из-за его двух ступенчатого синтеза с пропиленом, и соответственно, повышенных физико-механических характеристик и степени кристалличности в сравнении с ПЭВД 153003-003;

- улучшенной переработки, благодаря содержанию процессинговой добавки, и как следствие, более высокой производительности технологического оборудования;
- СЭБГП содержит антиоксидант, что предотвращает термическое старение полимера при многократной переработке, при этом не снижая физико-механических характеристик.

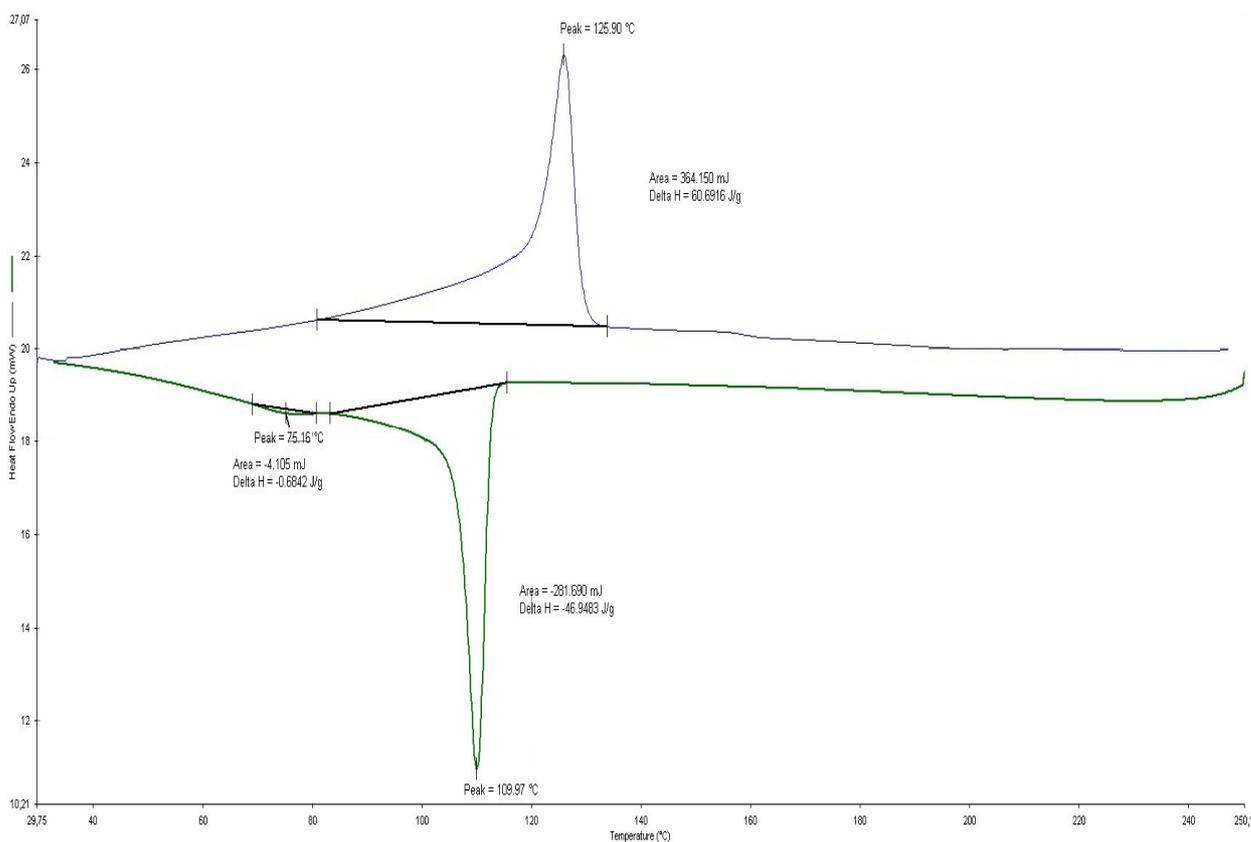


Рисунок 5 – Результаты ДСК сополимера этилена с бутеном, гексеном и пропиленом Pluris 9300

2.1.3 Диатомитовая порода

Диатомит – легкая тонкопористая порода, сложенная из мельчайших опаловых створок (обломков) диатомовых водорослей – диатомей [74-76]. Диатомит формируется из примесей глинистых минералов и содержит от 62 до 97 % общего кремнезема (опал). Содержание песчано-алевритового материала колеблется от 5 до 10 % [77, 78]. Цвет тонкопористой породы варьируется от белого до буровато-серого. Темный и бурый цвет диатомитов связан с

наличием органических соединений, в том числе растительных остатков. Поры и стенки пор диатомита часто имеют наноразмеры. Результаты проведенных исследований структуры диатомитовой породы проведены с помощью растрового электронного микроскопа VEGA 3 (компания TESCAN), представлены на рисунке 6.

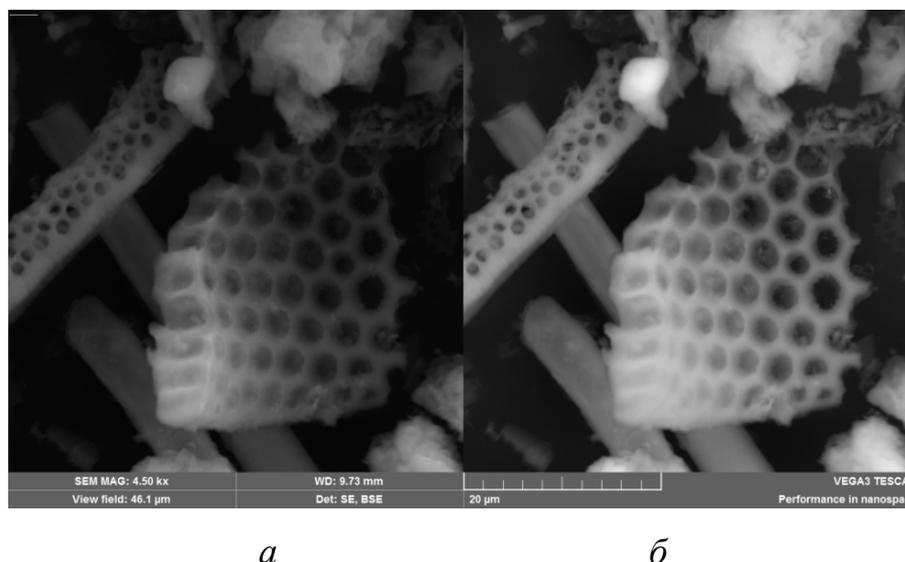


Рисунок 6 – Электронный снимок структуры диатомита:

a – структура диатомита при увеличении 46,1 мкм;

б – структура диатомита с увеличением 20 мкм

Полученные изображения (рисунок 6) демонстрируют, что каждая створка в составе диатомита обладает упорядоченной микропористой структурой. Благодаря такой структуре, с упорядоченным распределением пор по размерам, диатомит характеризуется низкой плотностью, обеспечивающей высококачественный теплоизолирующий эффект.

Диатомит в своем составе содержит кремнезем в аморфном состоянии, кремнезем в силикатной форме и кварц (с содержанием до 30 % в глинистых разновидностях). Количественное насыщение аморфного кремнезема варьируется от типа пород и от вида диатомитовых, так стенки панциря вида *Melosira* могут содержать SiO_2 до 84 %.

Панцири имеет сложное строение (рисунок 7) состоящее из пор и аре-

ол, пронизывающими стенку панциря. Форма ареол имеет разные вариации и может быть круглой, нитевидной, шестигранной и лентовидной, в свою очередь поры имеют вид четырехугольника, могут быть округлыми и полигональными.

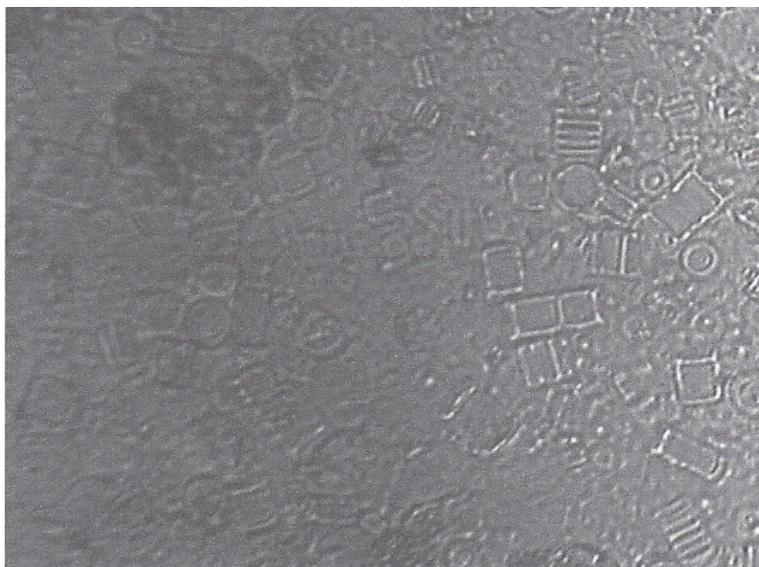


Рисунок 7 – Микрофотография структуры элементов панциря диатомита Инзенского происхождения, увеличение 768×576 мм

Отмеченные элементы панциря придают породе пористую структуру, которая очень хорошо видна на электронно-микроскопических снимках (рисунок 7). От структуры панциря зависят не только химические и минералогическо-петрографические характеристики, но и физические (пористость, объемный вес), а также другие свойства. Высокопористые диатомовые породы слабо набухают и, в отличие от глин, имеют более жесткую структуру. Содержание цельных створок служит одним из показателей качества диатомитов, однако эта закономерность может не выдерживаться, поскольку размер меняется в широких пределах – от 0,005 – 0,001 мм до 0,1 – 0,2 мм, тем не менее диатомиты являются наиболее перспективным сырьем, используемым в качестве минералосодержащего наполнителя, в полимерной промышленности, в том числе для производства функциональных концентратов, вследствие стабильного химико-минералогического состава (таблица 10), что обусловлено спе-

циффикой условий образования [79-82].

Данная работа предусматривает использование диатомита Инзенского месторождения, добыча, измельчение и сушка, которого производилась производственной компанией ПК "КВАНТ".

Таблица 10 – Границы варьирования химического состава диатомита

Наименование	Содержание оксидов, % масс.					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O
Диатомит	77,7-83,1	3,3-6,0	1,8-3,5	0,3-0,6	0,6-1,1	0,8-1,5

Природный диатомит из карьера Инзенского месторождения представляет собой крупнокусковой материал влажностью 47,0 – 52,0 %. После дробления он представляет собой темно-серую пластичную массу, влажность незначительно снижается за счет испарения воды с поверхности [83].

Насыпная плотность диатомита Инзенского месторождения зависит от влажности, эта зависимость носит не линейный характер и может меняться в пределах от 0,35 до 0,59 г/см³ при изменении влажности от 7,3 до 50,0 % соответственно. Можно отметить, что в широком диапазоне влажностей от 5,0 до 35,0 % диатомит имеет насыпную плотность около 0,35 г/см³, с увеличением влажности насыпная плотность начинает расти, сначала линейно, затем более интенсивно. Пластичность диатомитов зависит от гранулометрического и минералогического составов. При увеличении дисперсности диатомита его пластичность возрастает. Для диатомита Инзенского месторождения характерна высокая пластичность [81].

Средняя прочность на сжатие диатомита Инзенского месторождения составляет 34,06 кг/см² [75, 80-84]. Определяющим свойством диатомитовой породы является теплопроводность, с диапазоном от 0,04 до 0,106 Вт/м·К. Значение теплопроводности у диатомита Инзенского месторождения составляет от 0,079 – 0,084 Вт/м·К [81].

Проведенный обзор позволяет сделать заключение о том, что качественные характеристики диатомита Инзенского месторождения дают основание считать его высокоперспективным сырьем для использования в полимерной промышленности, в том числе, в качестве ультрадисперсного наполнителя для производства функциональных концентратов.

2.1.4 Суперконцентраты на основе карбоната кальция

Наиболее популярным наполнителем для полиолефинов является минералосодержащая добавка – карбонат кальция [85]. СК на его основе применяется в производстве преимущественно пленок из ПЭНД, увеличения скорости цикла нанесения печати на изделия, ПП ленты, выдувных изделий, литевых изделий.

Микрогабаритный карбонат кальция в больших концентрациях используется для увеличения плотности изделий в том числе барьерных пленок [86]. Имеющиеся теоретические и экспериментальные исследования влияния дисперсности частиц неорганической добавки на структуру и свойства полиолефинов [87] не дают развернутой картины влияния на свойства многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной не более 50 мкм, с последующим применением в высокоскоростных автоматизированных упаковочных линиях.

Работа предусматривает исследование влияния СК на основе карбоната кальция (импортного производства) на физико-механические и теплофизические свойства многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки (толщиной 50мкм) при непосредственном добавлении концентрата в рецептуру изготовления, в том числе на последующую работу упаковочного оборудования.

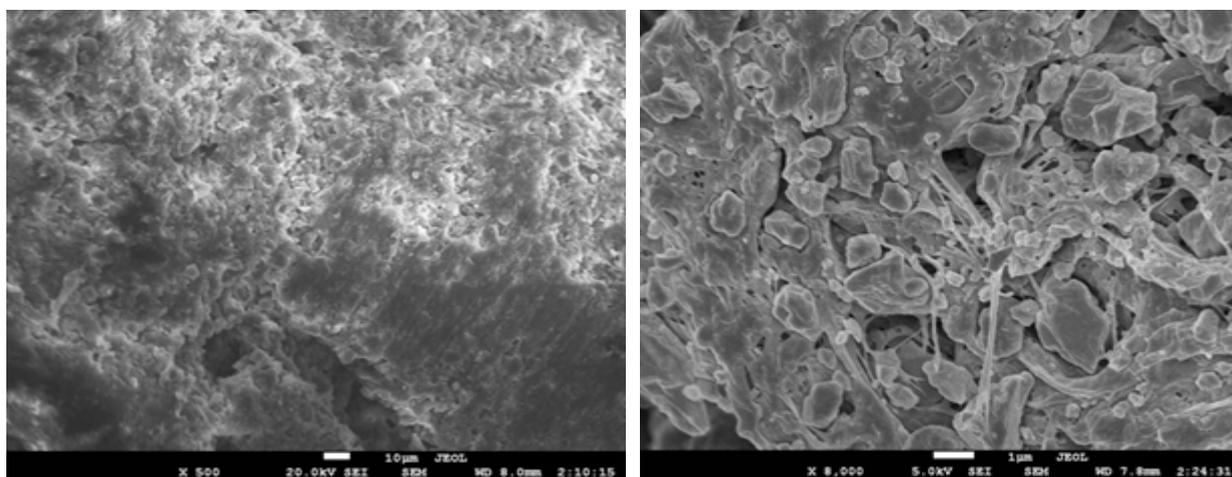
Суперконцентрат Vatpol 210 PE (стана производства Турция, компания «Vatan Plastik»). Данный концентрат используется в процессах экструзионного и литьевого формования при производстве гибкой упаковки, профи-

лей и полимерной тары. Основные характеристики СК Vatpol 210 PE представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Основные характеристики СК Vatpol 210 PE

Показатель	Значение
ρ , [г/см ³]	1,80
ПТР, [г/10мин]	0,35
Внешний вид	Гранулы белого цвета
Размер гранул, [мм]	1 - 3
Средний размер частиц CaCO ₃ , [мкм]	2,0
Содержание CaCO ₃ , [%]	80
Связующий полимер	Линейный полиэтилен
Содержание влаги, [%]	0,3

На рисунке 8 приведены исследованная структуры СК Vatpol 210 PE, с помощью РЭМ.



a

б

Рисунок 8 – Микрофотографии структуры мелонаполненной добавки Vatpol 210 PE: *a* – поверхность скола частицы; *б* – структура частиц мела в полимерной системе

Полученные снимки (рисунок 8) демонстрируют, что размер частиц

мела лежит в диапазоне от 1 до 4 мкм. Частицы CaCO_3 распределены в полимерной системе и имеют с ней адгезионную связь. Детальный анализ снимков показал, что имеются участки с небольшими агломератами, по всей видимости это связано с высокой концентрацией частиц мела.

Суперконцентрат CALTECH Y 303 производится в Индонезии, официальным представителем на российском рынке полимерного сырья и добавок является компания «Экзимпак-Оборудование». Основные характеристики СК CALTECH Y 303 представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Основные характеристики СК CALTECH Y 303

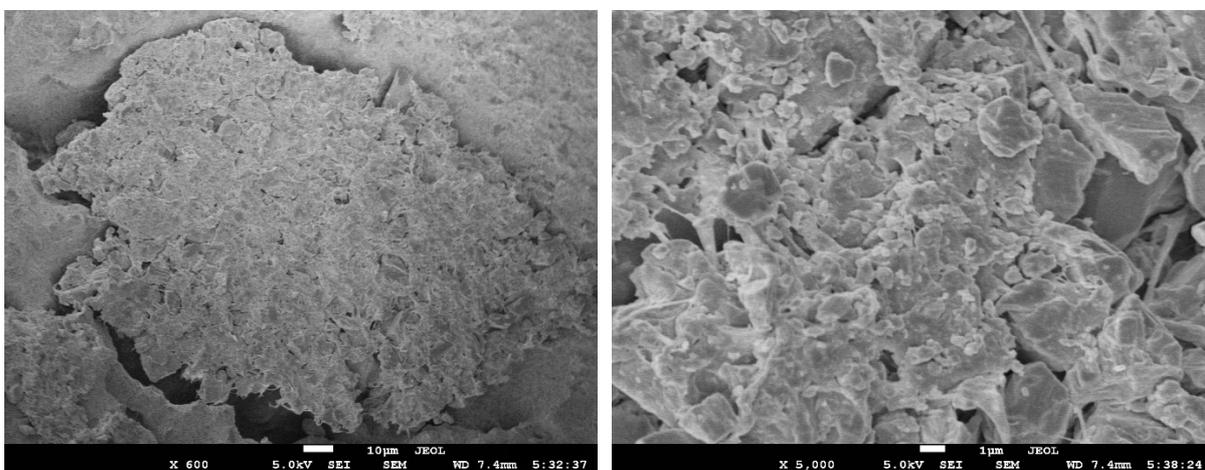
Показатель	Значение
ρ , [г/см ³]	1,89
ПТР, [г/10мин]	9
Внешний вид	Гранулы белого цвета
Размер гранул, [мм]	2-4
Средний размер частиц CaCO_3 , [мкм]	3
Содержание CaCO_3 , [%]	80
Связующий полимер	ЛПВД с эластомером и модифицирующими добавками
Содержание влаги, [%]	0,2

Исследования структуры мелонаполненной добавки CALTECH Y 303 проводились с помощью РЭМ и приведены на рисунке 9.

Полученные электронные фотографии (рисунок 9) демонстрируют, что средний размер частиц CaCO_3 в пределах 4 мкм. Частицы мела имеют хорошее распределение в полимерной системе.

На основании проведенных исследований морфологии поверхности и физических свойств мелонаполненных СК Vatpol 210 PE, CALTECH Y 303

можно предположить, что данные СК могут быть использованы в производстве многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной 50 мкм, с целью модификации ее свойств и повышения показателей эксплуатационных характеристик и последующей качественной оценкой влияния на автоматизированные высокоскоростные процессы упаковывания, и как следствие, замены более дорогих функциональных концентратов, а именно двуокись кремния натуральная (кристаллическая), алюмосиликаты ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}$) натуральные и синтетические, кристаллические и аморфные, тальк.



a

б

Рисунок 9 – Микрофотографии структуры мелонаполненной добавки CALTECH Y 303: *a* – поверхность скола частицы; *б* – структура частиц мела в полимерной системе

2.2 Методы исследования основных характеристик сырьевых материалов и готовой продукции

Диссертационная работа предусматривает комплексное применение современных методов исследования, с целью получения независимых результатов с малой погрешностью. Исследования проводились:

- в институте геологии рудных месторождений петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН в лаборатории кристаллохимии минералов им. Н.В. Белова совместно с ПК «КВАНТ», г. Москва;

- в Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM, Halle, Германия;
- в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий КБГУ, г. Нальчик;
- на базе аттестованной производственно-технической лаборатории ООО «ТД Юг-Полимер», г. Кисловодск.

Исследование и выявление физико-механической специфики, технологических свойств основных сырьевых компонентов (производимых ФКУН-1, ФКУН-2, имеющихся СК Vatpol 210 PE, CALTECH Y 303), и готового продукта (модифицированной многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм), а также влияния на процессы упаковки в высокоскоростных автоматизированных линиях **использовались**: метод лазерной дифракции, рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), дериватографический метод исследования, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), растровая электронная микроскопия (РЭМ), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX), исследование основных механических и эксплуатационных показателей проводили в соответствии с методиками ГОСТ, ASTM.

2.2.1 Метод лазерной дифракции

Лазерная дифракция – технология анализа размеров частиц. Данная методика предназначена для материалов, размер частиц которых колеблется от сотен нанометров до нескольких миллиметров.

Сущность методики заключается в измерении углового распределения интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через диспергированный образец. Крупные частицы преимущественно рассеивают свет под малыми углами к лазерному пучку, тогда как мелкие частицы - под большими углами. Принцип измерения основан на теории светорассеяния Ми.

Исследования для диссертационной работы осуществлялись в анализа-

торе размера частиц Malvern Mastersizer 2000, Великобритания (с диапазоном измерения частиц от 0,02 до 2000 мкм). Методика проведения испытаний в соответствии с стандартом [88].

2.2.2 Рентгенофлуоресцентный метод анализа

РФА – спектроскопический метод исследования вещества с целью получения его элементного состава. Метод основан на сборе и последующем анализе спектра, полученного путём воздействия на исследуемый материал рентгеновским излучением.

Исследования для диссертационной работы осуществлялись с помощью рентгеновского флуоресцентного спектрометра S4 Pioneer фирмы Bruker AXS GmbH, Германия.

Программное обеспечение установки позволяет анализировать пробы с относительной ошибкой 1-10 % в зависимости от элементов. Дополнительная калибровка прибора по эталонным образцам, приводит к уменьшению относительной ошибки меньше $\pm 0,1$ %. Типичные нижние пределы обнаружения элемента от 10^{-4} до 10^{-2} %.

Сущность методики и проведение исследований подробно изложены в справочной литературе [89-94].

2.2.3 Дериватографический метод исследования

Данный метод исследования (синхронный термический анализ) объединяет в одном измерении термогравиметрию, дифференциальный термический анализ /или дифференциальную сканирующую калориметрию.

Синхронный термический анализ позволяет получать информацию о составе, термической и окислительной стабильности образца, фазовых переходах, температурах протекания и кинетике химических реакций [95].

В диссертационной работе образцы исследовались на дериватографе Q-1500D фирмы MOM, Венгрия.

2.2.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия

В диссертационной работе полученные образцы исследовались на приборе DSC 4000 фирмы Perkin Elmer (США), при скорости сканирования 10 °С/мин., в атмосфере воздуха и NETZSCH STA 449 F1.

Метод предоставляет информацию о температуре и теплоте фазового перехода (плавления, кристаллизации, стеклования и др.), термодинамике и кинетике химических реакций, химическом составе, чистоте, термической и окислительной стабильности различных материалов.

Методика проведения и общие принципы изложены в литературе [96].

2.2.5 Растровая электронная микроскопия

РЭМ предназначена для изучения полученного изображения поверхности объекта с высоким (до 0,4 нанометра) пространственным разрешением, также информации о составе, строении и некоторых других свойствах приповерхностных слоёв. Основан на принципе взаимодействия электронного пучка с исследуемым объектом [97].

Подготовку объектов исследования осуществляли в жидком азоте. Для получения изображений поверхности скола диатомитового сырья, функциональных концентратов (ФКУН-1, ФКУН-2, СК Vatpol 210 PE, CALTECH Y 303), и готового продукта (многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки с модифицированными поверхностными слоями, толщиной 50 мкм) использовали сканирующие электронные микроскопы высокого разрешения с автоэмиссионным катодом JSM-6300 и JSM-7500 F фирмы JEOL (Япония) и VEGA 3, компании TESCAN (Чехия) с использованием запатентованной 4-линзовой электронной оптикой Wide Field Optics. Изображения получали в режиме низкоэнергетических вторичных электронов, обеспечивающий наиболее высокое разрешение (при энергии первичного пучка 1 кэВ разрешение составляло 1,5 нм, при 5 кэВ – 1 нм).

2.2.6 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Аналитическая методика элементного анализа твердого вещества. Методика основана на анализе энергии эмиссии ее рентгеновского спектра. С помощью пучка электронов, выходящих из источника катода – электронной пушки (как правило LaB_6) определенной энергии возбужденные атомы изучаемого образца, излучают характерно для каждого химического элемента рентгеновское излучение. На базе исследования энергетического спектра такого излучения, делаются выводы о качественном и количественном составе образца. Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии обычно используется при исследовании объектов в сканирующем электронном микроскопе. В данной диссертационной работе использовался электронный микроскоп JSM-6300 фирмы JEOL с системой NORAN VOYAGER EDX. В камере микроскопа создавался высокий вакуум (10^{-7} мБар), для устранения взаимодействия электронов с молекулами воздуха. Типичные напряжения для трансмиссионного электронного микроскопа 80-400 кВ.

2.2.7 Исследование физико-механических свойств ФКУН и модифицированной многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой тонкой пленки

Исследование основных характеристик сырьевых материалов и готовой продукции проводили в соответствии с методиками ГОСТ, ASTM приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Методы определения физико-механических свойств сырья и готовой продукции

Показатель	Наименование стандарта
Сырьевые компоненты	
Растяжение	ГОСТ 11262-80 ПЛАСТМАССЫ метод испытания на растяжение

Показатель	Наименование стандарта
Сырьевые компоненты	
Модуль упругости при изгибе	ГОСТ 4648-71 ПЛАСТМАССЫ метод испытания на статический изгиб
Ударная вязкость по Изоду	ГОСТ 19109-84 ПЛАСТМАССЫ метод определения ударной вязкости по Изоду
ПТР	ГОСТ 11645-83 ПЛАСТМАССЫ метод определения показателя текучести расплава термопластов
Плотность	ГОСТ 11035-64 ПЛАСТМАССЫ методы определения насыпной плотности формовочных масс, просыпаемых и не просыпаемых через воронку
Плотность насыпная	ГОСТ 9758-86 Заполнители пористые неорганические для строительных работ
Показатель	Наименование стандарта
Готовый продукт	
Механические характеристики	ГОСТ 10354-82 Пленка полиэтиленовая технические условия
Растяжение	ГОСТ 14236-81 Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение.
Прочность	ASTM D882 Tensile Testing of Thin Plastic Sheeting
Усадочные свойства	ГОСТ 25951-83 Пленка полиэтиленовая термоусадочная технические условия
Прочность на раздир по Элмендорфу	ASTM D1922 Propagation Tear Resistance of Plastic Film and Thin Sheeting by Pendulum Method (Elmendorf Tear)
Статический коэффициент трения	ASTM D1894-95 Standard test method for static and kinetic coefficients of friction of plastic film and sheeting

Показатель	Наименование стандарта
Готовый продукт	
Стойкость к удару (метод падающего шара)	ASTM D1709 Impact Resistance of Plastic Film by the Free-Falling Dart Method

2.3 Заключение к главе 2

Технологический выбор ПЭВД марки 153003-003 на основании удовлетворительных физико-механических, теплофизических характеристик, ценовой доступности и распространённости на отечественном рынке полимерного сырья позволяет говорить об оптимальности использования в качестве полимерной матрицы в производстве ФКУН для модифицирования поверхностных слоев многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки.

Использование СЭБГП марки Pluris 9300 в качестве полимерной матрицы в производстве ФКУН является перспективным в следствии уникальности сополимера Pluris 9300, синтезированного с пропиленом, и обладающим, повышенными физико-механическими характеристиками.

Проведенный обзор СК на основе CaCO₃ позволяет говорить о возможности их использования в производстве многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной 50 мкм, с целью модификации ее свойств и повышения показателей эксплуатационных характеристик и последующей качественной оценкой влияния на автоматизированные высокоскоростные процессы упаковывания.

Анализ морфологии и характера поведения при нагревании диатомита Инзенского месторождения позволил обосновать возможность разработки технологии получения функционального концентрата – ФКУН в две стадии.

Исходя из технологических свойств и особенностей диатомового сы-

рья, прогнозируется возможность получения, гранулированного материала с заданными характеристиками в результате разработки композиций с различными видами полимерных носителей (ПЭВД, СЭБГП).

Введение различных концентраций ФКУН-1, ФКУН-2 в рецептурный состав изготовления многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм, позволит получить готовый продукт с улучшенными реологическими и эксплуатационными свойствами.

Выбранные современные методики исследования, с последующим комплексным использованием и производственным моделированием технологии процесса изготовления, позволят получить объективные результаты исследований с малой погрешностью.

Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование, проводимое в диссертационной работе, предусматривает разработку функционального концентрата ультрадисперсного наполнителя, предназначенного для введения в полимерное сырье при производстве многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной 50 мкм, с целью модификации поверхностных слоев пленки.

Исследовались композиты на ПЭВД с введением ультрадисперсного наполнителя диатомитового порошка до 30 % и СЭБП с введением ультрадисперсного наполнителя диатомитового порошка до 30 %. Полученные композиты сравнивались с микроразмерными СК, описанными в литературе [98].

В основу метода модификации поверхностных слоев термоусадочной пленки функциональным наполнителем легли представления о существенном влиянии надмолекулярной структуры, а также условий протекания релаксационных процессов в расплаве полимера, влияющих на свойства полученных многослойных термоусадочных пленок при использовании в высокоскоростных упаковочных линиях [99].

Влияние малых количеств модификаторов и концентратов наполнителей на свойства как полиэтилена, так и полиолефиновых пленок описано в работах [98, 100-104], в которых подробно изложен метод выбора модификаторов и основные концентрационные зависимости при создании концентратов наполнителей.

Концентраты функциональных добавок содержат большое количество низкомолекулярного наполнителя в полимерном связующем (ПЭВД, СЭБП). При введении в полимерную матрицу ультрадисперсного наполнителя вязкость расплава полимера увеличивается, поэтому для получения концентрата наполнителей необходимо использовать пластификаторы, которые повысят показатель текучести расплава концентрата. В диссертационной работе использовались пластификаторы и модификаторы деформационно-

прочностных показателей конечного продукта – пленки термоусадочной [105].

Модификация в процессах производства оказывает сопряженное влияние на морфологию и реологию полимеров, применяемых в производстве многослойных двухосно-ориентированных полиэтиленовых термоусадочных пленок, необходимо отметить, что преобразование свойств полимеров несоизмерно концентрации модифицирующего компонента [64-66, 106]. Влияние модификаторов на структуру формируемого полимера, вызвано неаддитивным изменением его реологических и релаксационных свойств, по видимому, являющейся причиной улучшения всего комплекса свойств формируемых изделий [67]. В работе [107] установлено, что, не обладая совместимостью с полимером, модификаторы локализуются в межструктурной области полимеров, и способствуют росту подвижности проходных цепей макромолекул в аморфных неупорядоченных зонах и повышению общей подвижности всех надмолекулярных элементов в процессе структурообразования.

3.1 Исследование минералогического состава и эксплуатационных характеристик диатомита

Исследование заключалось в комплексном изучении физико-химических и технологических свойств используемой диатомитовой породы. Минералогический состав диатомита был идентифицирован посредством рентгеновской дифракции (по методике сопоставления экспериментального и эталонных спектров из базы данных PDF-2 в программном пакете Jade-6.5, компании MDI), представленном на рисунке 10.

Использование рентгенофлуоресцентного анализа (РФА, по стандарту DIN51001-2003) и рентгеновской дифракции позволило установить полный минералогический состав используемого диатомита.

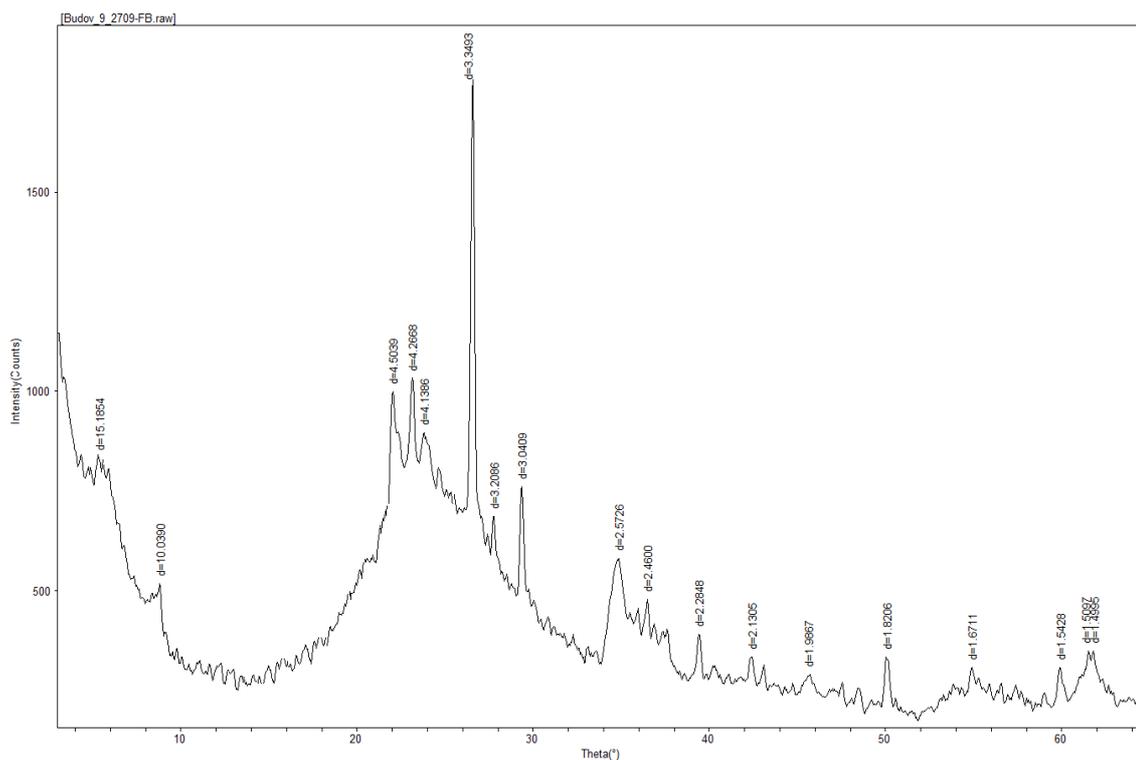


Рисунок 10 – Результаты рентгеновской дифрактограммы исследуемого образца диатомита Инзенского месторождения

Количественный анализ проводился в программном продукте RockJock [108-110]. В таблице 14 приведены результаты исследования. На основании полученных данных (таблица 14) можно сделать вывод, что кристаллическая фаза в диатомите Инзенского происхождения представлена кварцем (2,0 мас. %), глинистыми минералами в форме гидрослюды (1,3 мас. %) и монтмориллонита (7,0 мас. %), натриевым полевым шпатом (1,3 мас. %).

Таблица 14 – Минералогический состав образца, используемого в диссертационной работе диатомита Инзенского месторождения

Наименование	Химическая формула	Содержание мас., [%]
Аморфная фаза (диатомит)	SiO ₂	88,4

Наименование	Химическая формула	Содержание мас., [%]
Кварц (кварцевый песок)	SiO_2	2,0
Калиевый полевой шпат (микролин)	$\text{K} [\text{Al Si}_3 \text{O}_8]$	0,0
Натриевый полевой шпат (альбит)	$\text{Na} [\text{Al Si}_3 \text{O}_8]$	1,3
Глинистый минерал (смектит)	$(\text{Mg } 0,33 \text{ Al } 1,67)_2 (\text{OH})_2 (\text{Si}_2\text{O}_5)_2 \text{Na } 0,33 (\text{H}_2\text{O})_4$	7,0
Глинистый минерал (иллит)	$\text{Al}(\text{OH})_3 ((\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_5) \text{K}(\text{H}_2\text{O})$	1,3

Промышленные технологии, предполагающие добычу, измельчение и сушку диатомит содержащих материалов любого типа и любой природы предполагают, что основные физико-химические и технологические свойства диатомита высокого качества определяются, чистотой его химического состава, а именно высоким суммарным содержанием SiO_2 (более 88 %), содержание кристаллического кремнезема в форме кварца после отделения песчаной фракции не должно превышать 2 %, что соответственно подразумевает высокое содержание в диатомитовой породе аморфного кремнезема - не менее 85 %. Гранулометрический состав диатомита приведен на рисунке 11.

Диаграмма, представленная на рисунке 11, демонстрирует узкое распределение частиц наполнителя по размерам сконцентрированное в области 1000 – 1200 nm, что позволяет отнести данный вид наполнителя к ультрадисперсным.

Для проведения качественного анализа формы частиц, выбранного диатомита, применялась электронная микроскопия. Электронные снимки частиц диатомита, представлены на рисунке 12.

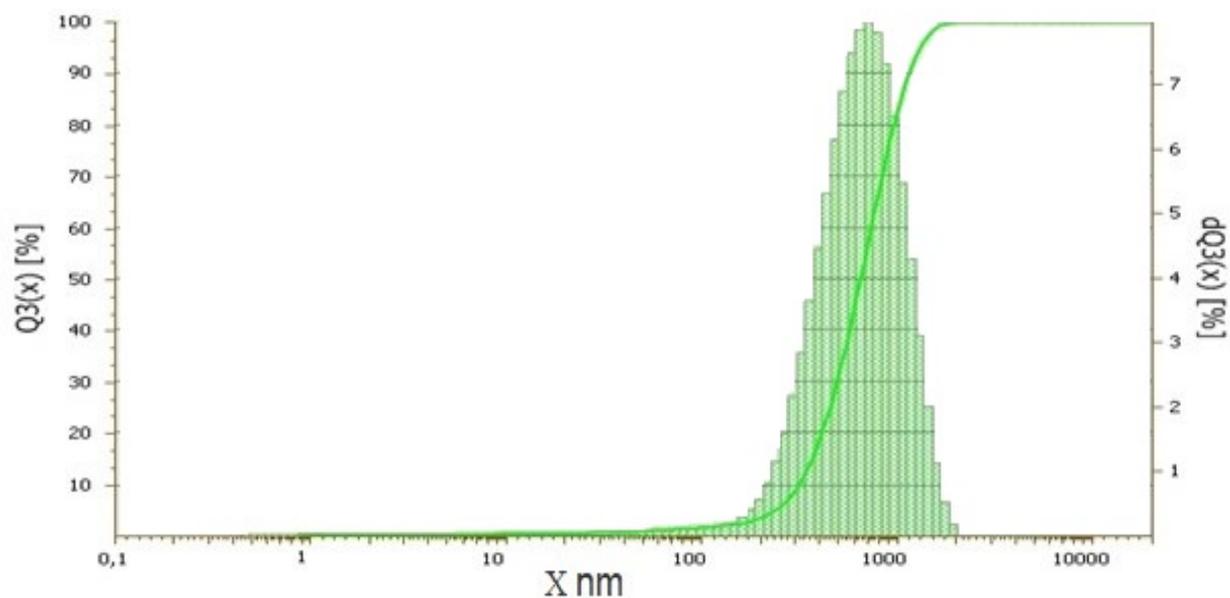
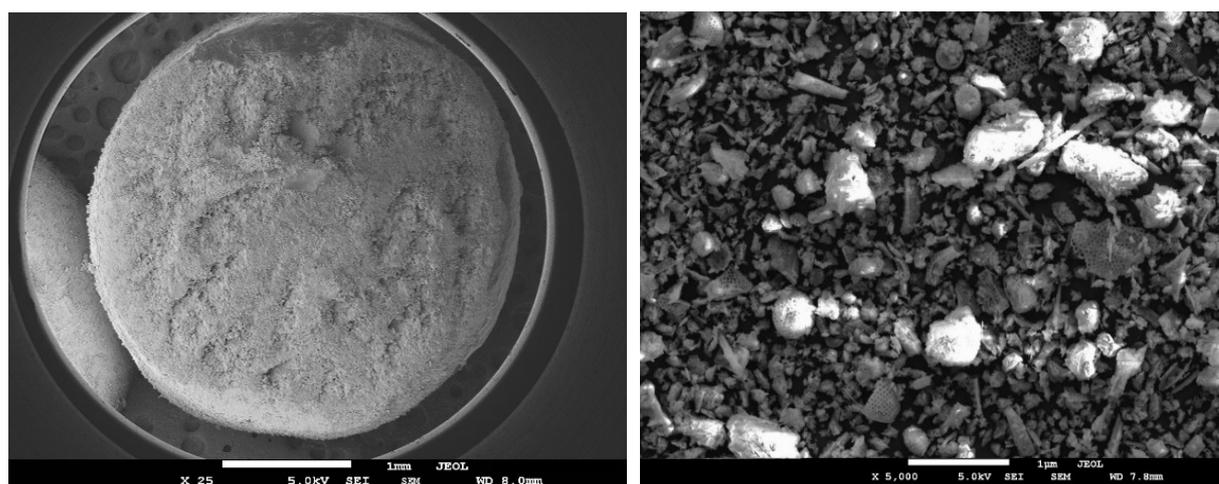


Рисунок 11 – Результаты исследования гранулометрического состава диатомита



а

б

Рисунок 12 – Электронные изображения диатомита Ульяновской области на базе Инзенского месторождения, используемого в данной работе: *а* – снимок частиц с увеличением 250; *б* – снимок частиц с увеличением 5000

Представленные снимки измельченного (добыча, сушка, измельчение ПК «КВАНТ») диатомита (рисунок 12) демонстрируют, что частицы имеют четкую ровную структуру преобладающей обломочной формы, с сохраненной дисперсной структурой, что говорит о лояльном температурном и меха-

ническом воздействии на сырьевой материал.

Исследование изменения свойств диатомита в условиях нагревания является целесообразным, ввиду неоднократного термического воздействия в производственных процессах. Физико-химические процессы, протекающие при термическом разложении диатомита до 1200 °С, оценивались дериватографическим методом.

Полученные данные, представленные на рисунке 13, свидетельствуют о том, что адсорбционная вода удаляется при температуре от 109 °С, так как химически не связана с диатомитовой породой и находится в свободном состоянии на ее поверхности. При температуре 165,3 °С происходит ступенчатое выделение гидратной воды [111, 112].

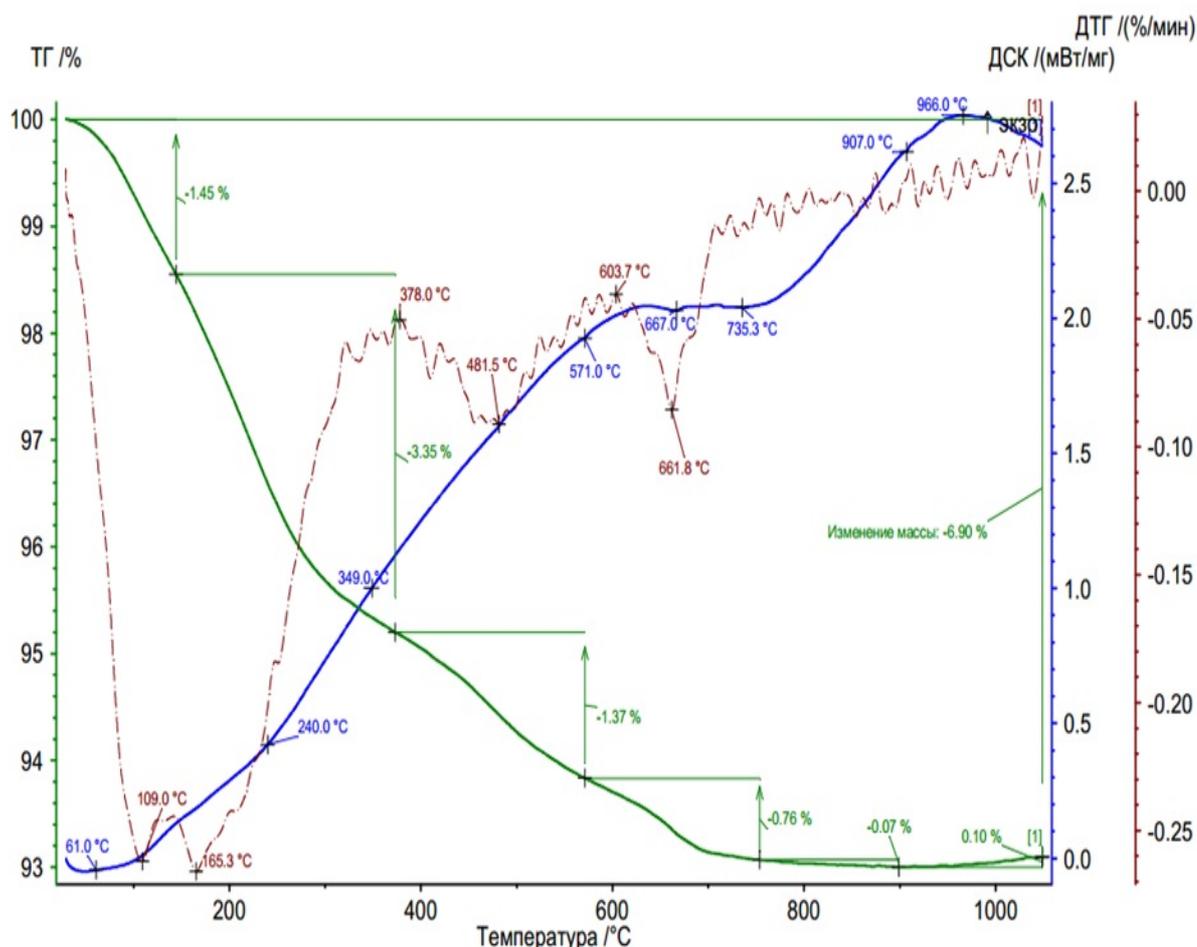


Рисунок 13 – Результаты дериватографического исследования диатомита

Дальнейший нагрев и пик 378 °С демонстрирует потерю диатомитом конституционной воды и как следствие механической прочности. Работа не предусматривает термическую переработку диатомита выше 300 °С, соответственно диатомитовая порода сохранит свои свойства (по аналогии с асбестом) [112].

Сопоставление результатов проведенных исследований, с промышленными требованиями позволяет сделать вывод о том, что совместно с ПК "КВАНТ" исследованы свойства и оптимизирован способ производства функционального ультрадисперсного наполнителя – диатомита.

3.2 Исследование механических, реологических, теплофизических характеристик, разработанных функциональных концентратов

3.2.1 Оптимизация технологии производства ФКУН

Проведенные исследования диатомитового сырья Инзенского месторождения позволили выбрать корректную технологию производства ФКУН. Технология получения ФКУН проводилась по двух-стадийной схеме.

Первая стадия заключалась в опудривании ультрадисперсным концентратом диатомит гранулированного ПЭВД и СЭБГП. Концентрация исходного сырья и материалов представлена в таблице 15.

Таблица 15 – Концентрация исходных материалов

Исходное сырье	Концентрация, [%]		
Диатомит	10	20	30
ПЭВД	90	80	70
СЭБГП	90	80	70

Процесс опудривания производился в металлической ультразвуковой виброванне. В результате постоянного контактного соприкосновения гранул ПЭВД и СЭБГП, статический заряд, накапливавшейся на поверхности, спо-

способствовал налипанию частиц ультрадисперсного наполнителя Инзенского месторождения.

Вторая стадия заключалась в термической переработке экструзионным способом полученных функциональных концентратов. Композиции перерабатывали смешением в расплаве на двухшнековом экструдере фирмы “Jiangsu Xinda Science & Technology” (Китай) с диаметром шнека 20 мм, представленным на рисунке 14.



Рисунок 14 – Получение концентратов на двухшнековом экструдере фирмы “Jiangsu Xinda Science & Technology” (Китай)

В процессе производства, путем ступенчатого подбора для стабильного технологического процесса были оптимизированы все технические режимы производства ФКУН на основе ПЭВД (ФКУН-1), представленные в таблице 16.

По аналогии была проведена работа по оптимизации режимов для производства ФКУН на основе СЭБГП (ФКУН-2). Режимы переработки представлены в таблице 17.

Таблица 16 – Оптимизированные технологические режимы производства ФКУН-1

Показатель / значение									
Температура, [°C]									
Цилиндр (зона)				Переходник (зона)		Головка (зона)			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
120	160	170	180	200	190	190	190	219	205
Частота вращения двигателя, Hz					Скорость сонаправленных шнеков, об/мин				
26					130				

Таблица 17 – Оптимизированные технологические режимы производства ФКУН-2

Показатель / значение									
Температура, [°C]									
Цилиндр (зона)				Переходник (зона)		Головка (зона)			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
120	180	195	200	225	215	215	215	210	205
Частота вращения двигателя, Hz					Скорость сонаправленных шнеков, об/мин				
26					130				

Из полученных данных следует, что оптимизированные температурные режимы для производства ФКУН-2 несколько выше, чем в процессе производства ФКУН-1, это связано с разветвлённой структурой макромолекул и большого количества коротких ветвей, наличие которых завязано с процессами сополимеризации исходного сырья – СЭБГП [8].

На основании проведенного этапа работ можно сделать заключение о том, что оптимизированные режимы производства позволили получить качественные концентраты ФКУН-1, ФКУН-2, в виде гранул, с установленными концентрациями диатомитовой породы.

3.2.2 Изготовление экспериментальных образцов на основе ФКУН с целью исследования реологических и деформационно-прочностных свойств

Методом литья под давлением на машине Politest (компании Ray-Ran) из полученных композитов (с установленными концентрациями диатомита) изготавливались экспериментальные образцы.

В таблице 18 приведены основные технические характеристики оборудования.

Таблица 18 – Технические характеристики инжекционно-литьевой машины

Показатель	Значение
Максимальное давление, [бар]	430
Максимальный объем пробы, [см ³]	48
Максимальный размер образца, [мм]	L – 175; Н – 40; δ – 12,7
Электропитание, [В/Гц]	220/50
Мощность, [Вт]	100

Гранулированный функциональный концентрат подвергался плавлению при температуре материального цилиндра 240-255 °С, в пятиминутном интервале. Далее осуществлялся впрыск расплава в литьевую форму, нагретую до 60 °С и давлении 8 бар в течении одной минуты, как представлено на рисунке 15.

Полученные образцы извлекались из формы и конденсировались по ГОСТ 12423-66, далее образцы испытывались согласно установленным методикам [113] и стандартам, определенным в главе 2.



Рисунок 15 – Приготовление образцов для определения механических характеристик

3.2.3 Исследование физико-механических и реологических характеристик ФКУН

Физико-механические и реологические свойства полученных композитов ФКУН-1 и ФКУН-2 были обработаны и сведены в таблицу 19.

Таблица 19 – Физико-механические и реологические свойства функционального концентрата ультрадисперсного наполнителя

Показатель	ПЭВД	ФКУН-1			СЭБГП	ФКУН-2		
		Концентрация диатомита, [%]				Концентрация диатомита, [%]		
		10	20	30		10	20	30
A_p , [кДж/м ²]	37,5	42,4	45,9	34,7	42,3	46,5	47,2	33,3

Показатель	ПЭВД	ФКУН-1			СЭБГП	ФКУН-2		
		Концентрация диатомита, [%]				Концентрация диатомита, [%]		
		10	20	30		10	20	30
$E_{изг}$, [МПа]	167,3	180,3	233,6	305,6	227,6	293,5	337,0	356,0
$E_{раст}$, [МПа]	182,0	189,0	276,0	413,6	287,4	391,5	497,0	599,0
σ_T , [Мпа]	8,2	9,3	7,7	7,3	9,2	9,3	7,9	7,2
ПТР, [г/10мин]	0,3	0,3	0,2	0,1	0,6	0,4	0,3	0,3
ε , [%]	164	166	123	84	1130	1138	908	642

Испытанные образцы (рисунок 16) на основе ПЭВД продемонстрировали более выраженный характер падения характеристик. При дальнейшем анализе полученных показателей модуля упругости следует, что введение твердых частиц наполнителей всегда сопровождается увеличением модуля упругости материалов (рисунок 17, 18). Частицы наполнителя имеют более высокую жесткость чем исходный полимер, то есть при приложении нагрузки практически не деформируются, они так же ограничивают деформацию полимера (как ПЭВД, так и СЭБГП), что в свою очередь приводит к повышению модуля упругости полученных функциональных концентратов (рисунок 17, 18). На представленных диаграммах наблюдается рост модуля упругости при введении от 10 % наполнителя, причем наиболее высокими показателями модуля упругости обладают концентраты, как на основе ПЭВД так и на основе СЭБГП, наполненные диатомитом 30 %. По всей видимости форма частиц в виде пластин ультрадисперсного диатомита Инзенского месторождения

оказывает усиливающий эффект при наполнении обеих матриц.

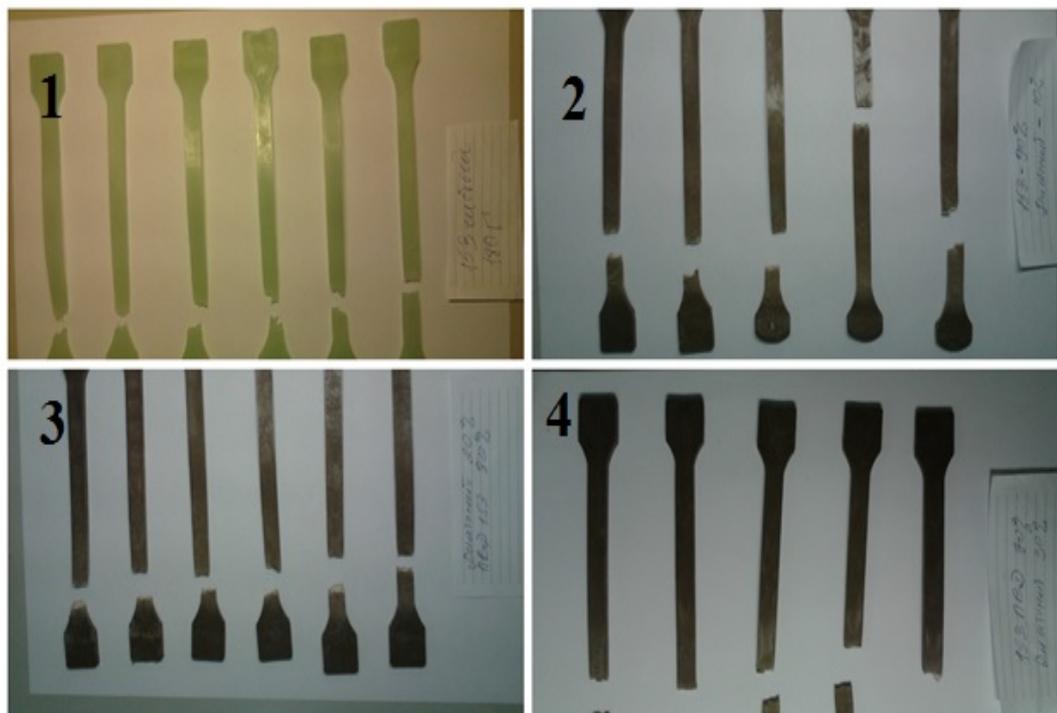


Рисунок 16 – Механическое поведение испытанных образцов с различными концентрациями диатомита: 1 – 100 % ПЭВД; 2 – 90 % ПЭВД + 10 % диатомита; 3 – 80 % ПЭВД + 20 % диатомита; 4 – 30 % ПЭВД + 30 % диатомита

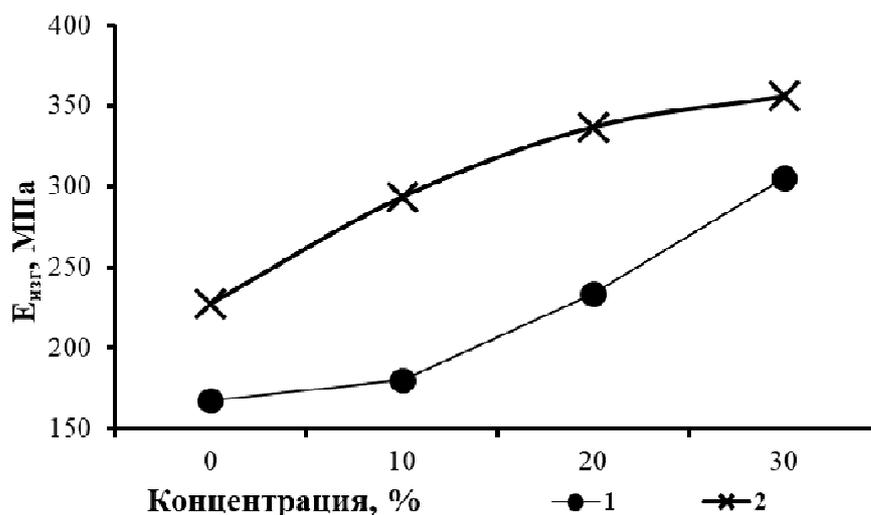


Рисунок 17 – Показатели модуля упругости при изгибе, полученные при различных концентрациях диатомита в полимере: 1 – ПЭВД; 2 – СЭБГП

Из диаграмм (рисунок 17, 18) следует, что в области концентраций 20-

30 % масс. диатомита у образцов на основе СЭБГП наблюдается резкий скачок роста модуля упругости, это наблюдается в поведении самих образцов (рисунок 19) во время испытаний.

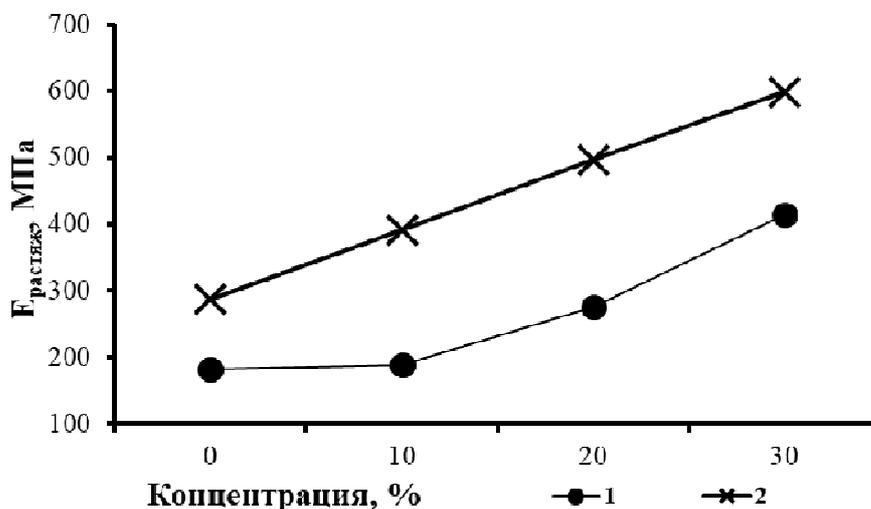


Рисунок 18 – Показатели модуля упругости при растяжении, полученные при различных концентрациях диатомита в полимере: 1 – ПЭВД; 2 – СЭБГП



Рисунок 19 – Изображения испытанных образцов с различными концентрациями диатомита: 1 – 100 % СЭБГП; 2 – 90 % СЭБГП + 10 % диатомита; 3 – 80 % СЭБГП + 20 % диатомита; 4 – 30 % СЭБГП + 30 % диатомита

Очевидно, такое повышение модуля упругости связано, не только с

формой самих частиц, но и с наличием передачи напряжения от полимера к наполнителю. Такая передача возможна лишь в случае адгезионной взаимосвязи между полимером и частицами наполнителя.

Повышение показателя модуля упругости зависит от трех групп факторов: свойств полимера, природы наполнителя (ультрадисперсных частиц диатомитовой породы Инзенского месторождения), и уровня межфазного взаимодействия между ними [114].

Диаграмма зависимости относительного удлинения от концентрации диатомита Инзенского месторождения, представленная на рисунке 20, показывает падение значения показателей относительного удлинения при концентрации диатомита от 20 % для двух полимерных систем.

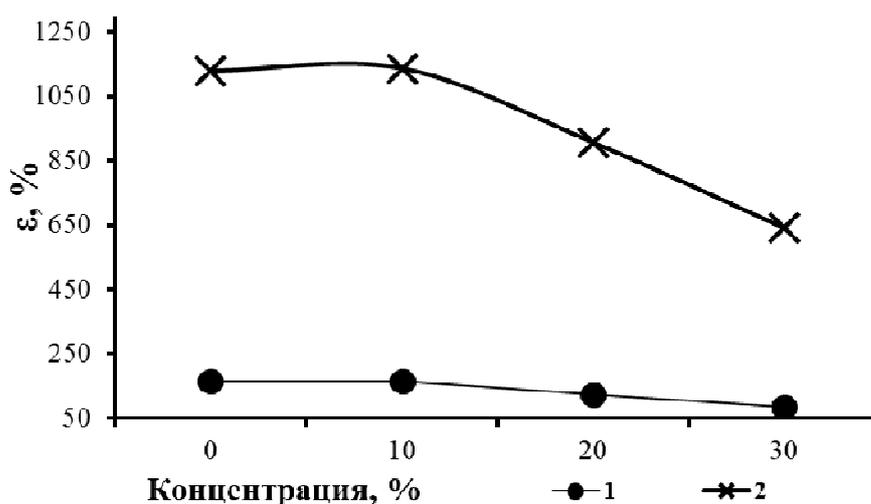


Рисунок 20 – Показатели относительного удлинения при разрыве, полученные при различных концентрациях диатомита в полимере: 1 – ПЭВД; 2 – СЭБГП

Можно предположить, что снижение показателей ФКУН с различными концентрациями относительно исходных полимеров обусловлено приближением к критическому уровню концентрации между исходным диатомитом и полимерной системы, наступающей при концентрации – 20 %. Возможно это происходит из-за образования агломератов, препятствующих

дальнейшей организации регулярной надмолекулярной структуры.

На представленном рисунке 21 предел текучести у образцов на основе ПЭВД и СЭБГП при введении диатомита снижается на 10 % (для ПЭВД) и 20 % (для СЭБГП).

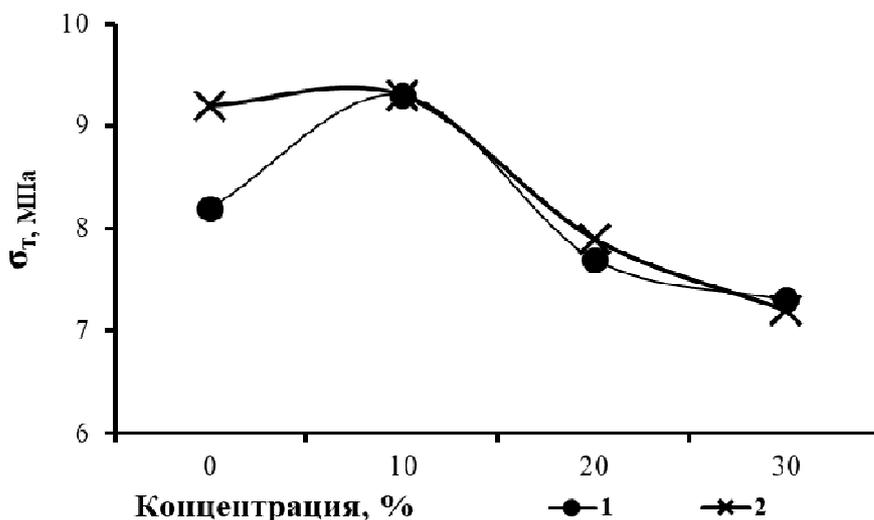


Рисунок 21 – Показатели предела текучести при растяжении образцов, полученные при различных концентрациях диатомита в полимере: 1 – ПЭВД; 2 – СЭБГП

В исследованном диапазоне концентраций, предел текучести у композитов (рисунок 21) с концентрацией 10 % диатомита выше, чем у исходных полимеров (ПЭВД и СЭБГП). Необходимо отметить, что обе полимерные системы достигают максимального значения предела текучести при растяжении с более низким содержанием наполнителя. Очевидно, что на поверхности частиц наполнителя имеет место формирование плотного пограничного слоя, свойства в котором под влиянием адгезионного взаимодействия с поверхностью существенно изменились [114-116].

Одним из информативных методов оценки вязкости расплава наполненных полимерных систем, является определение зависимости показателя текучести расплава (ПТР) композитов от содержания наполнителя (рисунок 22). Исследование реологических свойств, наполненных полимеров ПЭВД и

СЭБГП ультрадисперсным наполнителем диатомит, показало заметное снижение значений ПТР функциональных концентратов ультрадисперсного наполнителя в области концентраций от 20 до 30 % мас., представленных на рисунке 22.

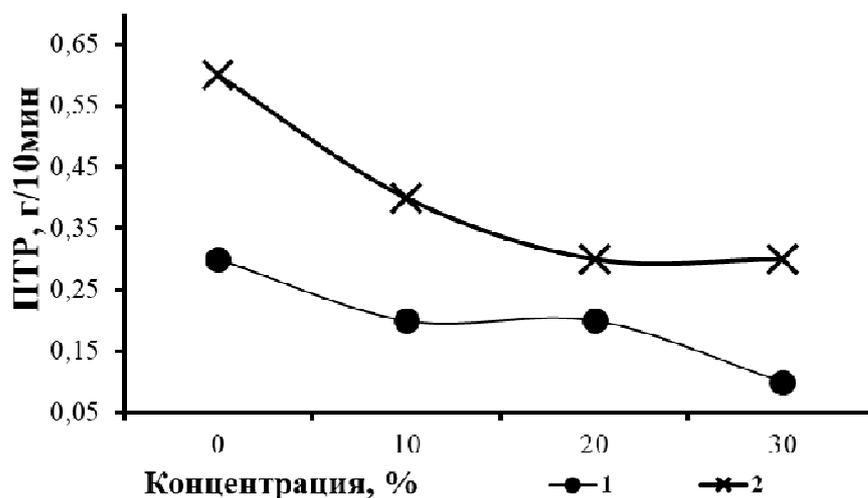


Рисунок 22 – Показатели текучести расплава, полученные при различных концентрациях диатомита в полимере: 1 – ПЭВД; 2 – СЭБГП

С увеличением концентрации диатомита в композитах до 30 % наблюдается понижение текучести их расплавов. Предположительно, это связано с тем, что достигнутое адгезионное взаимодействие между частицами ультрадисперсного наполнителя диатомитовой породы с расплавом полимера обуславливает снижение термодинамической и кинетической гибкости, что и обуславливает замедление протекания релаксационных процессов. Склонность к диспергированию ультрадисперсных частиц диатомита и образованию наноразмерных обломков, так же оказывает влияние на протекающие процессы.

Приведённые данные на диаграммах дают основания полагать, что полученные ФКУН на основе полимерной матрицы СЭБГП с концентрацией диатомита 10 – 20 % мас., более равномерно распределены в полимерной системе с минимальным содержанием агломератов, что и определяет наибо-

лее высокие физико-механические показатели в сравнении с содержанием диатомита 30 %. В этом случае превалирует эффект передачи напряжения от сополимера к диатомиту.

Для подтверждения этого эффекта были получены электронные снимки ФКУН-1 и ФКУН-2, представленные на рисунке 23, с концентрацией диатомита 20 %.

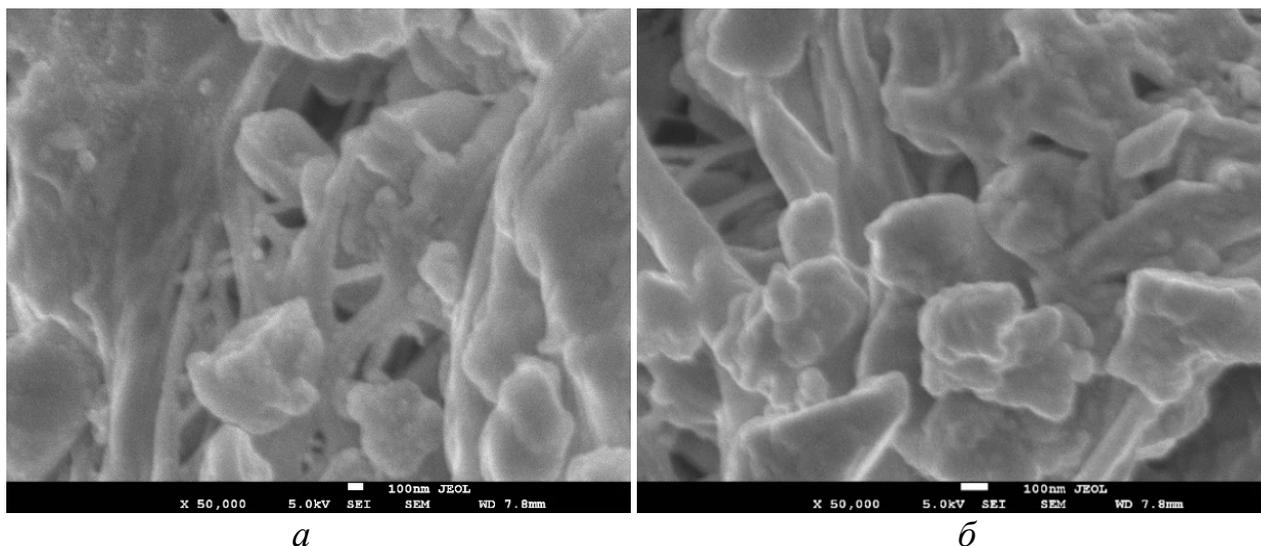


Рисунок 23 – Электронные снимки ФКУН при содержании Диатомита 20 %:
a – ФКУН-1; *б* – ФКУН-2

Сравнение полученных электронных снимков позволило установить, что частицы наполнителя с превалирующей обломочной формой, распределены в межструктурных областях полимерных систем, что говорит о хорошей адгезионной связи между исходными компонентами и корректно подобранных температурных режимов и схеме переработки.

При концентрации диатомита свыше 20 % в полимерных матрицах ПЭВД и СПЭБГ происходит ухудшение механических показателей, причем в полимерной матрице ПЭВД этот эффект носит более выраженный характер. Такое поведение обусловлено несколькими факторами, один из которых – образование большого количества агломератов, второй – потеря прочной адгезионной связи между исходными компонентами, что подтверждено резуль-

татами физико-механических показателей и электронными снимками.

Наиболее значимыми показателями повышения удельной работы ударной вязкости композитов (рисунок 24) является ультрадисперсность и концентрация частиц.

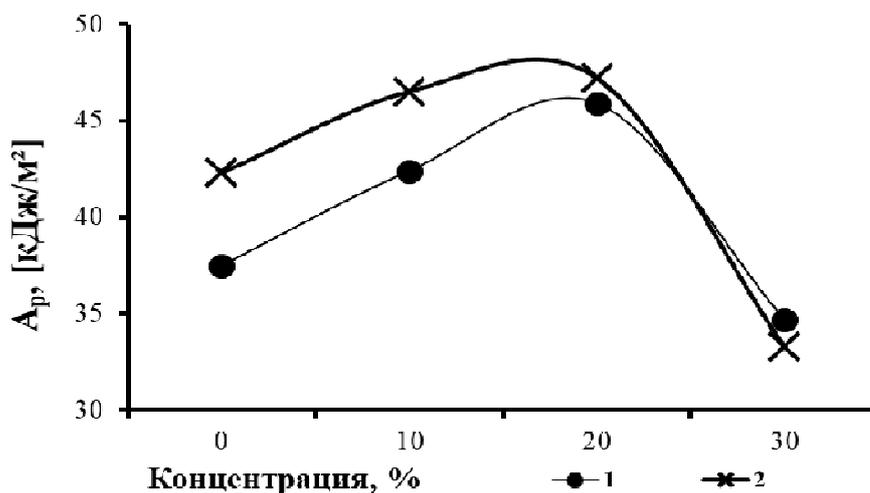


Рисунок 24 – Показатели удельной работы ударной вязкости по Изоду с надрезом, полученные при различных концентрациях диатомита в полимере:
1 – ПЭВД; 2 – СЭБГП

Максимальное значение удельной работы ударной вязкости по Изоду с надрезом достигается в композитах с содержанием 20 % наполнителя (для ПЭВД и СЭБГП) и превышает этот показатель по сравнению исходными показателями в диапазоне концентраций 10 – 20 %. Таким образом, можно сделать вывод, что наличие ультрадисперсных частиц диатомитовой породы оказывает значительное влияние на условия ударного разрушения материала.

У всех полученных композитов наблюдается снижение удельной работы ударной вязкости по Изоду с надрезом при концентрации наполнителя 30 %, и характерным разрушением (рисунок 25, 26).

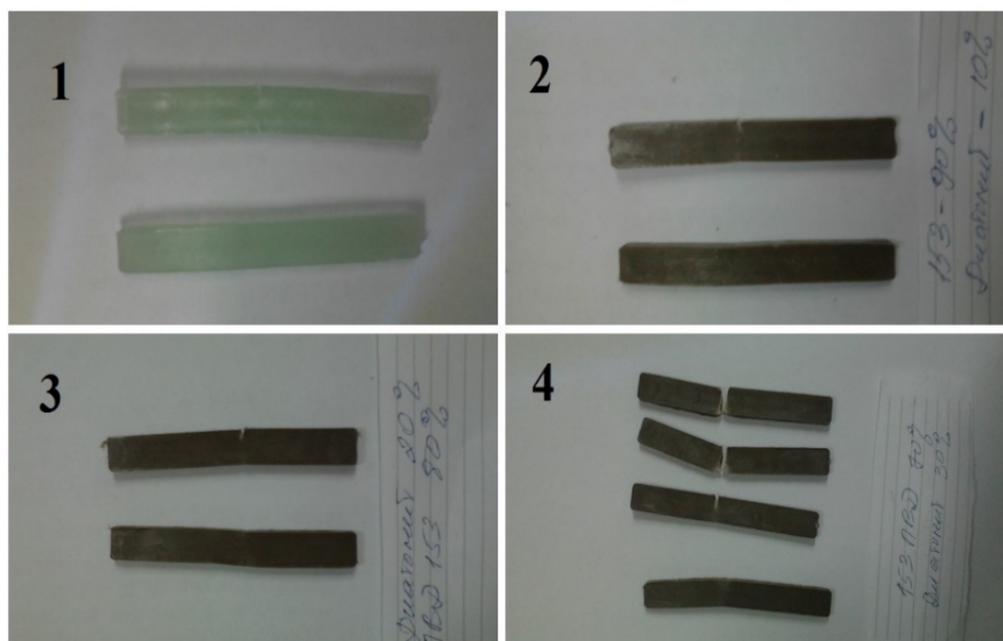


Рисунок 25 – Изображения образцов, после проведенных испытаний на определение удельной работы ударной вязкости по Изоду, с различными концентрациями диатомита на основе ПЭВД: 1 – 100 % ПЭВД; 2 – 90 % ПЭВД + 10 % диатомита; 3 – 80 % ПЭВД + 20 % диатомита; 4 – 30 % ПЭВД + 30 % диатомита

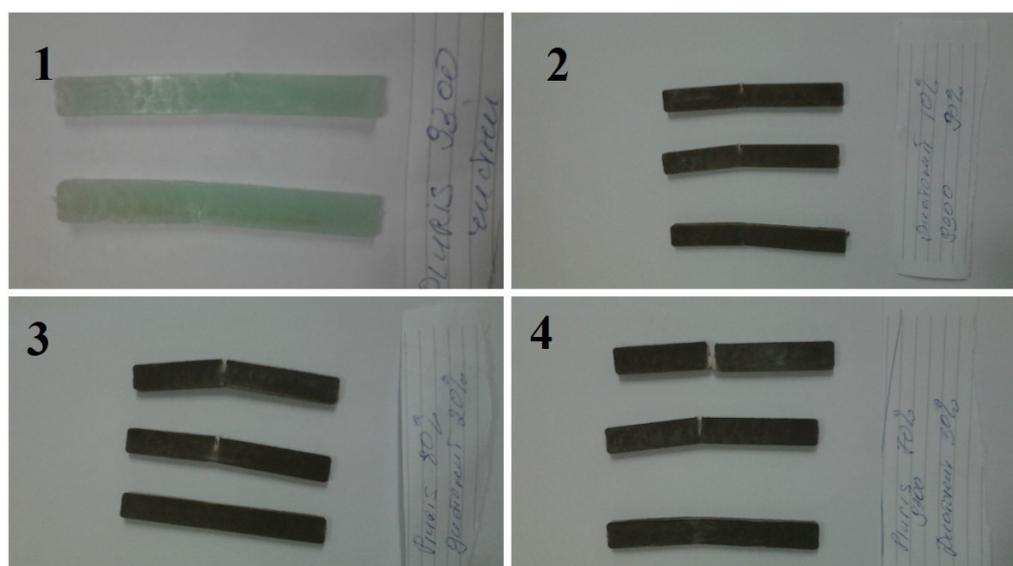


Рисунок 26 – Изображения образцов, после проведенных испытаний на определение удельной работы ударной вязкости по Изоду, с различными концентрациями диатомита на основе СЭБГП: 1 – 100 % СЭБГП; 2 – 90 % СЭБГП + 10 % диатомита; 3 – 80 % СЭБГП + 20 % диатомита; 4 – 70 % СЭБГП + 30 % диатомита

Во время ударного воздействия в полученных композитах, в зоне удара действуют значительные локальные напряжения, разрушающие полимер матрицы. Однако этому поведению ударной нагрузки препятствует наличие номинальной концентрации ультрадисперсных частиц диатомита (как продемонстрировано на рисунках 25 – 3, 26 – 3. Установлено, что увеличению удельной работы ударной вязкости в присутствии ультрадисперсных частиц способствует рассеивание энергии удара на отслоение полимера от природного наполнителя и увеличение пути микротрещин.

По данным работ [117, 118] путь микротрещины увеличивается на 10-30 %, а рассеивание энергии удара при отслоении полимера от наполнителя зависит от адгезии в граничном слое.

3.2.4 Исследование теплофизических параметров ФКУН

На следующем этапе работы было исследовано влияние наполнителя на теплофизические и структурные показатели функциональных концентратов. Результаты обработки данных ДСК функциональных концентратов на основе ПЭВД и СЭБГП сведены в таблице 20.

Таблица 20 – Результаты обработки данных ДСК смесей ФКУН-1, ФКУН-2

Состав (ФКУН-1/ФКУН-2 +диатомит)	T _{пл} max., °C		ΔH _{пл.} , Дж/г		Степень кристал. %, ФКУН-1	Степень кристал. %, ФКУН-2
	ФКУН-1	ФКУН-2	ФКУН-1	ФКУН-2		
(100:0)	109,8	125,9	48,4	60,7	16,7	30,7
(90:10)	110,8	126,1	61,8	63,3	21,3	32,0
(80:20)	111,5	126,7	62,3	72,5	21,5	36,6
(70:30)	115,3	126,8	64,7	85,81	22,3	43,3

Приведенные результаты ДСК-анализа экспериментальных образцов

(таблица 20) показали, что изменения в температуре плавления для ФКУН-2 минимальные, в пределах погрешности измерения. Иную картину демонстрирует ФКУН-1 при введении диатомита в полимерную матрицу ПЭВД происходит повышение температуры плавления от 110 °С до 115 °С, связанное с затруднением теплопередачи с увеличением концентрации наполнителя. Анализ значений теплового потока при нагревании композитов ΔН показал его систематическое увеличение при увеличении содержания наполнителей в полимерной системе.

Термограмма чистого полимерного носителя (ПЭВД) и ФКУН-1 с концентрацией 10, 20, 30 % диатомита изображена на рисунке 27.

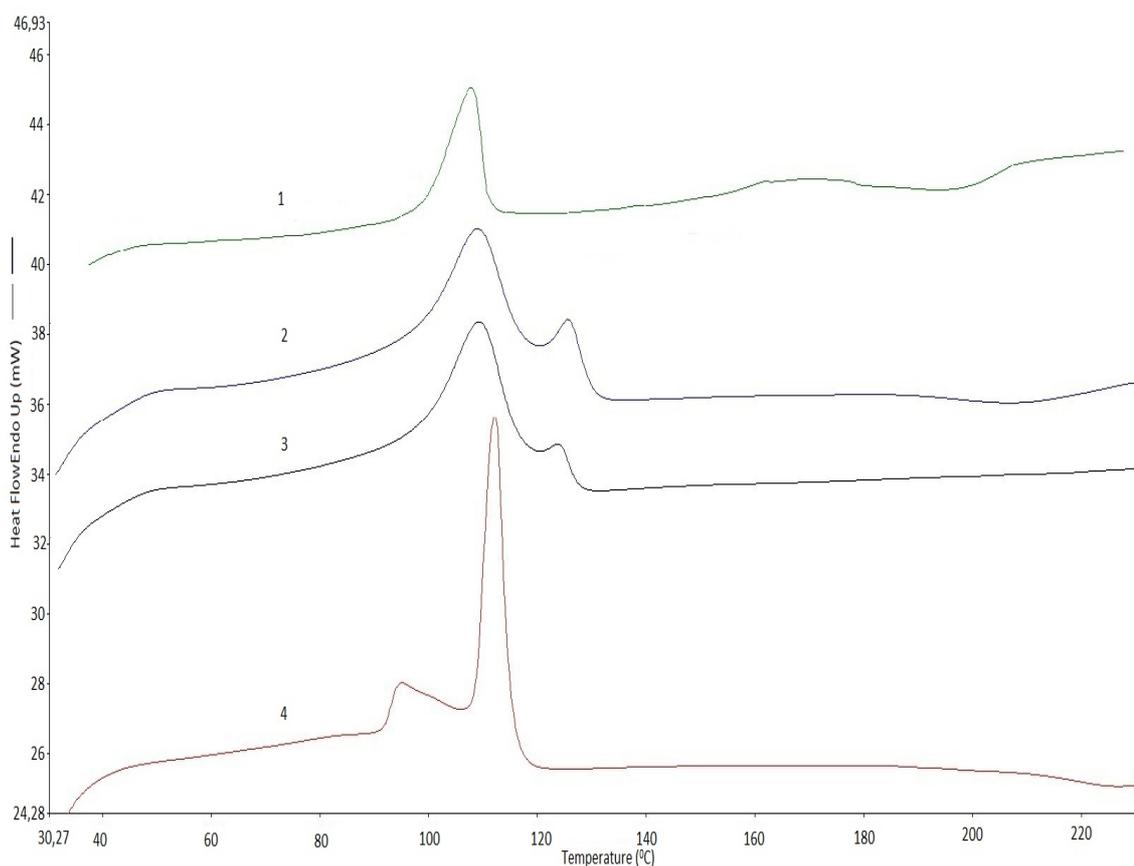


Рисунок 27 – Термограмма 1 – ПЭВД – 100 %; 2 – ПЭВД + 10 % диатомита; 3 – ПЭВД + 20 % диатомита; 4 – ПЭВД + 30 % диатомита

Из представленных термограмм (рисунок 27) следует, что при концен-

трации 10 и 20 % диатомита появляется второй пик, уменьшающийся с ростом концентрации диатомита, при 30% его нет. Можно предположить, что диатомит служит зародышем кристаллизации для ПЭВД - это приводит к образованию мелких кристаллов, объясняющих сдвиг пика термограммы в область более высоких температур. При содержании диатомита 30 % появляется пик при температуре около 90 °С, вероятно связанный с повышением дефектности надмолекулярной структуры полимера [118].

Термограммы СЭБГП с концентрацией 10, 20, 30 % диатомита изображена на рисунке 28.

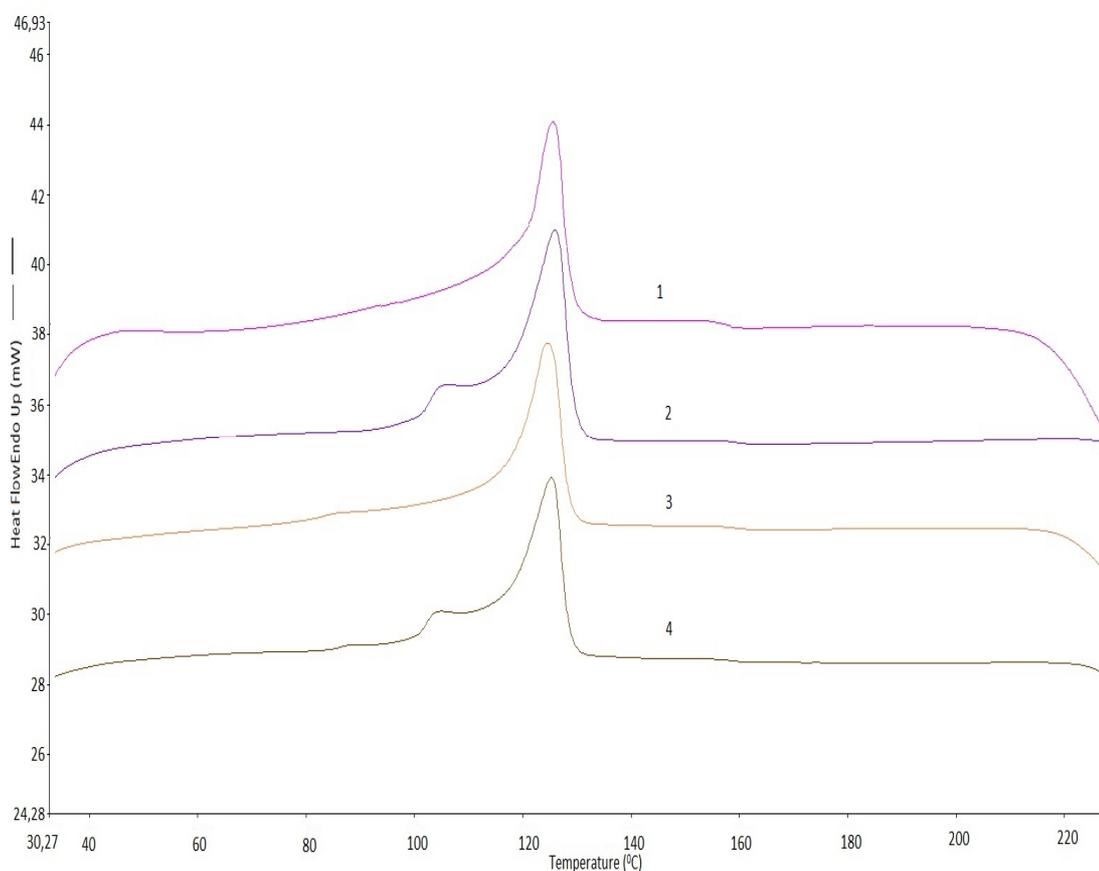


Рисунок 28 – Термограмма 1 – СЭБГП – 100 %; 2 – СЭБГП +10 % диатомита; 3 – СЭБГП +20 % диатомита; 4 – СЭБГП +30 % диатомита

Термограммы (рисунок 28) демонстрируют, что изменения в температуре плавления минимальные, в пределах погрешности измерения. Можно предположить, что влияние частиц наполнителя на процесс кристаллизации в

сополимерной системе значимо отличается от соответствующего эффекта, определенного в полимерной системе ПЭВД, что возможно связано с цепным строением гибких сегментов молекул сополимера, длина которых значительно больше размеров кристаллических областей.

При концентрации диатомита 10 % в СЭБГП наблюдается небольшой пик плавления в диапазоне 115 °С, при концентрации 20 % этот пик исчезает, при концентрации 30 % пик плавления появляется со смещением температуры плавления до 110 °С данные явления связаны, по всей видимости, с аналогичным эффектом повышения дефектности надмолекулярной структуры полимера при содержании диатомита 30 % в полимере ПЭВД [118].

Полученные результаты, позволяют сделать следующее **заключение**:

1. Разработаны функциональные концентраты на основе ПЭВД и СЭБГП с содержанием ультрадисперсного наполнителя природного происхождения 10, 20, 30 % соответственно.
2. Установлено, что ФКУН на основе ПЭВД и СЭБГП с 20 % содержанием ультрадисперсного наполнителя обладают повышенными физико-механическими и термическими характеристиками.
3. Изучено влияние количества и природы ультрадисперсных модифицирующих частиц диатомита на основные физико-механические свойства полимерных систем ПЭВД и СЭБГП. Определены оптимальные составы.
4. Установлено, что введение 20 % ультрадисперсного наполнителя приводит к повышению физико-механических свойств ПЭВД и СЭБГП: модуль упругости при изгибе увеличивается на 39 и 48 % соответственно.
5. Обнаружено, что введение диатомита в СЭБГП в количестве 20 % приводит к повышению модуля упругости при растяжении на 73 %.
6. Обнаружено, что ударная вязкость ФКУН с содержанием – диатомит – 20 % и СЭБГП – 80 % увеличивается на 11 % от исходной величины.
7. Проведенные исследования позволили сделать вывод об эффективности полученных ФКУН на основе ПЭВД и СЭБГП, обладающих комплексом

ценных свойств. Полученные ФКУН можно рекомендовать в качестве перспективных функциональных концентратов для производства многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок с целью улучшения эксплуатационных характеристик.

3.3 Исследование влияния концентратов природных наполнителей на поверхностные слои многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, используемых в высокоскоростных автоматизированных процессах упаковывания

Основные результаты исследований и оптимизации технологии производства тонких многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, не модифицированных полиэтиленовых пленок изложены в материалах [119-123].

Целью данного этапа работы является качественная оценка влияния СК на основе CaCO_3 и ФКУН на основе диатомита, на технологию упаковывания, релаксационные показатели (продольная и поперечная усадка), морфологию поверхности, статический коэффициент трения, величину остаточных напряжений многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм.

3.3.1 Выявление технологических особенностей процессов упаковывания многослойными двухосно-ориентированными термоусадочными полиэтиленовыми пленками (толщиной 50 мкм) в высокоскоростных автоматизированных упаковочных линиях

С уменьшением толщины пленки, упаковочная линия испытывает значительные технические трудности, связанные, с более выраженными дефектами поверхности пленки [99, 100, 104, 105]. На данном этапе работы рассмотрена технологическая схема розлива и упаковывания бутилированной минеральной воды в термоусадочную пленку на высокоскоростных автома-

тизированных линиях (рисунок 29), с последующим выявлением контрольных точек (рисунок 30), вызывающих технологический сбой и осуществлением поиска новых технологических решений данной проблемы.

Технологический процесс розлива минеральной воды представлен на рисунке 29.

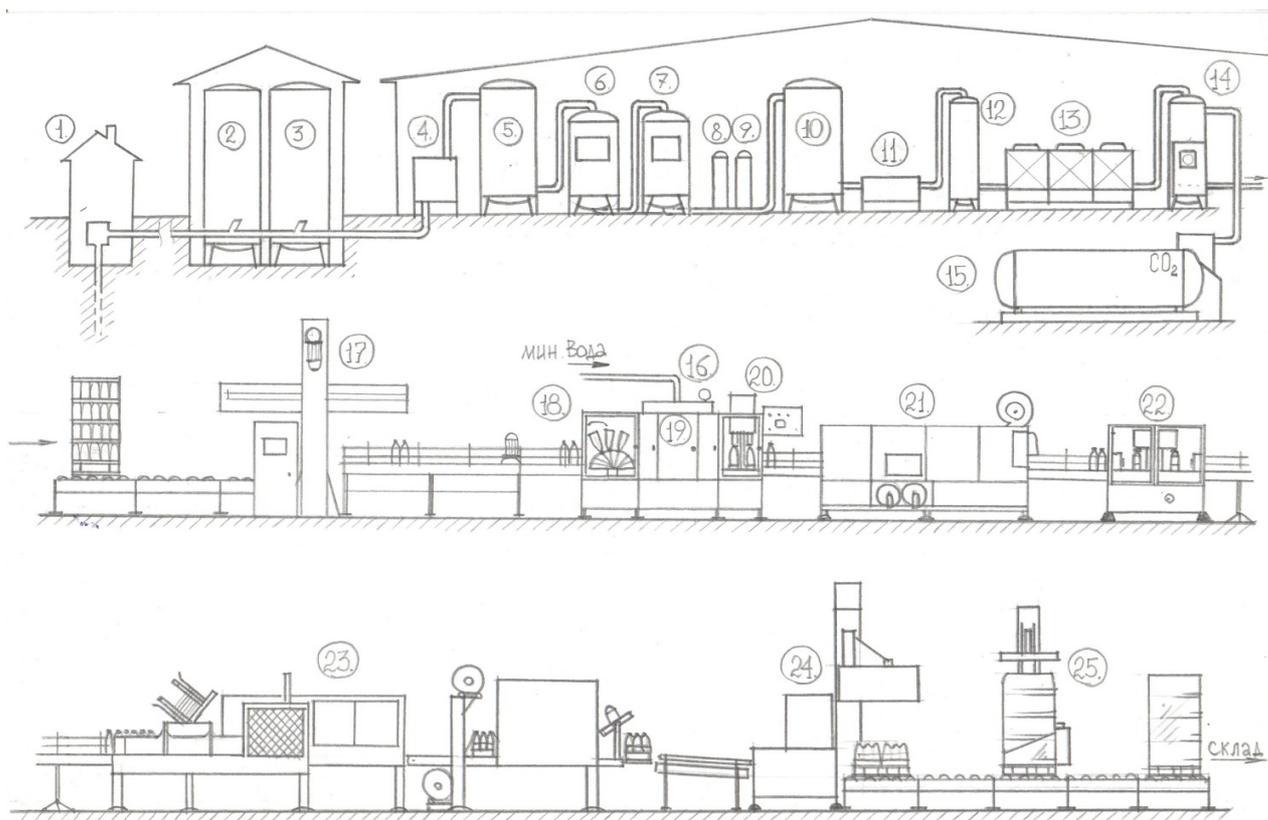


Рисунок 29 – Технологическая схема розлива минеральной воды

Технологический процесс, обеспечивающий выпуск питьевой воды в ПЭТ-бутылках включает следующие этапы:

- подъем воды на поверхность земли (рисунок 29, позиция 1), с последующим транспортированием по трубопроводу от каптажного сооружения до завода;
- хранение минеральной воды и содержание заводских резервуаров (рисунок 29, позиция 2, 3);
- обработка воды (охлаждение, обезжелезивание, фильтрование, обеззаражи-

- вание, насыщение воды двуокисью углерода) (рисунок 29, позиция 4 – 15);
- изготовление бутылок (рисунок 29, позиция 17, 18);
- розлив воды в бутылки и укупорка (рисунок 29, позиция 16, 19, 20);
- Нанесение даты изготовления на бутылку лазерным принтером (рисунок 29, позиция 21);
- этикетирование (рисунок 29, позиция 22);
- упаковка бутылок в термоусадочную полиэтиленовую пленку по схеме 3×2 (рисунок 29, позиция 23);
- укладка упаковок на поддон с последующей обмоткой стретч-плёнкой (рисунок 29, позиция 24, 25);
- транспортировка на склад готовой продукции.

Технология упаковки готовой продукции в термоусадочную пленку заключается в следующем: бутылки в количестве 6 штук с минеральной водой автоматически подаются на упаковочный стол, одновременно через технологическое отверстие (на упаковочном столе), снизу, подается отрезок термоусадочной пленки, с помощью поворотной штанги происходит обертывание бутылок. Получившийся кейс по транспортеру подается в термотоннель. Температура в тоннеле от 100 до 270 °С (в зависимости от используемого материала в упаковке и толщины, объема ПЭТ-тары). Усаженные кейсы по транспортеру подаются на штабелеукладчик (паллетизатор), где происходит укладка на поддоны, с последующей упаковкой стретч-пленкой. Анализ областей появления проблем на линии розлива, позволил выделить следующие контрольные точки, продемонстрированные на рисунке 30.

Эксплуатационные показатели термоусадочной полиэтиленовой пленки нелинейно зависят от ее толщины. Результаты исследований, изложенные в работах [123, 124] указывают на то, что с уменьшением толщины пленки ее поверхность становится чувствительнее к механическим дефектам формирующего инструмента.

Наиболее значимым фактором является то, что при уменьшении тол-

щины имеет место нестабильность стыка слоев из-за предельного напряжения сдвига (этап экструзии). С уменьшением толщины внешних слоев происходит увеличение нестабильности потока расплава из-за постоянного возрастания разности течения скоростей расплава [121].

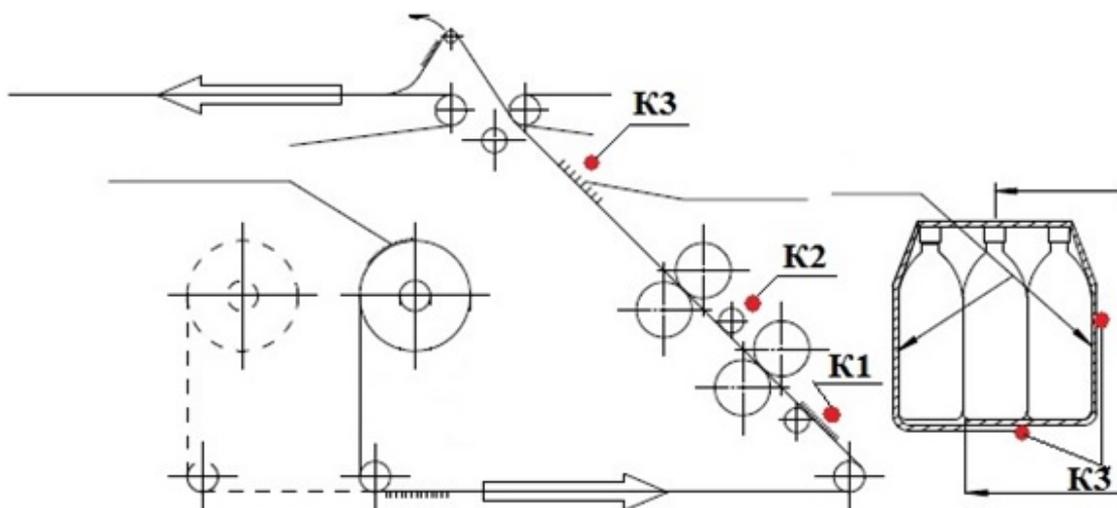


Рисунок 30 – Изображение технологических узлов с выявленными проблемными зонами: К1 замятие пленки на ноже; К2 проскальзывание пленки между тянущими элементами оборудования; К3 падение сформированного кейса с конвейера линии из-за налипания пленки к продукции

Исследования поверхности и поперечного сечения термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм, проведенные с помощью электронного микроскопа, выявили выраженные дефекты поверхности, представленные на рисунке 31, образованию которых, очевидно послужили приведенные выше факторы, влияющие на дальнейшие эксплуатационные показатели.

Обнаруженные дефекты поверхности многослойной термоусадочной двухосно-ориентированной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм (рисунок 31) изменяют величину статического коэффициента трения. Исследования, приведённые в работах [120-122] указывают на то, что статический коэффициент трения (μ_c) можно увеличить путем изменения площади кон-

такта поверхности пленки с поверхностью деталей перерабатывающего оборудования.

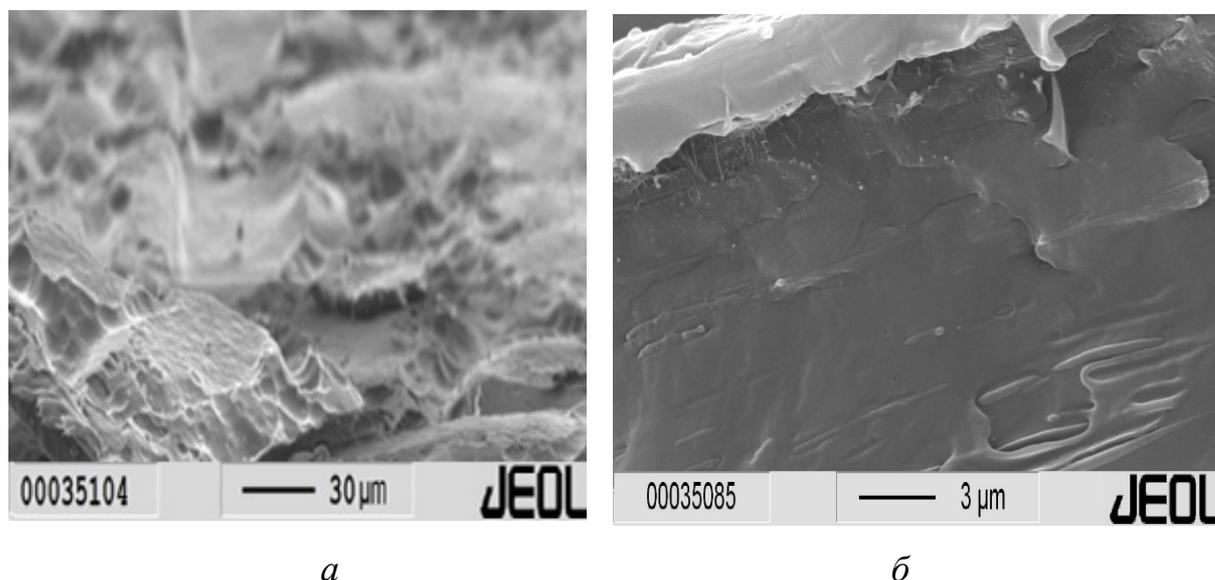


Рисунок 31 – Электронные снимки многослойной термоусадочной двухосно-ориентированной полиэтиленовой пленки толщиной 50 мкм: *а* – поверхность пленки; *б* – поперечное сечение пленки

Для обеспечения данного эффекта поверхность пленки должна содержать модифицирующие частицы соответствующей геометрической формы, предотвращающие проскальзывание между поверхностью пленки и поверхностью узлов машины.

Проведенные исследования многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм, позволили сделать вывод о том, что морфология поверхности и ее дефекты служат основной причиной возникновения технологических сбоях во время упаковки в термоусадочную пленку, на высокоскоростных автоматизированных упаковочных линиях.

3.3.2 Исследование особенностей структуры поверхностных слоев многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, модифицированной СК на основе CaCO_3

Целью данного этапа проводимой работы является качественная оценка влияния СК на основе CaCO_3 (Vatpol 210 PE, CALTECH Y 303) на технологические процессы высокоскоростного автоматизированного упаковывания, релаксационные показатели (продольная и поперечная усадка), морфологию поверхности и величину остаточных напряжений многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм. Ряд работ [125-130] посвящен исследованию эксплуатационных характеристик модифицированных пленок, однако влияние концентрационной зависимости мелонаполненных СК на высокоскоростные процессы упаковки изучено недостаточно широко.

Исследованные СК вводились в полимерное сырье внешних слоев многослойной пленки в массовом количестве 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4 %, с помощью высокоточной дозирующей системы Sysmetric (Израиль). В процессе производства получены образцы пленки с заданными концентрациями.

Образцы пленки с концентрациями СК 1 и 1,5 % соответственно – не удовлетворяли показателям качества по результатам испытаний на определение статического коэффициента трения – μ_c [127, 130]. Рабочий диапазон статического коэффициента трения для пленок толщиной 80 мкм (экспериментально установленным в промышленных условиях) в пределах $\mu_c = 0,23 - 0,30$. Однако достигнутый диапазон значений ($\mu_c = 0,27$) для термоусадочной пленки, толщиной 50 мкм, с модифицированными поверхностными слоями (с концентрациями СК 1 и 1,5 %) не оптимален для высокоскоростного режима работы линии [100, 120-122].

Образцы многослойной термоусадочной пленки, толщиной 50 мкм, с модифицированными поверхностными слоями (с концентрациями СК 3,5 и 4 %) обладали повышенной мутностью.

На основании полученных результатов было принято решение, о том, что образцы многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм, с модифицированными поверхност-

ными слоями (с концентрациями СК 1; 1,5; 3,5; 4 %) вследствие полученных не удовлетворительных качественных характеристик – не подвергать дальнейшим испытаниям и исследованиям.

Механические характеристики [128, 129] полученной многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм, с модифицированными поверхностными слоями сравнивались с показателями исходной многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм и представлены в таблице 21, 22.

Таблица 21 – Механические характеристики многослойной термоусадочной пленки модифицированной СК CALTECH Y 303

Показатель	Содержание модификатора, %			
	0	2,0	2,5	3,0
ПТР, [Г/10мин]	0,57	0,56	0,56	0,55
σ_T , [МПа]				
MD	17,49	18,34	17,27	16,32
CD	11,48	12,74	11,43	10,27
$\sigma_{растяж}$, [МПа]				
MD	22,34	23,98	22,29	21,87
CD	19,77	20,29	19,23	18,65
ϵ , [%]				
MD	355	810	806	805
CD	700	990	987	950
$E_{раст}$, [Мпа]				
MD	18,20	20,54	19,16	18,85
CD	15,74	19,99	16,59	16,06

Продолжение таблицы 21

Показатель	Содержание модификатора, %			
	0	2,0	2,5	3,0
$\sigma_{\text{раздир}}$, [Г]				
MD	130	124	115	102
CD	230	219	205	198
$\sigma_{\text{удар}}$, [Г]	170	132	128	115
Усадочные свойства, [%]				
MD	70	70	70	70
CD	30	30	30	30
μ_c	0,27	0,35	0,37	0,38

Таблица 22 – Механические характеристики многослойной термоусадочной пленки модифицированной СК Vatpol 210 PE

Показатель	Содержание модификатора, %			
	0	2,0	2,5	3,0
ПТР, [Г/10мин]	0,57	0,55	0,55	0,54
σ_T , [МПа]				
MD	17,49	19,27	18,07	17,24
CD	11,48	13,14	12,69	11,09
$\sigma_{\text{растяж}}$, [МПа]				
MD	22,34	25,32	23,14	21,20
CD	19,77	21,21	20,34	19,58
ε , [%]				
MD	355	910	906	897
CD	700	1090	1065	1000

Показатель	Содержание модификатора, %			
	0	2,0	2,5	3,0
$E_{\text{раст}}$, [МПа]				
MD	18,20	22,34	21,02	19,51
CD	15,74	18,02	17,79	17,06
$\sigma_{\text{раздир}}$, [Г]				
MD	130	127	120	117
CD	230	220	214	203
$\sigma_{\text{удар}}$, [Г]	170	143	140	132
Усадочные свойства, [%]				
MD	70	72	70	70
CD	30	27	30	30
μ_c	0,27	0,36	0,38	0,38

С увеличением концентрации СК на основе CaCO_3 до 3 % наблюдается снижение ПТР, как представлено на рисунке 32.

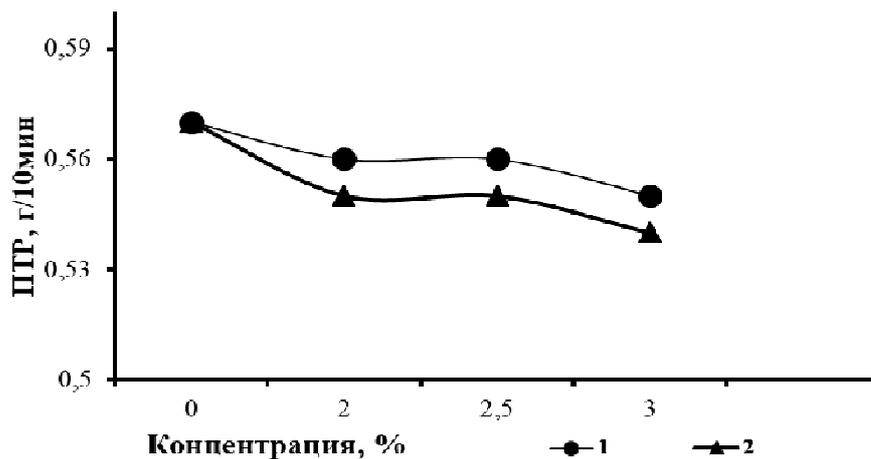


Рисунок 32 – Зависимость ПТР от концентрации СК на основе CaCO_3 в поверхностных слоях пленки: 1 – СК CALTECH Y 303; 2 – СК Vatpol 210 PE

По всей видимости это связано с тем, что твердые частицы наполните-

ля (1 – 4 мкм) не деформируются в расплаве, тем самым препятствуя его течению.

Сравнительный анализ полученных образцов пленки показал, что с увеличением концентрации СК Vatpol 210 PE, CALTECH Y 303 до 2 % наблюдается рост деформационно-прочностных характеристик многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм. Однако с увеличением концентрации от 2,5 % СК обеих марок соотношение концентрация/деформация показывает монотонное снижение.

Эффект повышения физико-механических показателей (представленных на рисунках 33, 34, 39, 40) связан с наличием концентраторов напряжений в виде частиц CaCO_3 .

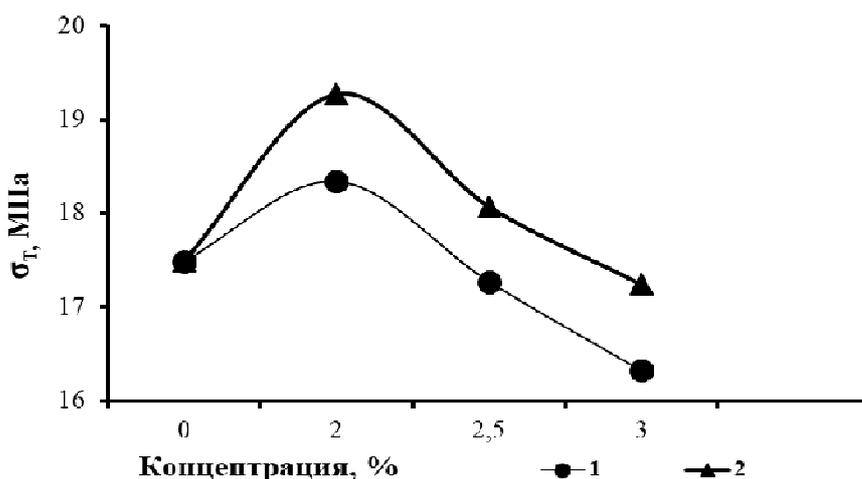


Рисунок 33 – Зависимость предела текучести (MD) от концентрации СК на основе CaCO_3 в поверхностных слоях пленки: 1 – СК CALTECH Y 303; 2 – СК Vatpol 210 PE

В виду малых объемов концентраций СК – 2 % происходит образование граничного слоя, представляющего собой часть объема общей полимерной матрицы и частиц мела, препятствующего разрушению пленки при проведении механических испытаний. С увеличением концентрации СК от 2,5 % обеих марок микронеоднородность в общей полимерной системе становится критической, приводящей к снижению прочностных характеристик из-за об-

разований концентрированных частиц мела (рисунок 35).

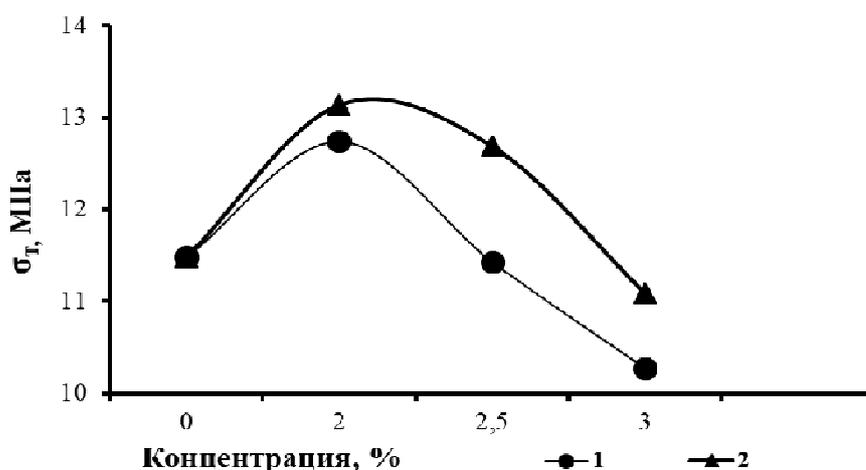


Рисунок 34 – Зависимость предела текучести (CD) от концентрации СК на основе CaCO₃ в поверхностных слоях пленки: 1 – СК CALTECH Y 303; 2 – СК Vatpol 210 PE

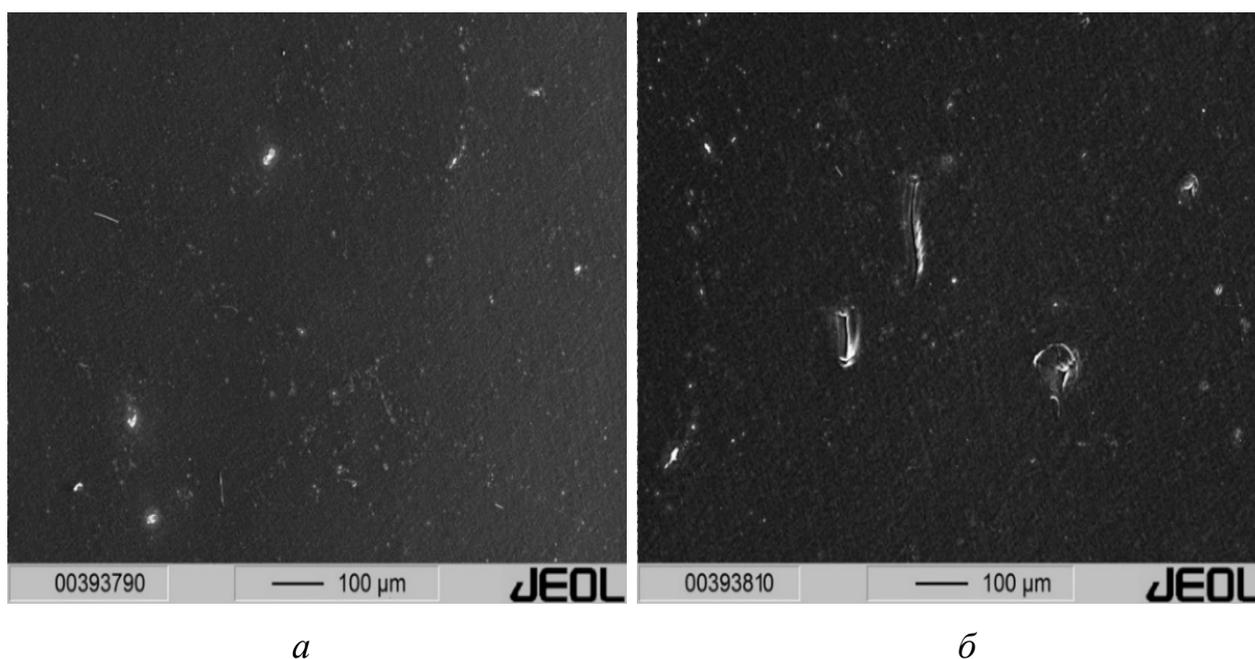


Рисунок 35 – Электронные снимки поверхности многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки толщиной 50 мкм: а – поверхность, модифицированная СК Vatpol 210 PE – 2,5 %; б – поверхность, модифицированная СК CALTECH Y 303 – 2,5 %

Полученные снимки (рисунок 35) показали, что в обоих случаях части-

цы мела (размером 2 – 4 мкм) распределены по поверхности пленки. Модифицированная поверхность термоусадочной пленки, рисунок 35 – б, демонстрирует образование выраженных участков с агломератами, для понимания природы их образования были получены электронные снимки с использованием EDX спектроскопии. На основании полученных результатов, проведенных исследований (рисунок 36 – 38), можно сделать **закключение**: обнаруженные участки с агломератами на поверхности пленки – это локальные образования концентрированных частиц мела, образующихся при концентрации СК на основе CaCO₃ от 2,5 %.

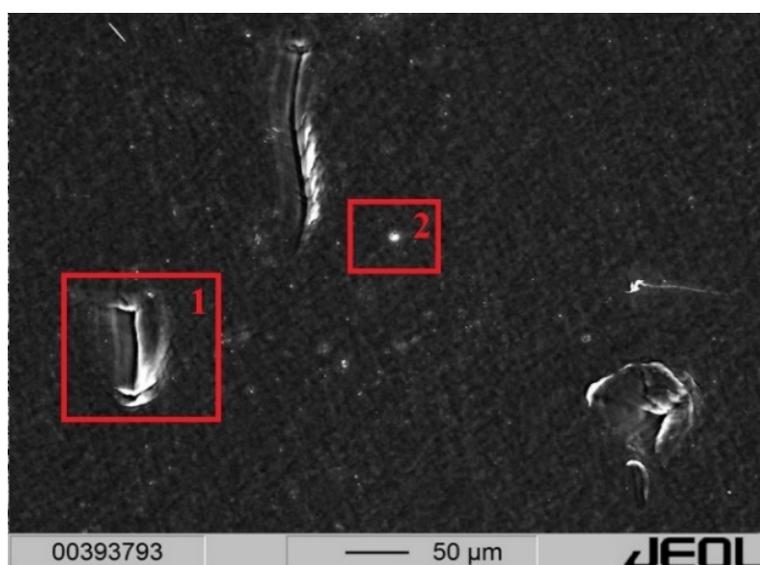


Рисунок 36 – Электронный снимок поверхности пленки с выделенными областями для проведения EDX спектроскопии

На рисунке 37, 38 имеет наличие участков с крупными частицами мела (размером 3 мкм) в поверхностных слоях объясняют пониженные физико-механические характеристики пленки при использовании СК CALTECH Y 303 в сравнении с полученными результатами пленки, где применялся СК Vatpol 210 PE.

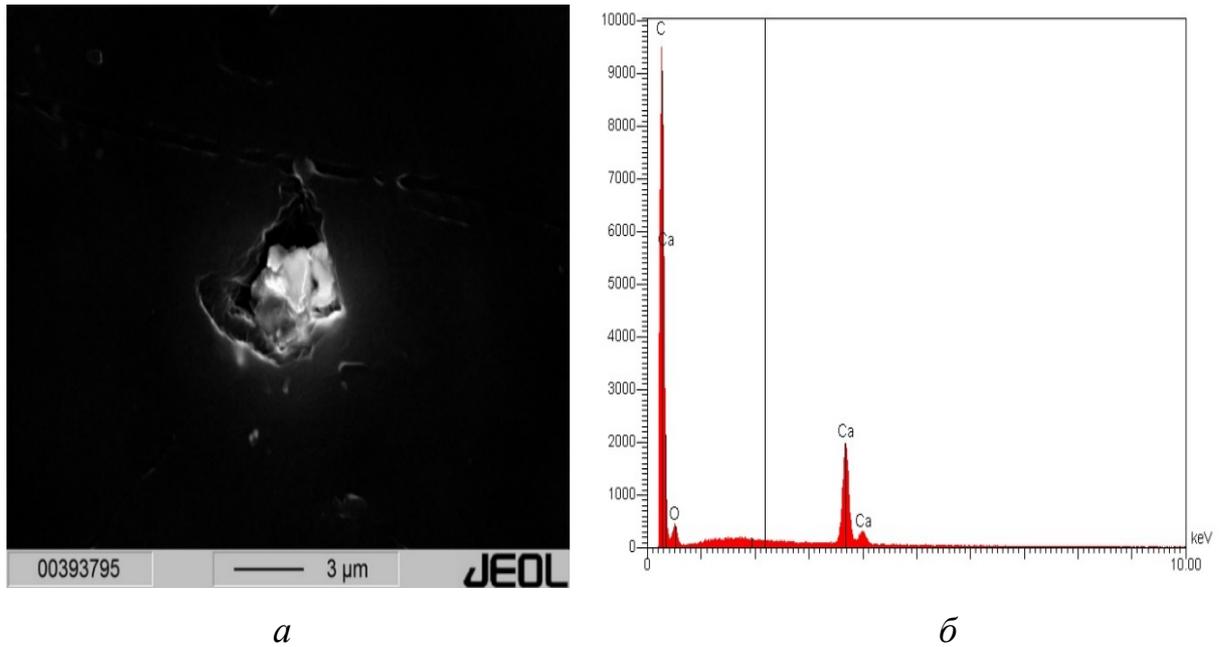


Рисунок 37 – Комплексное исследование поверхности пленки: *a* – электронный снимок выделенной области 1; *б* – EDX спектроскопия выделенной области

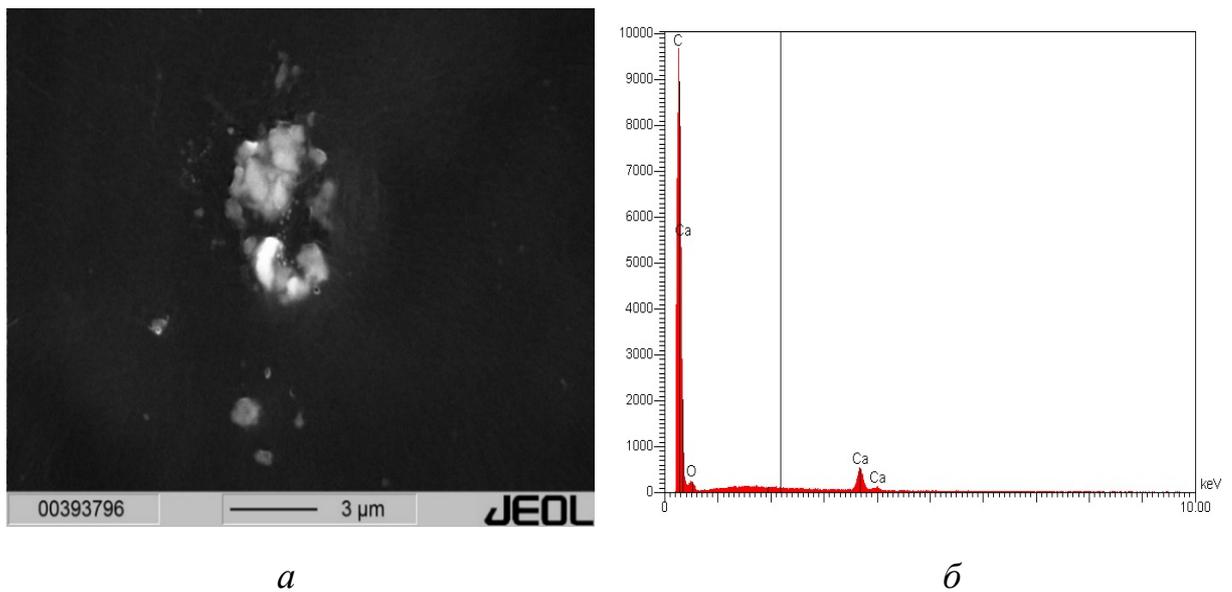


Рисунок 38. Комплексное исследование поверхности пленки: *a* – электронный снимок выделенной области 2; *б* – EDX спектроскопия выделенной области

С увеличением концентрации СК на основе CaCO_3 (Vatpol 210 PE, CALTECH Y 303) до 2 % в поверхностных слоях пленки наблюдается рост

прочности при растяжении в двух направлениях, представленной на рисунках 39 и 40.

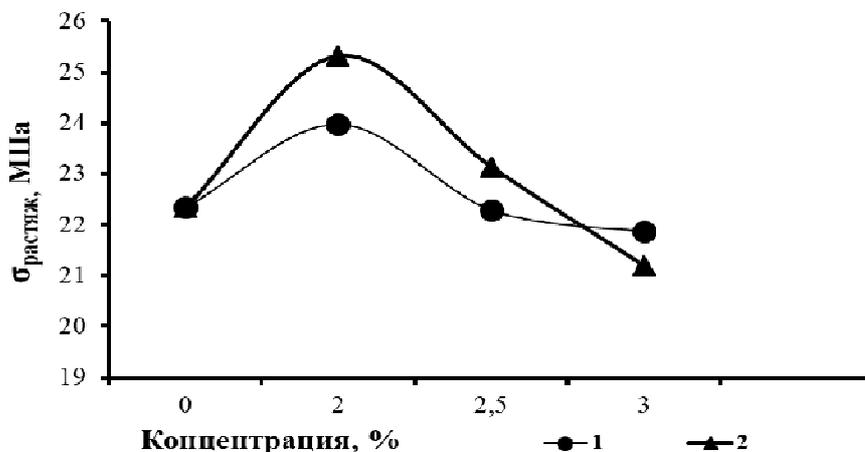


Рисунок 39 – Зависимость прочности при растяжении (MD) от концентрации СК на основе CaCO₃ в поверхностных слоях пленки:
1 – СК CALTECH Y 303; 2 – СК Vatpol 210 PE

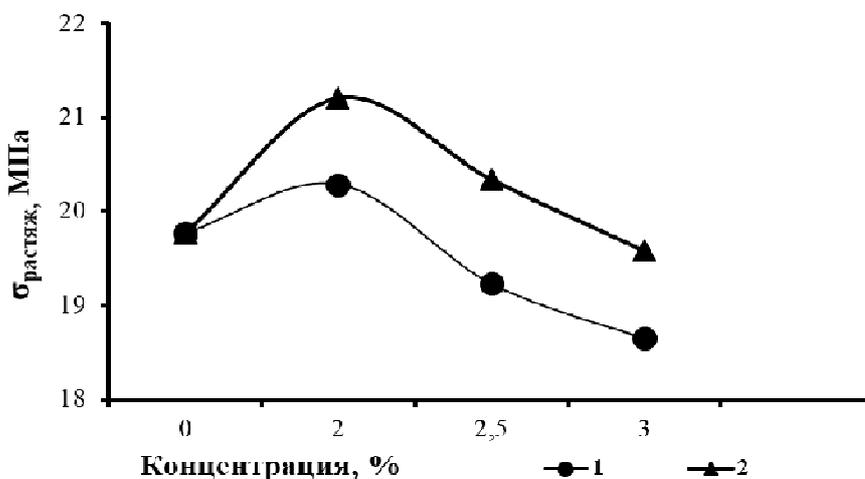


Рисунок 40 – Зависимость прочности при растяжении (CD) от концентрации СК на основе CaCO₃ в поверхностных слоях пленки: 1 – СК CALTECH Y 303; 2 – СК Vatpol 210 PE

Очевидно, это связано с тем, что происходящие изменения в общей полимерной матрице поверхностных слоев, приводят к образованию армированной структуры (граничного слоя), в свою очередь, определяющих улучшение прочностных свойств многослойной двухосно-ориентированной тер-

моусадочной полиэтиленовой пленки.

Зависимость относительного удлинения при разрыве (представленная на рисунке 41, 42) демонстрирует наиболее высокий показатель при концентрации СК на основе CaCO_3 – 2 %, что свидетельствует о достижении оптимального адгезионного взаимодействия между частицами CaCO_3 , являющимися концентраторами напряжения, и общей полимерной системы.

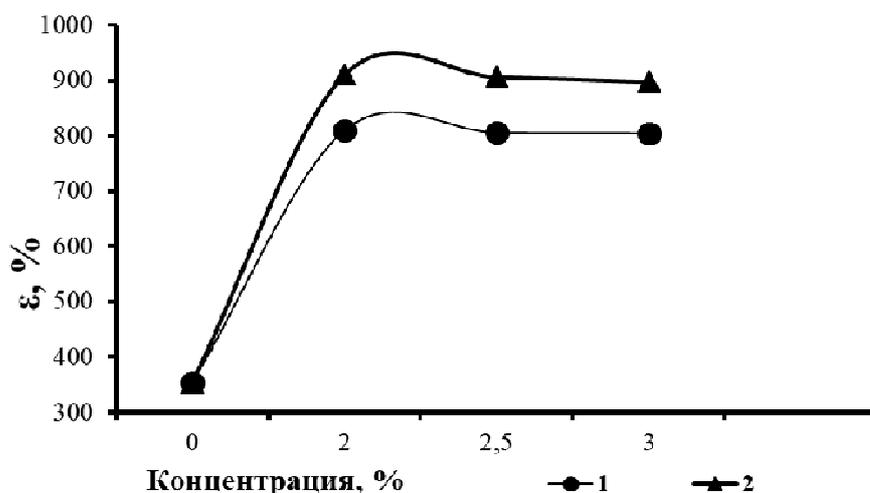


Рисунок 41– Зависимость относительного удлинения при разрыве (MD) от концентрации СК на основе CaCO_3 в поверхностных слоях пленки: 1 – СК CALTECH Y 303; 2 – СК Vatpol 210 PE

С увеличением концентрации СК наблюдается некоторое падение показателей как в продольном, так и в поперечном направлении, тем не менее достигнутые показатели относительного удлинения при разрыве с использованием СК обеих марок с концентрацией СК – 3 % выше чем у исходного образца пленки.

Зависимость статического коэффициента трения от концентрации СК на основе CaCO_3 в поверхностных слоях пленки представлена на графике изображенным на рисунке 43.

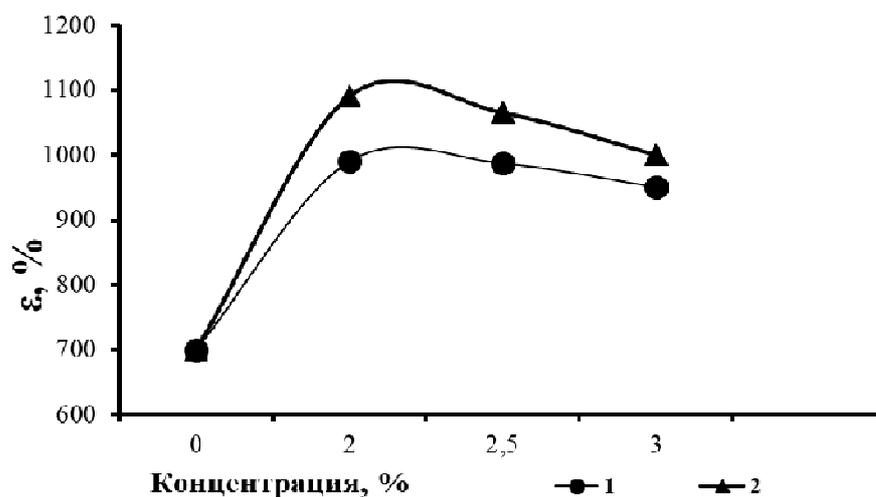


Рисунок 42 – Зависимость относительного удлинения при разрыве (CD) от концентрации СК на основе CaCO₃ в поверхностных слоях пленки: 1 – СК CALTECH Y 303; 2 – СК Vatpol 210 PE

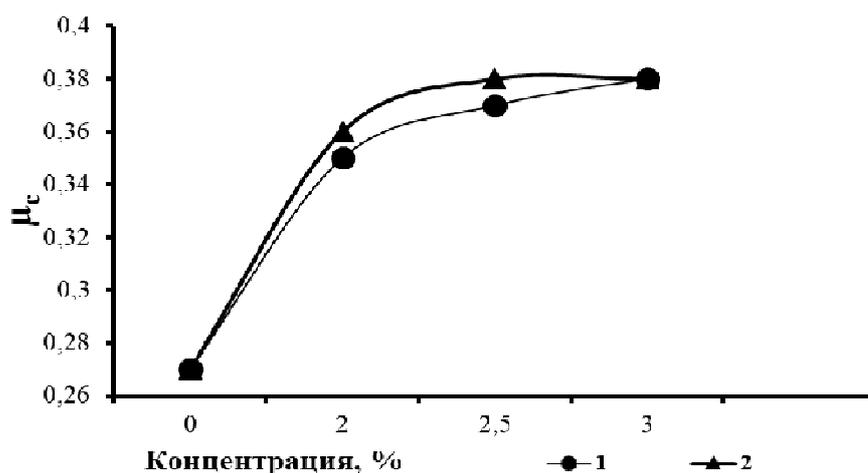


Рисунок 43 – Зависимость статического коэффициента трения от концентрации СК на основе CaCO₃ в поверхностных слоях пленки: 1 – СК CALTECH Y 303; 2 – СК Vatpol 210 PE

Промышленные испытания образцов многослойной термоусадочной полиэтиленовой пленки с модифицированными поверхностными слоями СК на основе CaCO₃ (Vatpol 210 PE, CALTECH Y 303) показали, что стабильность работы упаковочного узла на автоматизированной высокоскоростной линии розлива минеральной воды (предприятие ООО «ТЭСТИ», г. Железно-

водск, пос. Иноземцево) достигается при концентрации 3 % СК Vatpol 210 PE, CALTECH Y 303 с установленным показателем статического коэффициента трения – 0,38.

Значимые показатели эксплуатационных свойств многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, определяющие прочность, стойкость к проколу в процессах эксплуатации, представлены на рисунке 44.

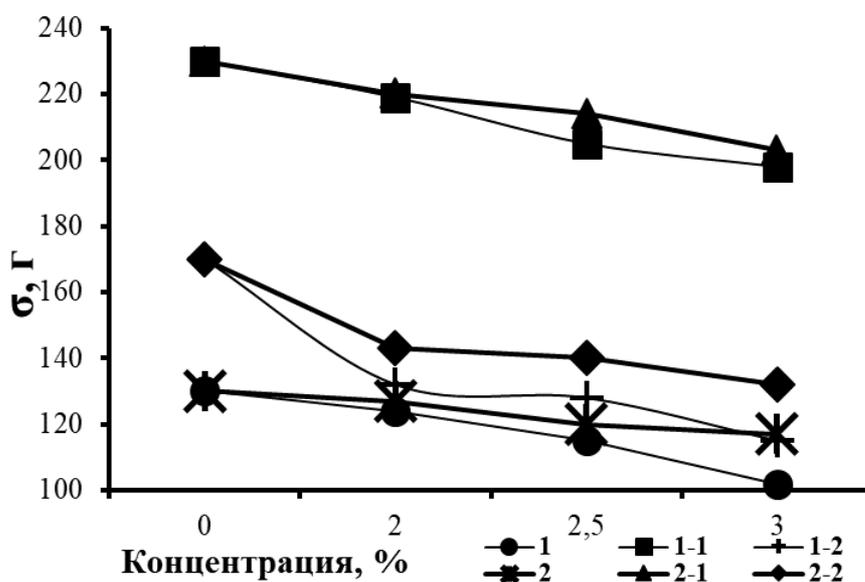


Рисунок 44 – Диаграмма зависимости эксплуатационных показателей от концентрации СК на основе CaCO₃ в поверхностных слоях пленки: 1 – σ_{раздир} (MD) СК CALTECH Y 303; 1-1 – σ_{раздир} (CD) СК CALTECH Y 303; 1-2 – σ_{удар} СК CALTECH Y 303; 2 - σ_{раздир} (MD) СК Vatpol 210 PE; 2-1 – σ_{раздир} (CD) СК Vatpol 210 PE; 2-2 – σ_{удар} СК Vatpol 210 PE

Полученные диаграммы демонстрируют, что значения эксплуатационных показателей (прочность на раздир по Элмендрфу и стойкость к удару) с увеличением концентрации СК обоих марок от 2 % - снижаются по отношению к показателям не модифицированной многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки. По достижению 3 % СК CALTECH Y 303 показатель прочности на раздир по Элмендорфу

снижается на 21 % в продольном направлении, на 14 % в поперечном направлении относительно показателей не модифицированной многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, те же показатели с СК Vatpol 210 PE при концентрации 3 % снижается на 10 % в продольном направлении, на 12 % в поперечном. Показатель стойкости к удару при использовании СК CALTECH Y 303 при концентрации 3 % падает на 32 %, с использованием СК Vatpol 210 PE снижается на 22 %. Величина модуля упругости и прочности при растяжении при достижении концентрации 3 % СК обоих марок находится в том же диапазоне значений полученных для не модифицированной многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки.

На основании полученных результатов с использованием СК Vatpol 210 PE, CALTECH Y 303 для модификации свойств многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки можно сделать следующее **заключение:**

- величина статического коэффициента трения образцов многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм, с модифицированными поверхностными слоями СК на основе CaCO_3 Vatpol 210 PE, CALTECH Y 303 с концентрацией – 1; 1,5 % – не оптимальна для высокоскоростного режима работы автоматизированных упаковочных линий ($\mu_c = 0,27$);
- образцы многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм, с модифицированными поверхностными слоями СК Vatpol 210 PE, CALTECH Y 303 с концентрациями СКП 3,5; 4 % обладали повышенной мутностью;
- с увеличением концентрации СК Vatpol 210 PE, CALTECH Y 303 до 2 % наблюдается рост деформационно-прочностных характеристик многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм. Однако с увеличением концентрации от 2,5 % СК обоих

марок соотношение концентрация/деформация показывает монотонное снижение;

- эффект повышения физико-механических показателей связан с наличием концентраторов напряжений в виде частиц CaCO_3 . В виду малых объемов концентраций СК – 2 % происходит образование граничного слоя, представляющего собой часть объема общей полимерной системы и частиц мела, препятствующего разрушению пленки при проведении механических испытаний;

- с увеличением концентрации СК от 2,5 % обеих марок микронеоднородность в общей полимерной системе становится критической, приводящей к снижению прочностных характеристик из-за образований концентрированных частиц мела;

- наибольшая эффективность работы упаковочного узла на автоматизированной высокоскоростной линии розлива минеральной воды (предприятие ООО «ТЭСТИ», г. Железноводск) достигается при концентрации 3 % СК Vatpol 210 PE, CALTECH Y 303 с установленным показателем статического коэффициента трения $\mu_c = 0,38$, однако полученные значения эксплуатационных характеристик при концентрации 3 % СК Vatpol 210 PE, CALTECH Y 303 (прочность на раздир, стойкость к удару, прочность при растяжении) - не удовлетворяют достигнутым показателям не модифицированной многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм, и значит исследуемые СК Vatpol 210 PE, CALTECH Y 303 не могут быть использованы для модификации свойств многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм.

3.3.3 Исследование особенностей структуры поверхностных слоев многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, модифицированной разработанными ФКУН на основе природного наполнителя

На данном этапе работы оценивалось качественное влияние ФКУН на технологию упаковывания, релаксационные показатели (продольную и поперечную усадки), морфологию поверхности и величину остаточных напряжений многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм. Свойства полученного ФКУН представлены в таблице 23.

Исследованные добавки вводились в полимерное сырье внешних слоев многослойной пленки в массовом количестве 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5 4 % масс. с помощью высокоточной дозирующей системы Sysmetric (Израиль).

Таблица 23 – Свойства функционального концентрата

Марка	Носитель	Наполнитель	Концентрация наполнителя в матрице, [%]	Цвет	ПТР, [г/10 мин]	ρ , [г/см ³]
ФКУН-1	ПЭВД	Диатомит	20	Светло-бежевый	0,25	0,94
ФКУН-2	СЭБГП	Диатомит	20	Светло-бежевый	0,29	0,94

Механические характеристики [103, 104] полученной многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм, с модифицированными поверхностными слоями сравнивались с показателями не модифицированной многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной пленки, толщиной 50 мкм, представлены в таблице 24, 25.

Таблица 24 – Механические характеристики термоусадочной пленки модифицированной ФКУН-1

Показатель	Содержание модификатора, %							
	0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
ПТР, [Г/10мин]	0,57	0,57	0,57	0,57	0,56	0,56	0,56	0,55
σ_T , [МПа]								
MD	17,49	19,60	20,71	21,28	21,40	21,97	21,37	20,35
CD	11,48	13,27	13,79	14,00	14,05	14,24	14,02	13,58
$\sigma_{растяж}$, [МПа]								
MD	22,34	23,94	24,05	25,76	26,34	26,98	26,21	25,82
CD	19,77	20,45	20,96	22,44	22,62	23,12	22,57	21,91
ϵ , [%]								
MD	355	420	510	712	737	815	765	701
CD	700	807	937	1010	1057	1070	1004	964
$E_{раст}$, [Мпа]								
MD	18,20	23,66	19,75	23,49	17,74	18,50	25,16	19,18
CD	15,74	18,51	18,51	23,47	16,57	16,76	16,52	16,06
$\sigma_{раздир}$, [Г]								
MD	130	147	150	170	175	185	178	164
CD	230	210	200	215	215	221	218	207
$\sigma_{удар}$, [Г]	170	170	170	170	165	165	160	157
Усадочные свойства, [%]								
MD	70	70	68	70	67	70	70	70
CD	30	28	30	30	27	30	27	30
μ_c	0,27	0,28	0,30	0,32	0,34	0,36	0,37	0,38

Таблица 25 – Механические характеристики термоусадочной пленки модифицированной ФКУН-2

Показатель	Содержание модификатора, %							
	0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
ПТР, [Г/10мин]	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57	0,56	0,56	0,56
σ_T , [МПа]								
MD	17,49	19,94	21,15	22,03	22,35	23,54	24,01	23,70
CD	11,48	14,41	14,84	15,44	15,92	16,87	16,80	16,09
$\sigma_{растяж}$, [МПа]								
MD	22,34	24,80	25,15	25,30	26,47	27,81	27,91	27,54
CD	19,77	21,70	22,03	22,99	23,91	24,15	24,15	23,19
ϵ , [%]								
MD	355	670	721	824	890	914	960	954
CD	700	1090	1100	1115	1120	1150	1200	1174
$E_{раст}$, [Мпа]								
MD	18,20	21,20	22,75	23,47	24,81	25,84	26,24	26,14
CD	15,74	19,64	19,87	20,71	21,17	22,15	22,01	21,60
$\sigma_{раздир}$, [Г]								
MD	130	154	160	181	182	185	179	169
CD	230	241	245	250	254	254	249	235
$\sigma_{удар}$, [Г]	170	180	185	190	193	195	184	175
Усадочные свойства, [%]								
MD	70	70	70	70	70	70	70	70
CD	30	30	30	30	30	30	30	30
μ_c	0,27	0,28	0,30	0,33	0,35	0,37	0,38	0,38

Сравнительный анализ полученных образцов пленки показал, что с увеличением концентрации ФКУН до 4 % наблюдается снижение ПТР (ри-

сунок 46).

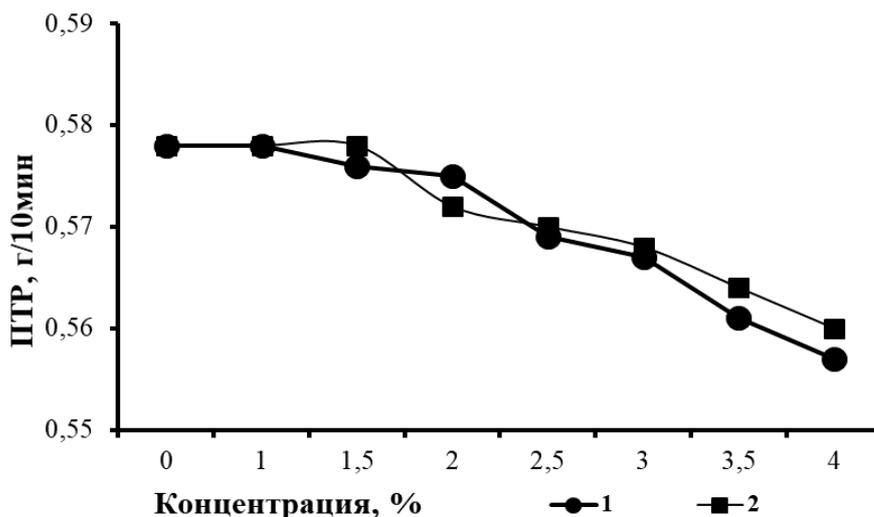


Рисунок 46 – Зависимость ПТР от концентрации ФКУН в поверхностных слоях пленки: 1 – ФКУН-1; 2 – ФКУН-2

Предельное адгезионное взаимодействие между полимерной системой и частицами природного наполнителя обуславливает снижение термодинамической и кинетической гибкости молекул, что возможно приводит к замедлению протекания релаксационных процессов.

Образец пленки с концентрацией ФКУН-1 демонстрирует изменение более выраженного характера, связанный, по всей видимости с его полимерным носителем (ПЭВД) обладающей исходным значением ПТР – 0,3 г/10мин.

График (рисунок 47) демонстрирует, что значение предела текучести (в продольном направлении) у образца пленки с добавлением ФКУН-1 растут до содержания концентрата 3,0 %, для образца пленки с добавлением ФКУН-2 до 3,5 %. Образцы пленки с добавлением ФКУН-2 показывает более высокие значения в сравнении с образцами пленок с добавлением ФКУН-1, тем неимение дальнейшее увеличение содержания ФКУН приводит к снижению показателей для всех видов образцов пленок.

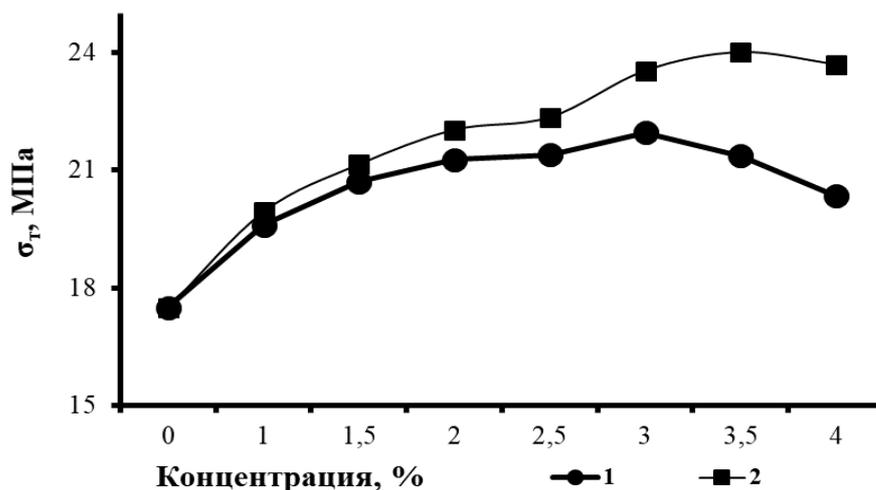


Рисунок 47 - Зависимость предела текучести (MD) от концентрации ФКУН в поверхностных слоях пленки: 1 – ФКУН-1; 2 – ФКУН-2

Очевидно, это связано с тем, что агломераты, образующиеся при увеличении содержания ФКУН-1, ФКУН-2 препятствуют организации регулярной надмолекулярной структуры.

Диаграмма, представленная на рисунке 48, показывает рост показателей до 3,5 %, однако более выраженный рост показателей демонстрирует образцы пленки с содержанием ФКУН-2, такое поведение обусловлено ориентацией и строением макромолекул полимера основы ФКУН-2.

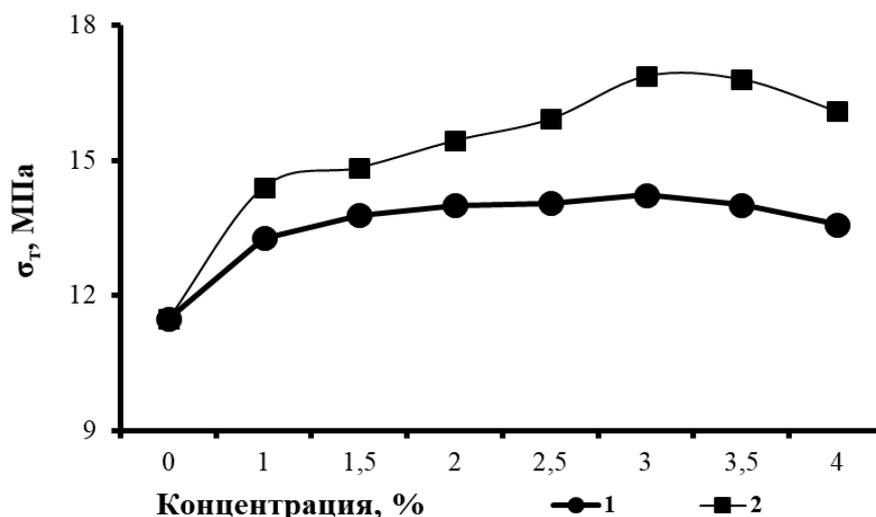


Рисунок 48 – Зависимость предела текучести (CD) от концентрации ФКУН в поверхностных слоях пленки: 1 – ФКУН-1; 2 – ФКУН-2

Полученный эффект связан с проведением испытаний в поперечном направлении, так как ориентация макромолекул полимера ФКУН-2 совпадает с направлением макромолекул общей полимерной матрицы пленки. Дальнейшее падение показателей ФКУН-1, ФКУН-2 аналогично эффектам описанными выше.

Наиболее важным показателем для пленочных материалов является предел прочности при растяжении (рисунок 49, 50). Необходимо отметить, что при увеличении концентрации ФКУН-1 до 3 % и ФКУН-2 до 3,5 % в общей полимерной системе при изготовлении образцов пленок наблюдается заметный рост прочности при растяжении как в продольном, так и в поперечном направлении. Возможно, это связано с тем, что при добавлении ФКУН-1, ФКУН-2 происходят изменения в общей полимерной системе, которые приводят к образованию малодефектной армированной структуры, определяющей улучшение прочностных свойств пленки в целом.

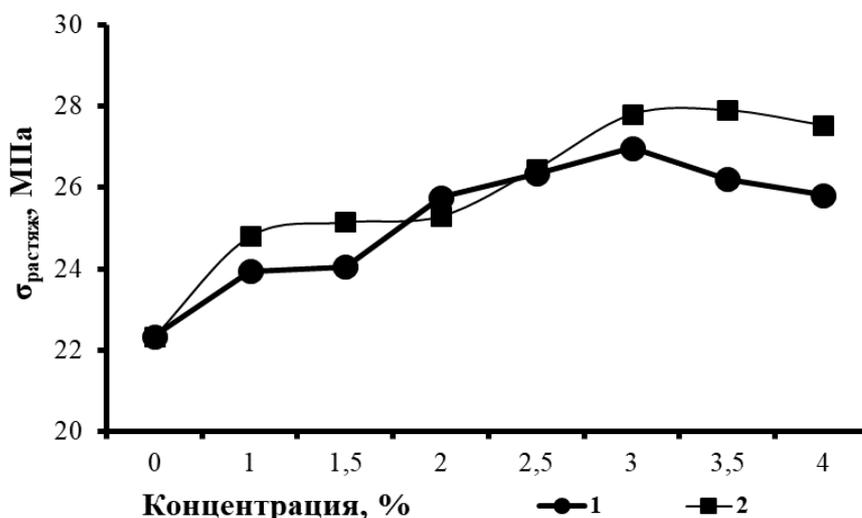


Рисунок 49 – Зависимость предела прочности при растяжении (MD) от концентрации ФКУН в поверхностных слоях пленки: 1 – ФКУН-1; 2 – ФКУН-2

Прочность при растяжении при достижении концентрации 3,5 % с использованием ФКУН-1 увеличивается на 17 % в продольном направлении, на 14 % в поперечном, с использованием ФКУН-2 увеличивается на 25 % в продольном направлении, на 22 % в поперечном.

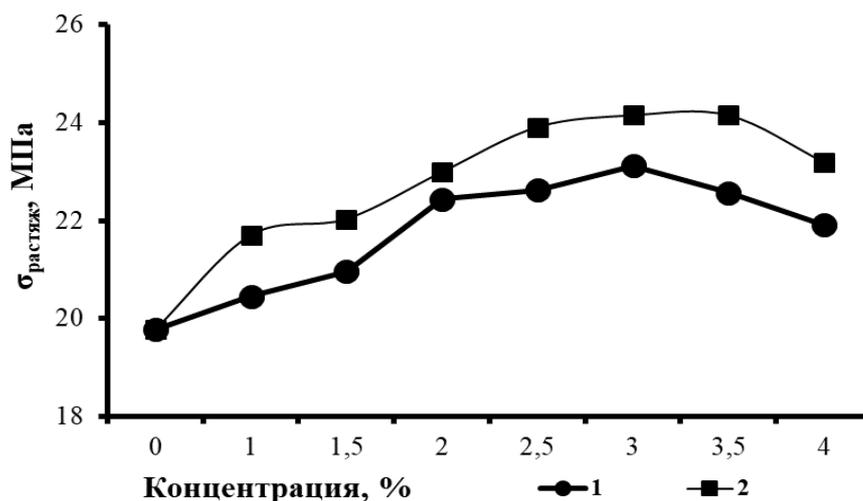


Рисунок 50 – Зависимость предела прочности при растяжении (CD) от концентрации ФКУН в поверхностных слоях пленки: 1 – ФКУН-1; 2 – ФКУН-2

Анализ структуры поверхностного слоя с добавлением ФКУН-2 при концентрации 3,5 % в образце многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм (рисунок 51) был проведен с помощью микроскопа Leica DM2500 (CL/PH 0.90/1.25 OIL конденсор с цветным кодированием и увеличением 20×).

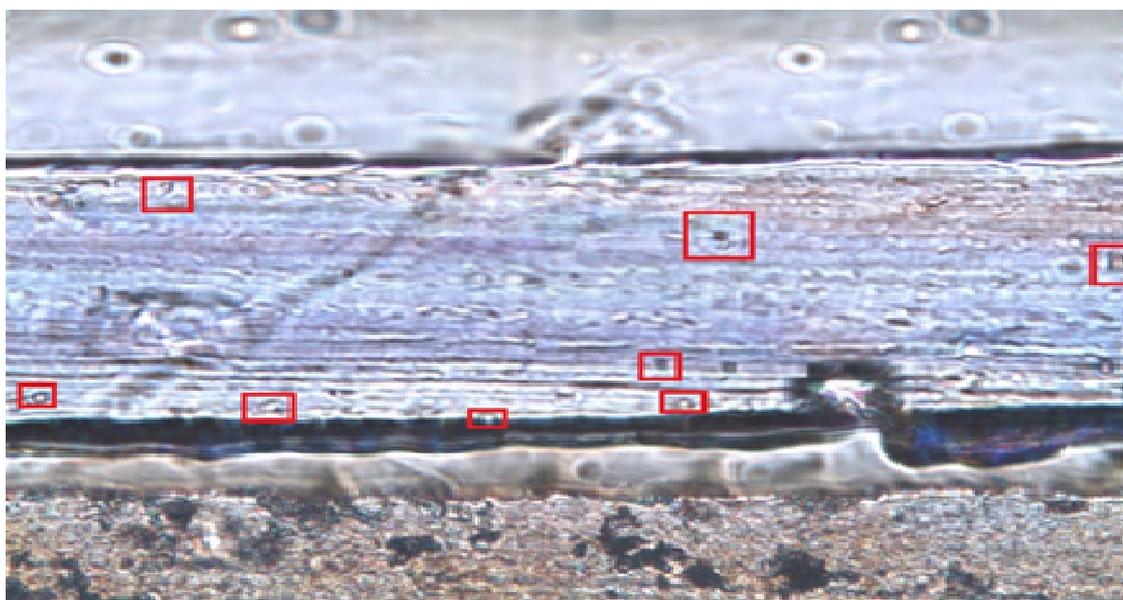


Рисунок 51 – Электронный снимок сечения многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм с ФКУН-2 при концентрации 3,5 %

Полученный электронный снимок позволил установить, что частицы ФКУН-2 не только распределяются по всему объему общей полимерной матрицы слоя, также имеет место образование более плотного граничного слоя из концентрации частиц на границе поверхности раздела слоев многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм, приводящему к усилению прочностных показателей пленки.

Зависимость относительного удлинения при разрыве, представленная на рисунке 52, 53, демонстрирует наличие эффективной передачи напряжения от полимера к наполнителю природного происхождения.

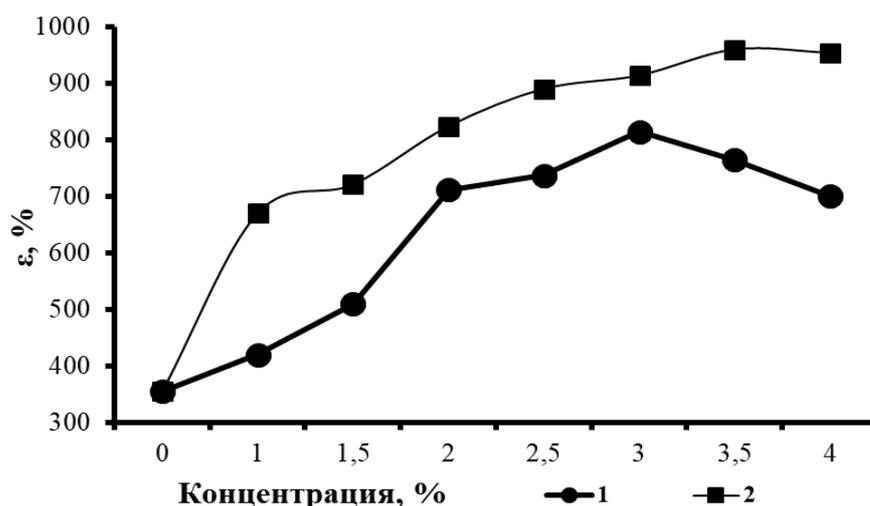


Рисунок 52 – Зависимость относительного удлинения при разрыве (MD) от концентрации ФКУН в поверхностных слоях пленки: 1 – ФКУН-1; 2 – ФКУН-2

Такая передача возможна в условиях формирования прочных адгезионных связей в граничном слое. Диаграммы (рисунок 52, 53) показывают, что с увеличением концентрации ФКУН наблюдается рост показателей как в продольном, так и в поперечном направлении.

Зависимость статического коэффициента трения от концентрации ФКУН в поверхностных слоях пленки представлена на графиках, изображенных на рисунке 54.

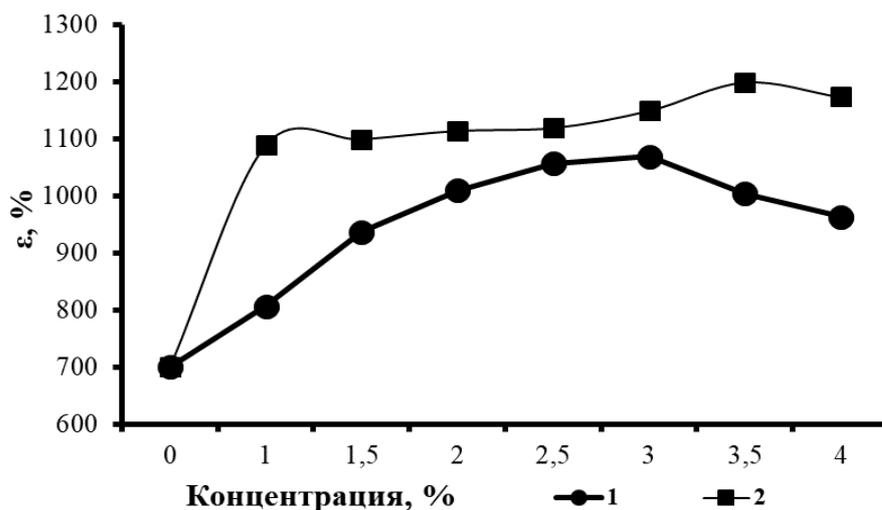


Рисунок 53 – Зависимость относительного удлинения при разрыве (ϵ) от концентрации ФКУН в поверхностных слоях пленки: 1 – ФКУН-1; 2 – ФКУН-2

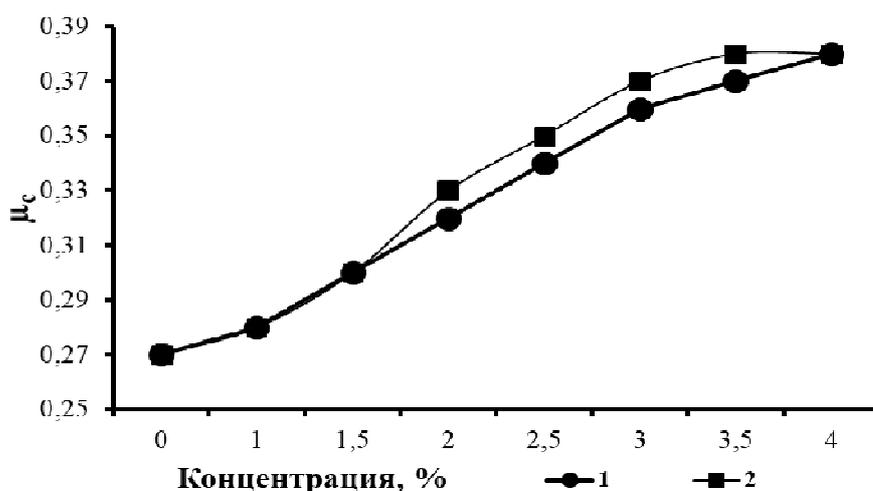


Рисунок 54 – Зависимость статического коэффициента трения от концентрации ФКУН в поверхностных слоях пленки: 1 – ФКУН-1; 2 – ФКУН-2

На основе полученных данных можно сделать вывод, что с увеличением концентрации ФКУН-1, ФКУН-2 наблюдается рост показателей, происходящий за счет увеличения развитости удельной поверхности многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм.

Характер распределения частиц ФКУН-1, ФКУН-2 с концентрацией 4 % в поверхностном слое многослойной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм, был изучен с помощью электронных снимков, результаты представлены на рисунке 55. Увеличение развитости удельной поверхности пленки за счет миграции частиц наполнителя к поверхностным слоям определяет повышение коэффициента статического трения - наиболее значимого показателя применимости пленки в условиях автоматизированного высокоскоростного процесса упаковывания.

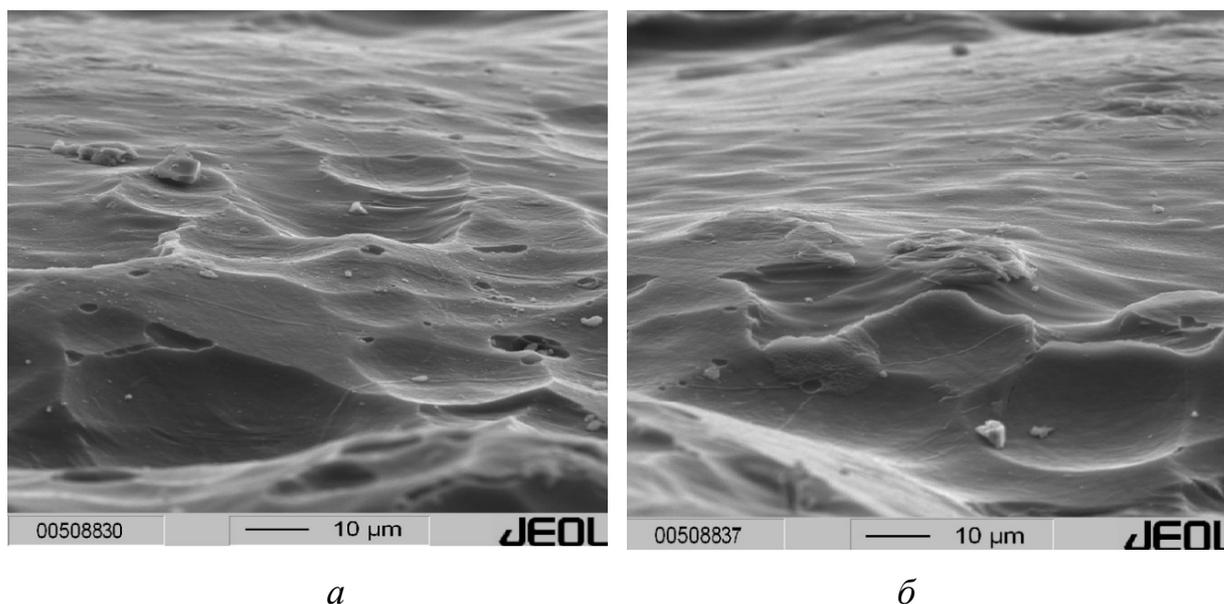


Рисунок 55 – Электронные снимки поверхности многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм: *a* – модифицированная ФКУН-1 – 4 %; *б* – модифицированная ФКУН-2 – 4 %

Полученные снимки демонстрируют одинаковый характер распределения частиц ФКУН-1, ФКУН-2 на поверхности пленочных образцов.

На фотографиях, рисунок 55 (*a*, *б*), изображены участки поверхности пленки с агломератами размером от 4 до 10 мкм. Морфологию агломератов изучали с помощью электронной микроскопии в режиме SE image/topography с программным приложением EDX спектроскопии. Результаты исследования представлены на рисунке 56, 58.

Полученные результаты, проведенных исследований (рисунки 55-58), свидетельствуют о том, что обнаруженные участки с агломератами на поверхности пленки – это образования, состоящие из концентрированных частиц диатомита (рисунок 57) и полимерной системы (рисунок 58).

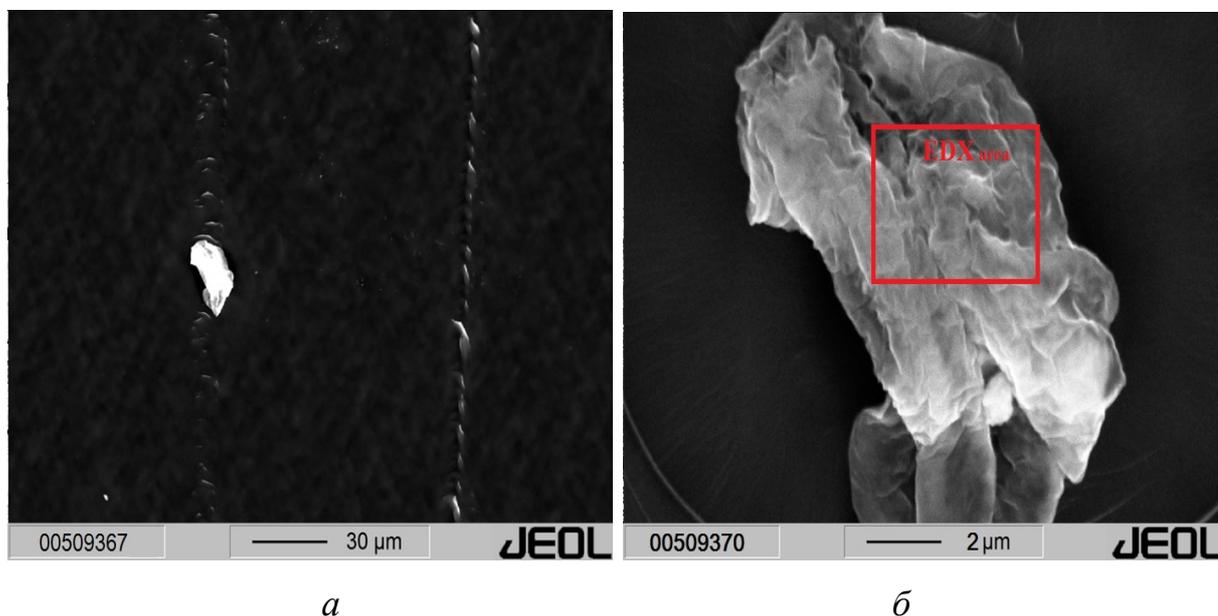


Рисунок 56 – Электронные снимки поверхности многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм: *a* – поверхность пленки с частицей агломерата; *б* – частица агломерата с выделенной областью для исследования EDX спектроскопии

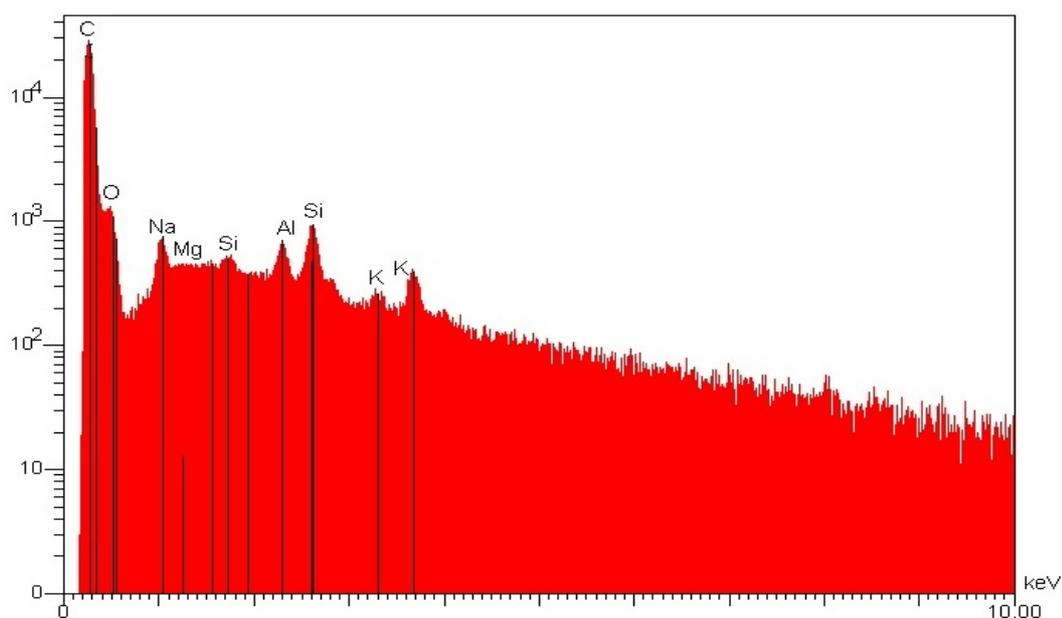


Рисунок 57 – EDX спектроскопия выделенной области частицы агломерата

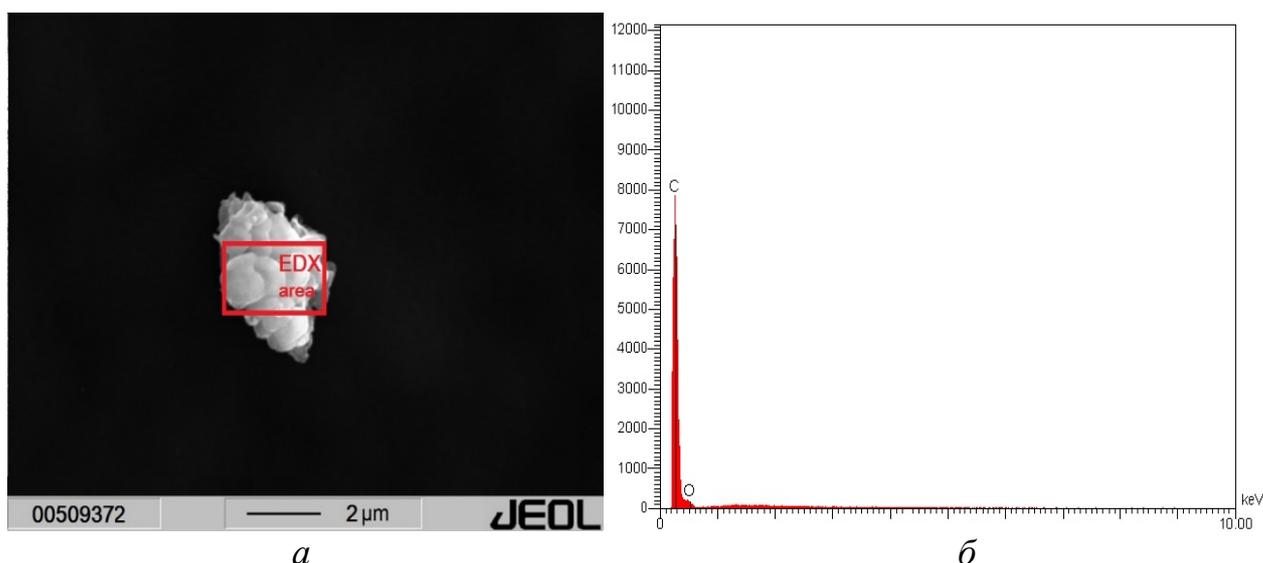


Рисунок 58 – Электронные снимки поверхности многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм: *a* – поверхность пленки с частицей агломерата; *б* – частица агломерата с выделенной областью для исследования EDX спектроскопии

Наличие оболочки из полимерного или адгезионного слоя обуславливает низкое абразивное воздействие модифицированной пленки на движущиеся поверхности упаковочного оборудования. Таким образом, разработан эффективный способ модификации поверхностных слоев многослойных термоусадочных тонких пленок.

Проведенные промышленные испытания образцов многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм, с модифицированными поверхностными слоями полученных ФКУН показали, что наибольшая эффективность работы упаковочного узла на автоматизированной высокоскоростной линии розлива минеральной воды (предприятие ООО «ТЭСТИ», г. Железноводск, пос. Иноземцево) достигается при концентрации 3; 3,5 и 4 % ФКУН-1 и ФКУН-2 с установленным показателем статического коэффициента трения 0,37-0,38. На основании полученных результатов можно сделать заключение о том, что разработаны эффективные рецептуры и технология производства многослойных двухосно-

ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной 50 мкм, с введением функционального концентрата природного наполнителя в поверхностные слои.

Значимыми показателями эксплуатационных свойств многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной 50 мкм, определяющих прочность, стойкость к проколу и ее нерастяжимость в процессах эксплуатации являются: прочность на раздир, стойкость к удару (рисунок 59) модуль упругости при растяжении (рисунок 60), усадочные свойства.

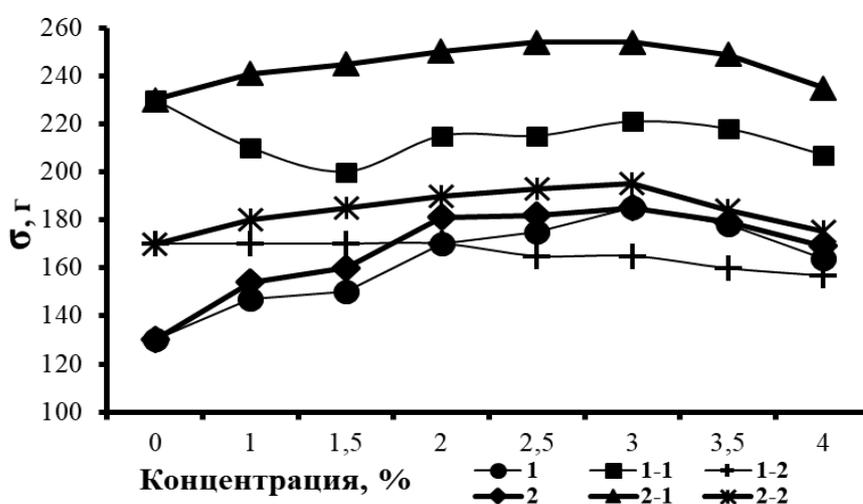


Рисунок 59 – Диаграмма зависимости эксплуатационных показателей от концентрации ФКУН в поверхностных слоях пленки: 1 – $\sigma_{\text{раздир}}$ (MD) ФКУН-1; 1-1 – $\sigma_{\text{раздир}}$ (CD) ФКУН-1; 1-2 – $\sigma_{\text{удар}}$ ФКУН-1; 2 – $\sigma_{\text{раздир}}$ (MD) ФКУН-2; 2-1 – $\sigma_{\text{раздир}}$ (CD) ФКУН-2; 2-2 – $\sigma_{\text{удар}}$ ФКУН-2

Полученные диаграммы демонстрируют, следующее, что по достижению 3,5 % ФКУН-1 показатель прочности на раздир по Элмендорфу увеличивается на 37 % в продольном направлении, снижается на 5 % в поперечном направлении относительно показателей не модифицированной многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки. Показатели ФКУН-2 при концентрации 3,5 % увеличиваются на 37 % в продольном направлении, на 8 % в поперечном. Показатель стойкости к удару при

использовании ФКУН-1 при концентрации 3,5 % падает на 6 %, с использованием ФКУН-2 увеличивается на 8 %.

Величина модуля упругости (рисунок 60) при концентрации 3,5 % ФКУН-1 увеличивается на 38 % в продольном направлении и 5 % в поперечном направлении, для ФКУН-2 увеличивается на 44 % в продольном направлении, на 40 % в поперечном.

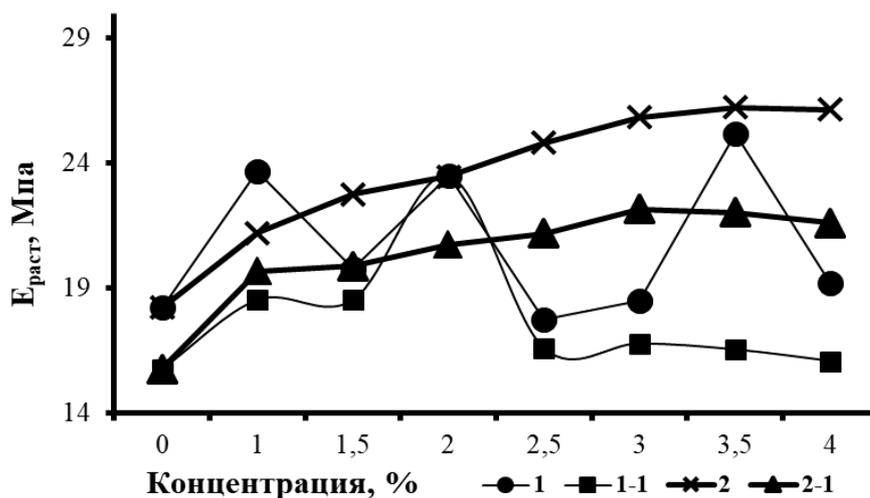


Рисунок 60 – Диаграмма зависимости модуля упругости от концентрации ФКУН в поверхностных слоях пленки: 1 – $E_{раст}$ (MD) ФКУН-1; 1-1 – $E_{раст}$ (CD) ФКУН-1; 2 – $E_{раст}$ (MD) ФКУН-2; 2-1 – $E_{раст}$ (CD) ФКУН-2

Область диаграмм (рисунок 59, 60) с концентрацией 4 % ФКУН обеих марок демонстрируют некоторое падение эксплуатационных характеристик, тем неимение полученные значения остаются выше значений не модифицированной многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм.

На основании полученных результатов с использованием функциональных концентратов для модификации свойств многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки можно сделать следующее **заключение:**

- величина статического коэффициента трения образцов многослойной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм, с модифицирован-

ными поверхностными слоями ФКУН-1, ФКУН-2 с концентрацией – 3; 3,5; 4,0 % мас. ($\mu_c = 0,37 - 0,38$) оптимальна для высокоскоростного режима работы линии розлива минеральной воды;

- с увеличением концентрации ФКУН-1 до 3 %, ФКУН-2 до 3,5 % наблюдается рост физико-механических характеристик, так прочность при растяжении составляет для ФКУН-1 – 26,98/23,12 МПа, ФКУН-2 – 27,91/24,15 МПа.

С дальнейшим увеличением концентрации до 4% происходит некоторое падение показателей в продольном/поперечном направлениях ФКУН-1 – 25,82/21,91 МПа, ФКУН-2 – 27,54/23,19 МПа, тем не менее полученные значения значительно превышают показатели не модифицированной термоусадочной пленки 22,34/19,77 МПа;

- эффект повышения физико-механических характеристик связан с эффективным адгезионным воздействием между полимерной системой и наполнителем - диатомит. В виду малых объемов концентраций до 3 % для ФКУН-1 и до 3,5 % для ФКУН-2 на поверхности пленки происходит образование плотного граничного слоя, препятствующего дальнейшему разрушению образцов пленок при проведении испытаний;

- достигнутые значения эксплуатационных характеристик термоусадочных пленок при концентрации 4 % ФКУН-1, ФКУН-2: показатели прочности к раздиру в продольном направлении максимально приближены друг к другу (у образцов пленок с модифицированными поверхностными слоями ФКУН-1 – 164 г и ФКУН-2 – 169 г); стойкость к удару выше у образцов пленки с модифицированными поверхностными слоями ФКУН-2 – 175 г в сравнении с полученными значениями ФКУН-1 – 157 г; усадочные свойства образцов пленок с модифицированными поверхностными слоями ФКУН-1 – 70/30 и ФКУН-2 – 70/30 % и не модифицированных практически не меняются, тем не менее полученные значения физико-механических характеристик у образцов пленки с модифицированными поверхностными слоями на основе ФКУН-2 выше значений ФКУН-1.

- наибольшая эффективность работы упаковочного узла на автоматизированной высокоскоростной линии розлива минеральной воды (предприятие ООО «ТЭСТИ», г. Железноводск) достигается с концентрации ФКУН-1 и ФКУН -2 при 3 – 4 % с достигнутыми показателями статического коэффициента трения μ_c (0,37 – 0,38) не нарушающими технологичности процесса упаковывания;
- проведенные исследования механических свойств, релаксационных показателей, морфологии поверхности, многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки - подтвердили эффективность модифицирования с помощью ФКУН с концентрацией 3%; 3,5%; 4% полиэтиленовых многослойных термоусадочных пленок, с целью их применения в высокоскоростных автоматизированных процессах упаковки.

3.4 Заключение к главе 3

1. Установлено, что эксплуатационные показатели многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки нелинейно зависят от толщины, с уменьшением толщины пленки ее поверхность становится чувствительнее к механическим дефектам формующего инструмента экструзионной линии.
2. Выявлено, что с уменьшением толщины внешних слоев, на этапе формирования многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм, происходит увеличение неустойчивости потока расплава при входе в формующий инструмент (экструзионно-выдувную голову) с возрастающей разностью течения скоростей расплава, и как следствие, развития нестабильности стыка слоев из-за образования предельного напряжения сдвига.
3. Выявленные дефекты многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм, служат основной причиной возникновения технологических сбоях во время упаковки на высокоско-

ростных автоматизированных линиях розлива бутелизированной минеральной воды.

4. В случае использования в качестве модификатора для многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм, СК на основе CaCO_3 (Vatpol 210 PE, CALTECH Y 303) выявлено, что наибольшая эффективность работы упаковочного узла на автоматизированной высокоскоростной линии розлива минеральной воды (предприятие ООО «ТЭСТИ», г. Железноводск) достигается при концентрации 3 % СК Vatpol 210 PE, CALTECH Y 303 с установленным показателем статического коэффициента трения – 0,38. Полученные значения эксплуатационных характеристик при концентрации 3 % СК Vatpol 210 PE, CALTECH Y 303 (прочность на раздир, стойкость к удару, прочность при растяжении) - не удовлетворяют достигнутым показателям не модифицированной многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм, и значит исследуемые СК Vatpol 210 PE, CALTECH Y 303 не могут быть использованы для модификации свойств многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм.

5. Исследование особенности структуры, модифицированной многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм, функциональными концентратами ФКУН-1, ФКУН-2 позволило установить, что максимальные значения прочности при растяжении, относительно не модифицированных пленок, достигается при концентрации для ФКУН-1 – 3 % и составляет 26,98/23,12 МПа, ФКУН-2 – 3,5 % равным 27,91/24,15 МПа.

6. Установлено, что при концентрации ФКУН-1, ФКУН-2 до 4 % показатели прочности при растяжении значительно выше не модифицированной многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки. Образцы термоусадочных пленок с ФКУН-1 на 15 % в долевом направле-

нии и 11 % в поперечном; пленки, полученные с ФКУН-2 на 23 % в долевом направлении и 17 % в поперечном. Значения эксплуатационных характеристик (прочность на раздир, стойкость к удару), превосходят значения не модифицированной многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки.

7. Установлено, что наибольшая эффективность работы упаковочного узла на автоматизированной высокоскоростной линии розлива минеральной воды (предприятие ООО «ТЭСТИ», г. Железноводск, пос. Иноземцево) достигается при концентрации ФКУН от 3 до 4 % с достигнутыми показателями статического коэффициента трения μ_c (0,37 – 0,38) не нарушающими технологичности процесса упаковывания;

8. Проведенные исследования механических свойств, релаксационных показателей, морфологии поверхности, многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм - подтвердили эффективность модифицирования с помощью ФКУН с концентрацией 3 %; 3,5 %; 4 % полиэтиленовых многослойных термоусадочных пленок, с целью их применения в высокоскоростных автоматизированных процессах упаковки. На основе экономического обоснования реализовано внедрение ФКУН в промышленное производство.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной диссертационной работе выполнен комплекс исследований с использованием современных физико-химических методов по изучению зависимости влияния состава материала полимерного сырья от содержания функционального концентрата с наполнителем природного происхождения на свойства многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок. Обобщение полученных в работе результатов позволяет сделать следующие выводы:

1. Впервые разработан способ модификации свойств многослойных двухос-

но-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых тонких пленок, на основе различных полимерных систем посредством регулируемого влияния функционального концентрата ультрадисперсного наполнителя, вводимого в процессе переработки полимера и импортозамещения концентратов функциональных добавок.

2. Проведена оптимизация процесса производства, состава слоев и толщины многослойной термоусадочной полиэтиленовой пленки, используемой на высокоскоростных автоматизированных упаковочных линиях.
3. Определен наиболее эффективный наполнитель-модификатор для многослойных двуслоно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок - наполнитель природного происхождения, тонкопористой породы - диатомит Инзенского месторождения, обладающий комплексом ценных свойств.
4. Разработан ряд новых наполненных функциональных концентратов и технология их производства для введения в многослойные двуслоно-ориентированные термоусадочные полиэтиленовые пленки, толщиной 50 мкм. Выявлено, что 20 % содержание ультрадисперсного природного минерального наполнителя приводит к увеличению физико-механических свойств, получаемых функциональных концентратов на основе ПЭВД и СЭБГП.
5. Установлено, что выпускаемые СК на основе CaCO_3 не могут быть использованы в качестве модифицирующих добавок для многослойных двуслоно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок с последующим применением в автоматизированных высокоскоростных процессах упаковывания ввиду не удовлетворительных эксплуатационных характеристик полученных модифицированных термоусадочных полиэтиленовых пленок.
6. Исследовано влияние процентного содержания ФКУН на физико-механические свойства и эксплуатационные характеристики многослой-

ных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной 50 мкм, установлено, что при концентрации ФКУН до 4 % показатели прочности при растяжении, прочность на раздир, стойкость к удару значительно выше не модифицированной многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки.

7. Реализована технология процесса крупнотоннажной промышленной упаковки на высокоскоростных автоматизированных упаковочных линиях в поверхностно модифицированную многослойную двухосно-ориентированную термоусадочную полиэтиленовую пленку, толщиной 50 мкм. Проведенные исследования механических свойств, релаксационных показателей, морфологии поверхности – подтвердили эффективность модифицирования многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной 50 мкм, разработанными ФКУН с концентрацией 3 – 4 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малыгина, М. Новые возможности полимерных пленок / М.Малыгина // Наука в России. – 2012. – № 2. – С. 52-55.
2. Мирошнеченко, Д. Российский рынок гибкой упаковки [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.openbusiness.ru/biz/business/obzor-gynka-upakovki/html>
3. Власов, С.В. Основы технологии переработки пластмасс: Учебник для вузов, 2-е издание / С.В.Власов, Л.Б.Кандырин, В.Н.Кулезнев. – М.: Химия, 2004. – 602 с.
4. Jordan, J.L. Mechanical Properties of Low Density Polyethylene / J.L.Jordan, D.T.Casem, J.M.Bradley // Journal of Dynamic Behavior of Materials. – 2016. – V. 2. – № 4. – P. 411–420.
5. Brydson, J.A. Plastics Materials, 4th Edition / J.A.Brydson. – London: Butterworth Scientific, 1982. – 800 p.
6. Velisek, F.J. Film Properties and Applications for LLDPE and High Pressure LDPE Blends / F.J.Velisek // Journal of Plastic Film and Sheeting. – 1991. – V. 7. – № 4. – P. 332.
7. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition / Kirk-Othmer. – New York: John Wiley & Sons, 1999. – V. 1-25. – 1040 p.
8. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / Под ред. Е.С.Цобкалло. – СПб.: Профессия, 2006. – 256 с.
9. Chiu, D.Y. Unipol II LLDPE – Gas Phase LLDPE for the Shrink Market / D.Y.Chiu, G.E.Ealer, F.H.Мой, J.O.Buhler-Vidal // Journal of Plastic Film & Sheeting. – 1999. – V. 15. – № 2. – P. 153-178.
10. Лебедев, В.В. Бимодальные технологии получения полиэтилена 3-го поколения (обзор) / В.В.Лебедев // Интегрированные технологии и энергосбережение. – 2011. – № 4. – С. 99-105.
11. Виноградов, Г.В. Реология полимеров / Г.В.Виноградов, А.Я.Малкин. – М.: Химия, 1977. – 440 с.

12. Рейнер, М. Реология / М.Рейнер. – М.: Наука, 1965. – 224 с.
13. Реология. Теория и приложения / Под ред. Ю.Н.Работного, П.А.Ребиндера. – М.: Издательство Иностранной литературы, 1962. – С. 757-792.
14. Ghaneh-Fard, A. Effects of Film Blowing Conditions on Molecular Orientation and Mechanical Properties of polyethylene Films / A.Ghaneh-Fard // Journal of Plastic Film & Sheeting. – 1999. – V. 15. – № 3. – P. 194-218.
15. Jenkins, W.A. Plastic Films: Technology and Packaging Applications, 1st Edition / K.R.Osborn, W.A.Jenkins. – U.K.: CRC Press, 1992. – 272 p.
16. Yam, K.L. The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology, 3^{ed} Edition / K.L.Yam, L.Kit. – USA: A John Wiley & Sons, 2009. – 1353 p.
17. Rodriguez, F. Principles of Polymer Systems, 4th Edition / F.Rodriguez. – U.S.: Taylor & Francis, 1996. – 680 p.
18. Ferrer-Balas, D. Influence of annealing on the microstructural, tensile and fracture properties of polypropylene films / D.Ferrer-Balas, M.L.Maspoch, A.B. Martinez // Polymer. – 2001. – V. 42. – № 4. – P 1697-1705.
19. Gachter, R. Plastics Additives / R.Gachter, H.Muller. – Munich: Carl Hanser Verlag, 1985. – 816 p.
20. Stepek, J. Additives for Plastics. Polymers - Properties and Applications / J.Stepek, H.Daoust. – Germany: Springer, 2012. – 243 p.
21. Folders, E. Surface changes of corona-discharge-treated polyethylene films / E.Folders, A.Toth, E.Kalman, E.Fekete // Journal of Applied Polymer Science. – 2000. – V. 76. – № 10. – P 1529-1541.
22. Torres, A. Properties Predictor for HDPE/LDPE/LLDPE Blends for Shrink Film Applications / A.Torres, N.Colls, F.Méndez // Journal of Plastic Film & Sheeting. – 2006. – V. 22. – № 1. – P. 29-37.
23. Шубин, В.И. К вопросу о конструктивных недостатках отечественных экструзионных агрегатов / В.И.Шубин, Г.В.Тихомирова // Химическая промышленность. – 2004. – № 4. – С. 175-180.

24. Шубин, В.И. Выбор формующего инструмента для производства термоусадочных пленок из полиэтилена высокого давления / В.И.Шубин, Г.В.Тихомирова // Химическая промышленность. – 2004. – № 5. – С. 242-248.
25. Шубин, В.И. Формирование полимерных пленок методом круглощелевой экструзии / В.И.Шубин // Техника кино и телевидения. – 2005. – № 2. – С. 33-35.
26. Plastics Additives: An A-Z Reference, Polymer science and technology / Edited by G.Pritchard. – UK: Springer Science & Business Media, 2012. – P. 49-54.
27. Акутин, М.С. Модификация надмолекулярной структуры полимеров / М.С.Акутин, М.Л.Кербер, Н.С.Соколова // Высокомолекулярные соединения. – 1975. – Т. 17. – № 11 – С. 2505-2511.
28. Липатов, Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю.С.Липатов. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
29. Липатов, Ю. С. Межфазные явления в полимерах / Ю.С.Липатов. – Киев: Наукова думка, 1980. – 260 с.
30. Мельченко, М.А. Влияние состава наполнителей на свойства полимерных композиционных материалов / М.А.Мельниченко, О.В.Ершова, Л.В.Чупрова // Молодой ученый. – 2015. – № 16. – С. 199-202.
31. Рейнер, М. Деформация и течение / М.Рейнер. – М.: Гостехиздат, 1963. – 385 с.
32. Козлов, П.В., Папков, С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров / П.В.Козлов, С.П.Папков. – М.: Химия, 1982. – 224 с.
33. Хамад Сааде, И. Регулирование структуры полиэтилена с целью улучшения стабильности его свойств в процессе эксплуатации. / И.Хамад Сааде. Дис. ... канд. хим. наук. – М.: 1984. – 112 с.
34. Карпова, С.Г. Физико-химические свойства модифицированного полиэтилена / С.Г.Карпова // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. –

1994. – Т. 36. – № 5. – С. 788-793.
35. Бартенев, Г.М. Релаксационные свойства полимеров / Г.М.Бартенев, А.Г.Бартенева. – М.: Химия, 1992. – 384 с.
 36. Торнер, Р.В. Теоретические основы переработки полимеров (механика процессов) / Р.В.Торнер. – М.: Химия, 1977. – 464 с.
 37. Данилова-Волковская, Г.М. Влияние параметров переработки и модификаторов на свойства полипропилена и композиционных материалов на его основе. / Г.М.Данилова-Волковская. Дис. ... док. тех. наук. – Ростов-на-Дону: 2005. – 263 с.
 38. Физическая химия полимеров: Пер. с японского / В.П.Привалко. – М.: Химия, 1977. – 296 с.
 39. Amos, S. Modern Plastics / S.Amos // Facts & Figures for the Chemical Industry. – 2000. – V. 77. – № 10. – P 131.
 40. Полимерные смеси и композиты: Пер. с англ. / Под ред. Ю.К.Годовского. – М.: Химия, 1979. – 440 с.
 41. James, E.M. Physical Properties of Polymers Handbook. Second Edition / M.E.James. – N.Y.: Springer-Verlag, 2007. – 1038 p.
 42. Кулезнев, В.Н. Смеси и сплавы полимеров. Конспект лекций / В.Н.Кулезнев. – СПб.: Научные основы и технологии, 2013. – 216 с.
 43. Кулезнев, В.Н. Особенности фазового структурообразования при течении расплавов смесей полимеров / В.Н.Кулезнев, А.Е.Чалых, П.В.Суриков // Пластические массы. – 2017. – № 1-2. – С. 3-5.
 44. Paul, D.R. Polymer Blends, 1st Edition / D.R.Paul. – N.Y.: Academic Press, 1978. – 454 p.
 45. Narasaiah, A. Polypropylene and polyethylene blends / A.Narasaiah, J.Lyngaae-Jørgensen // Rheologica Acta. – 1980. – V. 19. – № 1. – P. 94-103.
 46. Старчак, Е.Е. Полимер-полимерные смеси на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и сополимеров этилен/гексен-1: синтез на металлоценовых катализаторах, структура, свойства. / Е.Е.Старчак, Дис. ...

канд. хим. наук. – М.: 2016. – 145 с.

47. Горбунова, И.Ю. Модификация кристаллизующихся полимеров / И.Ю.Горбунова, М.Л.Кербер // Пластические массы. – 2000. – № 9. – С. 7-11.
48. Малкин, А.Я. Реология в процессах образования и превращения полимеров / А.Я.Малкин, С.Г.Куличихин. – М.: Химия, 1985. – 240 с.
49. Мельяненко, И.А. Регулирование процессов кристаллизации модифицированного полиэтилена / И.А.Мельяненко, Е.Д. Лебедева // II Конференция молодых ученых хим. фак. РДИ и ЛГУ. – Рига: 1987. – С. 57.
50. Многокомпонентные полимерные системы: Пер. с англ. / Под ред. Р.Ф.Голда, Ю.Н.Панова, А.Я.Малкина, В.Н.Кулезнева. – М.: Химия, 1974. – 328 с.
51. Гладилин, М.П. Совершенствование процессов ориентации материалов из полиолефинов. / М.П.Гладилин, Дисс. ... канд. хим. наук – М.: 1982. – 202 с.
52. Муджири, Б.Г. Структурно-химическое модифицирование полиэтилена высокой плотности в процессе переработки / Б.Г.Муджири, Т.И.Соголова, М.Л.Кербер, Г.В.Юскина // Пластические массы. – 1973. – № 10. – С. 79-80.
53. Шаровольская, Л.Н. Модифицирование ПЭ-пленок серным ангидридом / Л.Н.Шаровольская, А.А.Дяктярева, А.А.Качан, В.А.Щрубович // Пластические массы. – 1976. – № 8. – С. 38-39.
54. Новикова, С.М. Модификация поверхности полимерных упаковочных материалов фторированием и изучение их свойств / С.М.Новикова, В.П.Столяров, В.Г.Назаров, Е.Б.Бабилюк // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. – 2010. – № 6. – С. 20-30.
55. Balamurugan, S. Photochemical bromination of polyolefm surfaces / S.Balamurugan, A.V.Mandale, S.Badrinarayanan, S.P.Vernekar // Polymer. –

2001. – V. 42. – P. 2501-2512.
56. Zenkiewicz, M. Comparison of some oxidation effects in polyethylene film irradiated with electron beam or gamma rays / M.Zenkiewicz, M.Rauchfleisz, J.Czuprynska // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2003. – V. 68. – P. 799-809.
57. Пономарев, А.Н. Плазмохимическое модифицирование полимеров / А.Н.Пономарев, В.Н.Василец, Р.В.Тальрозе // *Химическая физика*. – 2002. – Т. 21. – № 4. – С. 96-102.
58. Yasuda, H. Glow discharge polymerization / H.Yasuda // *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews*. – 1981. – V. 15. – P. 199-293.
59. Catoire, B. Physico-chemical modifications of superficial regions of low-density polyethylene (LDPE) film under corona discharge/ B.Catoire et al. // *Polymer*. – 1984. – V. 25. – № 6. – P. 766-772.
60. Park, S.-J. Effect of Corona Discharge Treatment on the Dyeability of Low-Density Polyethylene Film / S.-J.Park, J.-S.Jin // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2001. – V. 236. – № 1. – P.155-160.
61. Мамбиш, С.Е. Минеральные наполнители в промышленности пластмасс / С.Е.Мамбиш // *Пластические массы*. – 2007. – № 12. – С. 3-5.
62. Краснов, А.А. Карбонат кальция переработка и применение / А.А.Краснов. – СПб.: Новые технологии инжиниринг, 2006. – 27 с.
63. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Справочное пособие: Пер. с англ. / Под ред. Г.С.Кац, Д.В.Милевски, П.Г.Бабаевского. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
64. Панова, Л.Г. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Учебное пособие / Л.Г.Панова. – Саратов: СГТУ, 2010. – 68 с.
65. Функциональные наполнители для пластмасс: Пер. с англ. / Под ред. М.Ксантоса, В.Н.Кулезнева. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 462 с.
66. Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура,

- свойства, технология. 3-е исправленное и дополненное издание / Под общ. ред. академ. А.А.Берлина. – СПб.: Профессия, 2011. – 592 с.
67. Марков, А.В. Формирование фазовой структуры и ее влияние на свойства ориентированных пленок из смесей полипропилена и полиэтилена / А.В.Марков, В.Н.Кулезнев // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 2008. – Т. 50. – № 4. – С. 651-658.
68. Данилова-Волковская, Г.М. Анализ состава и свойств технологических добавок на основе карбоната кальция / Г.М.Данилова-Волковская, Ю.В.Гурвич // Пластические массы. – 2000. – № 2. – С.41-42.
69. Назаренко, О.Б. Характеристики и свойства ультрадисперсных наполнителей полиолефинов / О.Б.Назаренко // Тезисы докладов 9-го отраслевого совещания «Проблемы и перспективы развития томского нефтехимического комбината». Томск: 1995. – С. 47-48.
70. Егорова, О.В. Изучение технологических особенностей и свойств композитов на основе полиэтилена и дисперсных наполнителей / О.В.Егорова, Дис. ... канд. тех. наук. – Саратов: 2013. – 114 с.
71. Kaisersberger, E. DSC on Polymeric Materials / E.Kaisersberger, H.Möhler. – GmbH: NETZSCH-Gerätebau, 1991. – V. 1. – P. 20.
72. Берлин, А.А. Оптимизация молекулярных характеристик полимера в быстрых процессах полимеризации. / А.А.Берлин, Ю.А.Прочухан, К.С.Минскер и др. // Высокомолекулярные соединения. – 1991. – Т. 33. – № 2. – С. 243-269.
73. Pedeutour, J.-N. Reactivity of Metallocene Catalysts for Olefin Polymerization: Influence of Activator Nature and Structure. / J.-N.Pedeutour, K.Radhakrishnan, H.Cramail, A.Deffieux // Macromol. Rapid Commun. – 2001. – V. 22. – № 14. – P. 1095-1123.
74. Дистанов, У.Г. Кремнистые породы СССР (диатомиты, опоки, трепелы, спонголиты, радиоляриты) / У.Г.Дистанов. – Казань: Татарское книгоиздательство, 1976. – 412 с.

75. Хворова, И.В. Микроструктуры кремнистых пород / И.В.Хворова, А.Л.Дмитрук. – М.: Наука, 1972. – 84 с.
76. Иванов, С.Э Диатомит и области его применения / С.Э.Иванов, А.В.Беляков // Стекло и керамика. – 2008. – № 2. – С. 18-21.
77. Убаськина, Ю.А. Диатомит как источник кремнезема для химической промышленности / Ю.А.Убаськина, Е.Н.Офицеров, Е.Г.Фетюхина // Ресурсы. Технология. Экономика. – 2005. – № 12. – С. 10-13.
78. Айлер, Р. Химия кремнезема / Р.Айлер. – М.: Мир, 1982. – С. 545-555.
79. Убаськина, Ю.А. Исследование минералогического состава диатомита для его безопасной добычи и применения в промышленности / Ю.А.Убаськина, И.В.Арсентьев, Е.Г.Фетюхина, Ю.А.Коростелева, Т.В.Адаев // Вестник белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2016. – № 1. – С. 128-132.
80. Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности. Справочное пособие. / Под ред. проф. Г.Н.Масленниковой. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 332 с.
81. Верещагин, В.И. Получение высокоэффективного теплоизоляционного материала на основе диатомита путем низкотемпературного вспенивания / В.И.Верещагин, Т.В.Вакалова, А.Л.Виницкий, Н.А.Сеник, А.В.Мешков // Техника и технология силикатов. – 2012. – № 4. – С. 6-12.
82. Маневич, В.Е. Высокоэффективный теплоизоляционный материал на основе диатомового сырья / В.Е.Маневич, Е.А.Никифоров, А.В.Мешков, Н.А.Сеник, Р.К.Субботин, А.Л.Виницкий // Строительные материалы. – 2012. – № 11. – С. 18-22.
83. Мартиросян, Г.Г. Исследование адсорбционно-структурных свойств природных и обработанных диатомитов / Г.Г.Мартиросян, А.Г.Манукян и др. // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. – №4. – С. 551-555.
84. Маневич, В.Е. Диатомит – кремнеземсодержащее сырье для стекольной промышленности / В.Е.Маневич, Е.А.Никифоров, Р.К.Субботин,

- Н.А.Сеник, А.В.Мешков // Стекло и Керамика. – 2012. – № 5. – С. 34-37.
85. Краснов, А.А. Карбонат кальция – переработка и применение / А.А.Краснов. – СПб.: Новые технологии инжиниринг, 2006. – 27 с.
86. Пат. № 2432371, РФ // Барьерные пленки с карбонатом кальция и их применение. – 2006.
87. Гордиенко, В.П. Влияние дисперсности частиц неорганической добавки на структуру и свойства линейного полиэтилена / В.П.Гордиенко, О.Н.Мустьяца, В. Г. Сальников // Пластические массы. – 2007. – № 12. – С. 11-13.
88. ГОСТ Р 8.777-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Дисперсный состав аэрозолей и взвесей. Определение размеров частиц по дифракции лазерного излучения. – М.: Стандартиформ, 2012. – 8 с.
89. Боровский, И.Б. Физические основы рентгеноспектрального локального анализа / И.Б.Боровский. – М.: Наука, 1973. – 312 с.
90. Блохин, М.А. Рентгеноспектральный справочник / М.А.Блохин, И.Г.Швейцер. – М.: Наука, 1982. – 376 с.
91. Лосев, Н.Ф. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа / Н.Ф.Лосев, А.Н.Смагунова. – М.: Химия, 1982. – 208 с.
92. Афонин, В.П. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ / В.П.Афонин, Т.Н.Гуничева, Л.Ф.Пискунова. – Новосибирск: Наука, 1984. – 227 с.
93. Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях: Пер. с нем. / Под ред. Х.М.Эрхардта. – М.: Metallургия, 1985. – 254 с.
94. Нахмансон, М.С. Диагностика состава материалов рентгенодифракционными и спектральными методами / М.С.Нахмансон, В.Г.Фекличев. – Л.: Машиностроение, 1990. – 357 с.
95. Королев, Д.В. Определение физико-химических свойств компонентов и

- смесей дериватографическим методом: Методические указания к лабораторной работе / Д.В.Королев, К.А.Суворов. – СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2003. – 33 с.
96. ГОСТ Р 55134-2012 Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 1. Общие принципы. М.: Стандартинформ, 2014. – 24 с.
97. Гоулдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Книга 1. / Дж.Гоулдстейн, Д.Ньюбери, П.Эчлин, Д.Джой, Ч.Фиори, Э Лифшин. – М.: Мир, 1984. – 303 с.
98. Данилова-Волковская, Г.М. Модификация термопластичных материалов в процессе переработки // Сборник тезисов докладов научно-технологической конференции «Полимермаш-91» / Г.М.Данилова-Волковская, Ю.М.Будницкий, В.Л.Кочеров. – Киев: 1991. – С. 17-18.
99. Кузьмина, А.В. Внедрение технологии производства тонких многослойных термоусадочных пленок / А.В.Кузьмина, Г.М.Данилова-Волковская // Мат. X Меж-дународ. науч.-практ. конф. «Новые полимерные композиционные материалы». – Нальчик: 2014. – С. 98-102.
100. Иванникова, А.В. Исследования влияния функционального концентрата ультрадисперсного наполнителя на поверхностные слои многослойных термоусадочных пленок / А.В.Иванникова, Г.М.Данилова-Волковская // Мат. Всероссийской науч.-практ. конф. «Университетская наука – региону». – Пятигорск: 2017. – С. 53-55.
101. Иванникова, А.В. Разработка функционального концентрата ультрадисперсного наполнителя / А.В.Иванникова, Г.М.Данилова-Волковская, В.Ю.Шимловская // Мат. IV Всероссийской. конф. студ. аспирантов и молодых ученых «Перспективные инновационные проекты молодых ученых». – Нальчик: 2016. – С. 47-51.
102. Кузьмина, А.В. Повышение ударной вязкости в композициях ПВД/ПНД с CaCO_3 предназначенных для производства многослойных термоуса-

- дочных тонких пленок // Мат. XI Международ. науч.-практ. конф. «Новые полимерные композиционные материалы» / А.В.Кузьмина, А.Л.Слонов, Г.М.Данилова-Волковская. – Нальчик: 2015. – С. 161-166.
103. Быков, Е.А. Современные наполнители – важный фактор повышения конкурентноспособности композитов / Е.А.Быков, В.В.Дегтярев // Пластические массы. – 2006. – № 1. – С. 32-36.
104. Митюкова, Э.Н. Влияние наноглин на эксплуатационные свойства полиэтиленовых монопленок / Э.Н.Митюкова, В.Ю.Самородская, Н.М.Чалая, В.С.Осипчик // Успехи в технической технологии. – 2012. – Т. 4. – № 4. – С. 37-41.
105. МакКинли, Л. Свойства пленок из пластмасс и эластомеров / Л.МакКинли. – СПб.: Профессия, 2015. – 550 с.
106. Данилова-Волковская, Г.М. Совершенствование технологических процессов производства изделий из полиолефинов: межвузовский сборник науч. трудов / Г.М. Данилова-Волковская, Г.И. Рассохин, В.Ф. Калошин, Е.К. Кисиль, Э.В. Щемелев. – Ростов-на-Дону: РГАСХМ, 2005. – 20 с.
107. Пегайло, Н. Межслойные эффекты в композитных материалах / Н.Пегайло. – М.: Мир, 1993. – 325 с.
108. Пушаровский, Д.Ю. Рентгенография минералов / Д.Ю.Пушаровский. – М.: Геоинформмарк, 2000. – 292 с.
109. Drits, V. MUDMASTER. The program determinations nano-size crystals / V.Drits, D.D.Eberl, J.Srodon // Clays & Clay Minerals. – 1998. – V. 46. – P. 38-50.
110. Eberl, D.D. User's guide to RockJock—a program for determining quantitative mineralogy from powder X-ray diffraction data / D.D.Eberl // U.S. Geological Survey Open File Report 03-78. – 2003. – 37 p.
111. Мильничук, Б.С. Общая геология / Б.С.Мильничук, М.С.Арабаджи. – М.: Недра, 1979. – 408 с.
112. Погодин-Алексеев, Г.И. Неметаллические материалы. Асбест и изделия

- из него. Справочник по машиностроительным материалам / Г.И.Погодин-Алексеев. – М.: Государственное научно-техническое издательство машиностроительной литературы, 1960. – Т. 4. – 724 с.
113. Малкин, А.Я. Методы измерения механических свойств полимеров / А.Я.Малкин, А.А.Аскадский, В.В.Коврига. – М.: Химия, 1978. – 336 с.
114. Микитаев, А.К. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений / А.К.Микитаев, Г.В.Козлов, Г.Е.Заиков. – М.: Наука, 2009. – 278 с.
115. Справочник по технологии изделий из пластмасс / Под ред. Г.В.Сагалаева. – М.: Химия, 2000. – 415 с.
116. Bikiaris, D. Microstructure and Properties of Polypropylene/Carbon Nanotube Nanocomposites / D.Bikiaris // *Materials*. – 2010. – № 3. – P. 2884-2946.
117. Тейтельбаум, Б.Я. Термомеханический анализ полимеров / Б.Я.Тейтельбаум. – М.: Наука, 1979. – 236 с.
118. Каргин, В.А. Структура и механические свойства полимеров. Избранные труды / В.А.Каргин. – М.: Наука, 1979. – 449 с.
119. Kuzmina, A.V. The introduction of technology for producing thin, multilayer, polyethylene heat shrink films with improved processing and service characteristics / A.V.Kuzmina, G.M.Danilova-Volkovskaya, A.L.Slonov // *International Polymer Science and Technology*. – 2015. – V. 42. – № 11. – P. 39-42.
120. Kuzmina, A.V. Modification of the surface layers of thin multilayer heat shrink polyethylene films with whiting-filled additive Vatpol 210 PE / A.V.Kuzmina, G.M.Danilova-Volkovskaya, A.L.Slonov // *International Polymer Science and Technology*. – 2015. – V. 42. – № 12. – P. 27-32.
121. Кузьмина, А.В. Получение тонких многослойных термоусадочных пленок из модифицированного полиэтилена с комплексом регулируемых эксплуатационных характеристик / А.В.Кузьмина, Г.М.Данилова-Волковская // *Збірник статей (рівень стандарту, академічний рівень)*. –

Киев: Центр наукових публікацій, 2015. – С.108-111.

122. Иванникова, А.В. Разработка нового полимерного композиционного материала с ультрадисперсным наполнителем минеральным природного происхождения для производства многослойных термоусадочных тонких пленок / А.В. Иванникова, Г.М. Данилова-Волковская // Мат. XII Международ. науч.-практ. конф. «Новые полимерные композиционные материалы». – Нальчик: 2016. – С. 135-142.
123. Кузьмина, А.В. Технология получения тонких трехслойных термоусадочных пленок из модифицированного полиэтилена с комплексом регулируемых эксплуатационных характеристик и высокой технологичностью / А.В.Кузьмина, Г.М.Данилова-Волковская // Современная наука и инновации. – 2015. – Т. 11. – № 3. – С. 16-24.
124. Полосин, А.Н. Система моделирования процессов экструзии и формообразования полимерных материалов для управления качеством рукавных пленок / А.Н.Полосин, Т.Б.Чистякова // Компьютерные исследования и моделирование. – 2014. – Т. 6. – № 1. – С. 137-158.
125. Гликштерн, М. Пленки без дефектов: использование процессинговых добавок / М.Гликштерн // ПЛАСТИКС. – 2004. – V. 17. – № 3. – С. 56.
126. Полимерные пленки. Пер. с англ. / Под ред. Г.Е.Заикова. – СПб.: Профессия, 2005. – 352 с.
127. Roussel, M.D. The Use of Calcium Carbonate in Polyolefins Offers Significant Improvement in Productivity [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.tappi.org/content/enewsletters/eplace/2006/06-3Rousselv1.pdf>.
128. Whiteman, D.J. The Influence of Engineered Calcium Carbonate Functional Additives on the Mechanical Properties and Value Proposition of Polyethylene Films / D.J.Whiteman, C.Agra-Gutierrez // Polymers & Polymer Composites. – 2011. – V. 19. – №. 9. – P. 743-752.
129. Ruiz, F.A. Mineral Enhancement of Extrusion Coated Polyethylene / F.A.Ruiz // TAPPI Polymers, Laminations & Coatings Conference Proceed-

ings. – U.S.: 1994. – P. 89-95.

130. Ruiz, F.A. Optimizing the Benefits of Film Mineral Reinforcement: Interactions of Film and Concentrate Base Resins / F.A.Ruiz // TAPPI Polymers, Laminations & Coatings Conference Proceedings. – U.S.: 1996. – P. 535-544.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(справочное)

Расчет стоимости ФКУН

4.1. Технологический расчет себестоимости ФКУН-1 (производительность 200 тонн в год)

Таблица 26 – Издержки на сырьевой материал

№ п/п	Наименование сырья и материалов	Стоимость сырья и материалов, руб./т. (с учетом НДС)*	Норма расхода материалов на 1 тонну с учетом K_p	Расход денежных средств на 1 тонну, руб.
1	ПЭВД м. 15303-003	109500	0,8032	88038
2	Диатомит	50000	0,2008	10040
Итого:			1,004	98078

*Цены актуальны на период 01.12.19.

Таблица 27 – Издержки на заработную плату

Численность персонала	Всего за один месяц, руб.	Оплата труда + налоговый фонд, руб.	Оплата труда, руб. на 1 тонну
3	36390	47780	2

Оплата труда + налоговый фонд: $(12130 \cdot 3) \cdot 1,313 = 47780$ руб.

Оплата труда за одну тонну: $47780 / 30 / 24 \cdot 40 = 2$ руб.

Перерасчет издержек от одного часа к одной тонне: $2372 / 60 = 40$ (за один час производительность линии составит: $200 / 330 / 24 = 0,0253$ т/ч;

Технологический процесс производства одной тонны ФКУН занимает 2372 минуты (именно: $60 \text{ мин} \cdot 1 \text{ т} / 0,0253 \text{ т} = 2372 \text{ мин}$).

Талица 28 – Издержки на электричество

Показатель	значение
Цена за 1 кВт, руб. (пиковая нагрузка)	4,98
Общая мощность, кВт/ч	33
Электроэнергия на 1 тонну, руб.	2604

Талица 29 – Издержки на газ

Показатель	значение
Цена за 1 м ³ , руб.	5,39
Общее потребление, м ³ /ч	0,7
Газ на 1 тонну, руб.	59,8

Талица 30 – Издержки на воду

Показатель	значение
Цена за 1 м ³ , руб.	44,03
Общее потребление, м ³ /ч	0,2
Вода на 1 тонну, руб.	139

Талица 31 – Издержки на амортизацию оборудования

Показатель	значение
Стоимость оборудования, руб.	5400000
Норма годовой амортизации	0,14
Амортизация на 1 тонну, руб.	670

Заключение: Себестоимость одной тонны ФКУН-1 на основе композиций диатомита с ПЭВД м.15303-003 составит 101553 руб.

4.2. Технологический расчет себестоимости ФКУН-2 (производительность 200 тонн в год)

Талица 32 – Издержки на сырьевой материал

№ п/п	Наименование сырья и материалов	Стоимость сырья и материалов, руб./т. (с учетом НДС)*	Норма расхода материалов на 1 тонну с учетом K_p	Расход денежных средств на 1 тонну, руб.
1	СЭБГП м. Pluris 9300	146000	0,8032	117267,2
2	Диатомит	50000	0,2008	10040
Итого:			1,004	127307,2

*Цены актуальны на период 01.12.19.

Талица 33 – Издержки на заработную плату

Численность персонала	Всего за один месяц, руб.	Оплата труда + на- логовый фонд, руб.	Оплата труда, руб. на 1 тонну
3	36390	47780	2

Талица 34 – Издержки на электричество

Показатель	значение
Цена за 1 кВт, руб. (пиковая нагрузка)	4,98
Общая мощность, кВт/ч	33
Электроэнергия на 1 т, руб	2604

Талица 35 – Издержки на газ

Показатель	значение
Цена за 1 м ³ , руб	5,39

Продолжение таблицы 35

Показатель	значение
Общее потребление, м ³ /ч	0,7
Газ на 1 т, руб	59,8

Талица 36 – Издержки на воду

Показатель	значение
Цена за 1 м ³ , руб	44,03
Общее потребление, м ³ /ч	0,2
Вода на 1 т, руб	139

Талица 37 – Издержки на амортизацию оборудования

Показатель	значение
Стоимость оборудования, руб.	5400000
Норма годовой амортизации	0,14
Амортизация на 1 тонну, руб.	670

Заключение: Себестоимость одной тонны ФКУН-2 на основе композиций диатомита с СЭБГП м. Pluris 9300 составит 130782 руб.

Таблица 38 – Калькуляция затрат на 1 тонну многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм, с ФКУН-1 при концентрации 4 %

Наименование сырья и материалов	Ед. изм.	Цена	Норма расхода с учетом K_p	Расход денежных средств на 1 тонну, руб.
Основные материалы				
ПЭВД м.15303-003	кг.	109,50	783,12	85751,64

Продолжение таблицы 38

Наименование сырья и материалов	Ед. изм.	Цена	Норма расхода с учетом K_p	Расход денежных средств на 1 тонну, руб.
Основные материалы				
ПЭНД м. 276-73	кг.	93,00	200,80	18674,40
Антистатическая до-бавка	кг.	197,00	4,02	791,94
Фкун-1	кг.	101,553	16,06	1630,94
Итого:			1004	106848,92
Отходы	кг.	106,55	4	-426,2
Вспомогательные материалы				
Скотч	м.п.	0,5	71,4	35,7
Этикетка	шт.	1	40	40
Итого сырье и материалы				106498,42
З/п	руб.			12130
Налоги	руб.			3797
Процент по кредиту СБ	руб.			1020
Газ, вода, эл. Энергия	руб.			6830
Амортизация линии	руб.			670
Амортизация авто-транспорта	руб.			270
Аренда здания и оборудования	руб.			910
Прочие расходы	руб.			1800
Итого				27427

Продолжение таблицы 38

Итого производственная себестоимость				133925,42
Коммерческие расходы				850
Транспортировка				850
Итого полная себестоимость				135626
Прибыль	руб.			747,51
Рентабельность	%			0,56
Цена реализации с НДС	руб.			160921

Таблица 39 – Калькуляция затрат на 1 тонну многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм, с ФКУН-2 при концентрации 4 %

Наименование сырья и материалов	Ед. изм.	Цена с НДС	Норма расхода с учетом K_p	Расход денежных средств на 1 тонну, руб.
Основные материалы				
ПЭВД м.15303-003	кг.	109,50	783,12	85751,64
ПЭНД м. 276-73	кг.	93,00	200,80	18674,40
Антистатическая добавка	кг.	197,00	4,02	791,94
Фкун-2	кг.	130,78	16,06	2100,33
Итого:			1004	107318,31
Отходы	кг.	106,55	4	-426,2
Вспомогательные материалы				
Скотч	м.п.	0,5	71,4	35,7
Этикетка	шт.	1	40	40

Продолжение таблицы 39

Итого сырье и материалы			1115,4	106967,81
З/п	руб.			12130
Налоги	руб.			3797
Процент по кредиту СБ	руб.			1020
Газ, вода, эл. Энергия	руб.			6830
Амортизация линии	руб.			670
Амортизация авто- транспорта	руб.			270
Аренда здания и обо- рудования	руб.			910
Прочие расходы	руб.			1800
Итого				27427
Итого производственная се- бестоимость				134394,81
Коммерческие расхо- ды				850
Транспортировка				850
Итого полная себестоимость				136094,81
Прибыль	руб.			747,51
Рентабельность	%			0,56
Цена реализации с НДС	руб.			161475

Проведенные калькуляционные расчеты позволяют сделать **заклю-
чение** о значительной экономической целесообразности ввода ФКУН в потоко-
вое производство. Стоимость ближайших аналогов-модификаторов поверх-
ностных свойств пленок составляет от 330000 руб./тонну.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(Обязательное)

Технические акты о внедрении



ООО «Торговый Дом Юг-Полимер»

Россия, Ставропольский край, г. Кисловодск, ул. Фоменко, 135 В
Тел./факс: (87937) 5-97-51; e-mail: ugpolimer@mail.ru

Таблица 1.

Режимы переработки

Оборудование	Универсальная соэкструзионная установка DIING KUEN ТК-ЕВ1500- 3С-2				Головка	Кольцевая, Диаметр 120-180 мм	
Температура, °С							
цилиндр				переходник		головка	
1	2	3	4	5	6	7	8
165- 875	170- 190	175-195	180-200	185-205	190- 210	195- 215	200-220
Подача сырья Г				Вытяжка, м/мин	Обдув Hz	Намотчик, м/мин	
15-20				45-57	25-43	40-48	

Релаксационные свойства полученной термоусадочной трехслойной пленки полностью удовлетворяли требованиям процесса усадки, упакованный товар не вызывал проблем при транспортировке. Улучшенными механическими показателями обладали трехслойные термоусадочные пленки, полученные при концентрации 3%.

Механические характеристики полученной трехслойной термоусадочной пленки толщиной 50 мкм с добавлением ФКУН-1, ФКУН-2, представлены в табл. 2.

Таблица 2.

Механические характеристики полученной трехслойной термоусадочной пленки толщиной 50 мкм

Содержание наполнителя, 3%	ФКУН-1	ФКУН-2
ПТР, 190°С/2,16 кг	0,538	0,560
Предел текучести, МПа, ASTM D-882		
MD	17,282	17,617
CD	9,031	9,706



ООО «Торговый Дом Юг-Полимер»

Россия, Ставропольский край, г. Кисловодск, ул. Фоменко, 135 В
Тел./факс:(87937) 5-97-51; e-mail: ugpolimer@mail.ru

Прочность при растяжении, МПа ASTM D-882 MD CD	25,621 17,706	23,641 23,055
Относительное удлинение при разрыве, % ASTM D-882 MD CD	793,391 1008,914	703,149 1119,871
Модуль упругости при растяжении, МПа, ASTM D-790 MD CD	18,504 6,761	25,350 21,436
Прочность на раздир по Элмендорфу, г ASTM D-1922 MD CD	170 215	229 487
Стойкость к удару (метод падающего шара), г, ASTM D-1709	145	158
Усадочные свойства, % MD CD	70 30	70 30

Промышленное применение термоусадочной образцов трехслойной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм с модифицированными внешними слоями на основе ФКУН-1, ФКУН-2 на заводе розлива минеральной воды АО «КАВМИНВОДЫ» (Ставропольский край, Минераловодский р-н, пос. Новотерский) показали, что пленка не нарушает технологичности процесса упаковывания.

Процесс упаковывания товара в пленку стабильный.

Замытие пленки на ноже, проскальзывание пленки между тянущими элементами оборудования и падение сформированного кейса с конвейера линии полностью устранено.

Проведенные исследования механических свойств, релаксационных показателей и морфологии поверхностных слоев подтвердили эффективность



ООО «Торговый Дом Юг-Полимер»

Россия, Ставропольский край, г. Кисловодск, ул. Фоменко, 135 В
Тел./факс:(87937) 5-97-51; e-mail: ugpolimer@mail.ru

модифицирования внешних слоев трехслойных тонких термоусадочных пленок с целью ее применения в высокоскоростных процессах упаковки.

Экономическая целесообразность применения тонких термоусадочных пленок обоснована с использованием прикладных данных полученных на базе производства ООО «ТД Юг-Полимер» и представлена в табл. 3.

Таблица 3.

Экономическая целесообразность применения термоусадочных пленок толщиной 50 мкм

Характеристика	Пленка 50 мкм	Пленка 80 мкм
Вес пленки, приходящий на единицу упаковки (6 шт. ПЭТ тары), г	24	30
Количество упакованной ПЭТ тары, шт. в 100кг упаковочного материала	25000	20000

Прирост объема продукции, упакованной в 100 кг термоусадочной пленки, составляет 25 %, что обуславливает значительное повышение экономической эффективности применения многослойных термоусадочных пленок, произведенных по разработанной технологии компанией ООО «ТД Юг-Полимер».

Производство многослойных термоусадочных пленок с модифицированными поверхностными слоями реализуется в промышленных масштабах 1200 тонн в год на производственной площадке ООО «ТД Юг-Полимер» (г. Кисловодск).

Технический директор
ООО «ТД Юг-Полимер»

Абаев Т.М.



ТЭСТИ

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ

357433, Россия, Ставропольский край, г. Железноводск, пос. Иноземцево, территория Промзона пищевых предприятий, а/я 9,
тел./факс 8(87932) 4-60-10 ОКПО 51993617, ОКВЭД 11.07.1 10.32 46.17.21 47.25.2 49.4 52.29 ОГРН 1022603425855
ИНН 2627017913/ КПП 262701001
Р/с № 40702810801270020045 СтаФ ПАО «БИНБАНК» г. Ставрополь к/с 3010181010000000791 БИК 040702791

Утверждаю:

Генеральный директор

ООО «ТЭСТИ»

И.Г.Кириаков



ТЕХНИЧЕСКИЙ АКТ

внедрения результатов исследования

Иванниковой А.В., Даниловой-Волковской Г.М.,

влияния ФКУН на поверхностные слои многослойных полиэтиленовых термоусадочных пленок, предназначенных для применения в высокоскоростных линиях розлива минеральной воды

Настоящий акт составлен по результатам внедрения 2017 г состава и технологии производства модифицированных многослойных полиэтиленовых термоусадочных пленок, предназначенных для применения в высокоскоростных линиях розлива минеральной воды.

Разработанные добавки (ФКУН-1, ФКУН-2) вводились в полимерное сырье внешних слоев трехслойной полиэтиленовой термоусадочной пленки в массовом количестве 3% масс. с помощью высокоточной дозирующей системы Sysmetric (Израиль) для обеспечения улучшенных усадочных свойств, повышенных физико-механических характеристик и статического коэффициента трения. Механические характеристики полученной трехслойной термоусадочной пленки толщиной 50 мкм с добавлением ФКУН-1, ФКУН-2, представлены в табл. 1.

Механические характеристики модифицированной трехслойной термоусадочной пленки толщиной 50 мкм

Содержание наполнителя, 3%	ФКУН-1	ФКУН-2
ПТР, 190°С/2,16 кг	0,538	0,560
Предел текучести, МПа, MD CD	17,282 9,031	17,617 9,706
Прочность при растяжении, МПа MD CD	25,621 17,706	23,641 23,055
Относительное удлинение при разрыве, % MD CD	793,391 1008,914	703,149 1119,871
Модуль упругости при растяжении, МПа, MD CD	18,504 6,761	25,350 21,436
Прочность на раздир по Элмендорфу, г MD CD	170 215	229 487
Стойкость к удару (метод падающего шара), г	145	158
Усадочные свойства, % MD CD	70 30	70 30

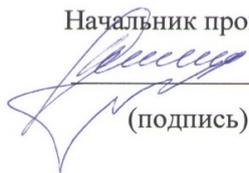
Промышленное применение трехслойной термоусадочной полиэтиленовой пленки (толщиной 50 мкм с модифицированными внешними слоями на основе ФКУН-1, ФКУН-2) осуществлялись на заводе по розливу минеральной воды ООО «ТЭСТИ» (Ставропольский край, г. Железноводск) на линии по производству минеральных вод и газированных напитков в ПЭТ бутылки емкостью 1,5 л., 1 л., 5 л. и 0,5 л.; в том числе стекло бутылки элитные емкостью 0,5л. и показало:

Во время производственного процесса заполненные минеральной водой, и нанесенной маркировкой бутылки по транспортёру поступали на упаковочный автомат, по шесть штук, где производилась упаковка в трехслойную термоусадочную пленку (с модифицированными поверхностными слоями) без нарушения технологичности процесса упаковывания. Замятие пленки на ноже, проскальзывание пленки между тянущими элементами оборудования, падение сформированного кейса с конвейера линии не наблюдалось. Релаксационные свойства полученной

термоусадочной трехслойной пленки полностью удовлетворяли требованиям процесса усадки. Упакованные бутылки поступали на паллетизатор, где производилась их паллетизация с последующей обмоткой стретч-плёнкой. Упакованный товар не вызывал проблем при последующей транспортировке.

На основании проведенных испытаний можно сделать **вывод**: проведенные исследования механических свойств, релаксационных показателей и морфологии поверхностных слоев подтвердили эффективность модифицирования внешних слоев (по средствам ФКУН-1; ФКУН-2) трехслойных термоусадочных пленок (толщиной 50 мкм) с целью применения в высокоскоростных процессах упаковки.

Начальник производства



Налбандьян Ю.Г.

(подпись)