

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ  
Белорусский национальный технический университет

---

Кафедра «Промышленный дизайн и упаковка»

И. И. Карпунин

# ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ УПАКОВКИ

Учебно-методическое пособие  
для студентов специальности  
1-36 20 02 «Упаковочное производство»

*Рекомендовано учебно-методическим объединением по образованию  
в области машиностроительного оборудования и технологий*

Минск  
БНТУ  
2021

УДК 621.798:658.567.1(075.8)  
ББК 30.61я7  
К26

Рецензенты:  
*Н. Г. Козлов, Н. В. Черная*

**Карпунин, И. И.**

К26      Технология утилизации упаковки : учебно-методическое пособие для студентов специальности 1-36 20 02 «Упаковочное производство» / И. И. Карпунин. – Минск : БНТУ, 2021. – 64 с.  
ISBN 978-985-583-573-9.

Учебно-методическое пособие «Технология утилизации упаковки» предназначено для приобретения студентами знаний в области утилизации и вторичной переработки пластика с целью возврата их в производство и улучшения экологии в Республике Беларусь и в мире.

УДК 621.798:658.567.1(075.8)  
ББК 30.61я7

ISBN 978-985-583-573-9

© Карпунин И. И., 2021  
© Белорусский национальный  
технический университет, 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |    |
|--|----|
| Введение.....  | 4  |
| 1. Введение в технологию утилизации отходов полимеров.....   | 13 |
| 1.1. Влияние ориентации вторичных полимеров<br>на их кристалличность и физико-механические показатели.....                 | 14 |
| 1.2. Влияние температуры и различных параметров<br>на переработку уже утилизированных полимеров.....                       | 16 |
| 1.3. Влияние ориентации полимеров на их качественные<br>показатели.....  | 17 |
| 2. Аморфное и кристаллическое состояние полимера.....  | 19 |
| 2.1. Степень кристалличности полимера.....   | 21 |
| 2.2. Влияние ориентации на физико-механические<br>свойства вторичных полимеров. Надмолекулярная<br>структура полимера..... | 23 |
| 3. Ориентированное состояние полимеров.....  | 28 |
| 4. Структуры, возникающие в ориентированных<br>кристалло-аморфных полимерах.....   | 33 |
| 4.1. Прочность и разрушение ориентированных полимеров.....   | 35 |
| 4.2. Ориентационная вытяжка.....   | 37 |
| 5. Сущность процесса ориентации и вытяжки полимеров.....   | 42 |
| 6. Крейзинг.....   | 44 |
| 7. Виды ориентированных пленок. Моноксиальные<br>и биаксиальные пленки.....  | 50 |
| 7.1. Методы ориентации.....  | 50 |
| 7.2. Сырьевые материалы для производства пленки.....   | 51 |
| 8. Термоусадочные пленки.....  | 52 |
| 8.1. Свойства термоусадочной пленки.....   | 56 |
| 8.2. Применение термоусадочных пленок в упаковке.....  | 57 |
| 9. Полипропиленовые пленки (БОПП).....   | 58 |
| Выводы.....  | 60 |
| Словарь терминов и сокращений.....   | 61 |
| Литература.....  | 62 |

## ВВЕДЕНИЕ

Механическая переработка с помощью соответствующих установок обеспечивает простое вторичное использование тех же самых материалов с учетом некоторых потерь в их свойствах. Восстановление материалов посредством химической переработки выдает продукт в виде мономеров из которых получается новое полимерное сырье, а также химические вещества и топливо. Однако этот метод требует привлечения значительных ресурсов и специального оборудования. Восстановление энергии позволяет полностью ликвидировать материал после извлечения его энергетического содержимого.

Однако в настоящее время проблема переработки отходов полимерных материалов обретает актуальное значение не только с позиции охраны окружающей среды, но и связана с тем, что в условиях дефицита полимерного сырья пластмассовые отходы становятся мощным сырьевым и энергетическим ресурсом.

Вместе с тем решение вопросов, связанных с охраной окружающей среды, требует значительных капитальных вложений. Стоимость обработки и уничтожения отходов пластмасс примерно в 8 раз превышает расходы на обработку большинства промышленных отходов и почти в три раза – на уничтожение бытовых. Это связано со специфическими особенностями пластмасс, значительно затрудняющими или делающими непригодными известные методы уничтожения твердых отходов.

Использование отходов полимеров позволяет существенно экономить первичное сырье (прежде всего нефть и электроэнергию).

Проблем, связанных с утилизацией полимерных отходов, достаточно много. Они имеют свою специфику, но их нельзя считать неразрешимыми. Однако решение невозможно без организации сбора, сортировки и первичной обработки используемых материалов и изделий; без разработки системы цен на вторичное сырье, стимулирующих предприятия к их переработке; без создания эффективных способов переработки вторичного полимерного сырья, а также методов его модификации с целью повышения качества; без создания специального оборудования для его переработки; без разработки номенклатуры изделий, выпускаемых из вторичного полимерного сырья.

Отходы пластических масс можно разделить на 3 группы:

а) технологические отходы производства, которые возникают при синтезе и переработке термопластов. Они делятся на неустраняемые и устранимые технологические отходы. Неустраняемые – это кромки, высечки, обрезки, литники, облой, грат и т. д. В отраслях промышленности, занимающихся производством и переработкой пластмасс, таких отходов образуется от 5 до 35 %. Неустраняемые отходы, по существу, представляющие собой высококачественное сырье, по свойствам не отличаются от исходного первичного полимера. Переработка его в изделия не требует специального оборудования и производится на том же предприятии. Устранимые технологические отходы производства образуются при несоблюдении технологических режимов в процессе синтеза и переработки, т. е. это технологический брак, который может быть сведен до минимума или совсем устранен. Технологические отходы производства перерабатываются в различные изделия, используются в качестве добавки к исходному сырью и т. д.;

б) отходы производственного потребления накапливаются в результате выхода из строя изделий из полимерных материалов, используемых в различных отраслях народного хозяйства (амортизированные шины, тара и упаковка, детали машин, отходы сельскохозяйственной пленки, мешки из-под удобрений и т. д.). Эти отходы являются наиболее однородными, малозагрязненными и поэтому представляют наибольший интерес с точки зрения их повторной переработки;

в) отходы общественного потребления, которые накапливаются у нас дома, на предприятиях общественного питания и т. д., а затем попадают на городские свалки; в конечном итоге они переходят в новую категорию отходов – смешанные отходы.

Наибольшие трудности связаны с переработкой и использованием смешанных отходов. Причина этого в несовместимости термопластов, входящих в состав бытового мусора, что требует их поэтапного выделения. Кроме того, сбор изношенных изделий из полимеров у населения является чрезвычайно сложным мероприятием с организационной точки зрения и пока еще у нас в стране не налажен.

Основное количество отходов уничтожают захоронением в почву или сжиганием. Однако уничтожение отходов экономически невыгодно и технически сложно. Кроме того, захоронение, затопление и сжигание полимерных отходов ведет к загрязнению окружающей среды, к сокращению земельных угодий (организация свалок) и т. д.

Однако и захоронение, и сжигание продолжают оставаться довольно широко распространенными способами уничтожения отходов пластмасс. Чаще всего тепло, выделяющееся при сжигании, используют для получения пара и электроэнергии. Но калорийность сжигаемого сырья невелика, поэтому установки для сжигания, как правило, являются экономически малоэффективными. Кроме того, при сжигании происходит образование сажи от неполного сгорания полимерных продуктов, выделение токсичных газов и, следовательно, повторное загрязнение воздушного и водного бассейнов, быстрый износ печей за счет сильной коррозии.

В начале 1970-х гг. прошлого века интенсивно начали развиваться работы по созданию био-, фото- и водоразрушаемых полимеров. Получение разлагаемых полимеров вызвало настоящую сенсацию, и этот способ уничтожения вышедших из строя пластмассовых изделий рассматривался как идеальный. Однако последующие работы в этом направлении показали, что трудно сочетать в изделиях высокие физико-механические характеристики, красивый внешний вид, способность к быстрому разрушению и низкую стоимость.

Создание фото- и биоразрушаемых пластмасс основано на введении в цепь полимера фото- и биоактивирующих добавок, которые должны содержать функциональные группы, способные разлагаться под действием ультрафиолетовых лучей или анаэробных бактерий. Трудность заключается в том, что добавки вводят в полимер на стадии синтеза или переработки, а разрушение его должно протекать после использования, но не во время переработки. Поэтому проблема заключается в создании активаторов разрушения, обеспечивающих определенный срок службы пластмассовых изделий без ухудшения их качества. Активаторы должны быть также нетоксичными и не повышать стоимость материала.

Существует три основных направления развития поисковых работ по освоению биологически деградируемых пластмасс: полиэфирные гидроксикарбоновых кислот; пластические массы на основе воспроизводимых природных полимеров; придание биоразлагаемости промышленным высокомолекулярным синтетическим материалам.

Одним из самых перспективных биологически деградируемых пластиков для применения в упаковке в настоящее время является полилактид – продукт конденсации молочной кислоты.

Полилактид в компосте биоразлагается в течение одного месяца, усваивается он и микробами морской воды. Если биodeградируемые полиэфиры с необходимыми товарными свойствами можно получить на основе гидроксикарбоновых кислот, то пластмассы, в состав которых входит крахмал, целлюлоза, хитозан или протеин, представляют собой, как правило, композиционные материалы, содержащие самые различные добавки.

Наиболее широко из ряда природных соединений в биоразлагаемых упаковочных материалах используется крахмал.

Для получения разрушаемой бактериями водорастворимой пленки из смеси крахмала и пектина в состав композиции вводят пластификаторы: глицерин или полиоксиэтиленгликоль. При этом отмечается, что с увеличением содержания крахмала хрупкость пленки увеличивается.

Из композиции, содержащей наряду с крахмалом амилозу и незначительное количество слабых кислот, экструзией получают листы, из которых формованием с раздувом изготавливают изделия для упаковки.

С целью снижения себестоимости биологически разлагаемых материалов бытового назначения (упаковка, пленка для мульчирования в агротехнике, пакеты для мусора) рекомендуется использовать неочищенный крахмал, смешанный с поливиниловым спиртом и тальком.

Биологически разлагаемые пластические массы на основе крахмала обладают высокой экологичностью и способностью разлагаться в компосте при 30 °С в течение двух месяцев с образованием благоприятных для растений продуктов распада.

В качестве возобновляемого природного биологически разлагаемого начала при получении термопластов активно разрабатываются и другие полисахариды: целлюлоза и хитозан.

Полимеры, полученные взаимодействием целлюлозы с эпоксидным соединением и ангидридами дикарбоновых кислот, полностью разлагаются в компосте за 4 недели. На их основе формованием получают бутылки, разовую посуду, пленки для мульчирования.

Стойкие к высоким и низким температурам многослойные материалы для упаковки получают из пленки целлюлозы, склеенной крахмалом, со стойкой к жирам бумагой, разрешенной к контакту с пищевыми продуктами. Такая упаковка может использоваться при запекании продуктов в электрических или микроволновых печах.

Из тройной композиции (хитозан, микроцеллюлозное волокно и желатин) получают пленки с повышенной прочностью, способные разлагаться микроорганизмами при захоронении в землю. Они применяются для упаковки, изготовления подносов и т. д.

Природные белки или протеины также привлекают разработчиков биологически разлагаемых пластмасс. Для заворачивания влажной пищи и изготовления коробок для пищевых продуктов создана пленка на основе цеина – гидрофобного протеина. Направление по использованию природных полимеров (полисахаридов, белков для изготовления биологически разлагаемых пластиков), прежде всего интересно тем, что ресурсы исходного сырья постоянно возобновляемы и, можно сказать, неограниченны. Основная задача – это разработка композиционных биологически деградируемых материалов, обеспечивающих необходимые свойства, приближающиеся к синтетическим многотоннажным полимерам.

Важное место занимает проблема придания свойств биологического разложения хорошо освоенным промышленным полимерам: ПЭ, ПП, ПВХ, полистиролу (ПС) и полиэтилентерефталату (ПЭТФ). Так как перечисленные полимеры и изделия из них при захоронении могут храниться «вечно», то вопрос придания им способности биологически разлагаться стоит особенно остро.

В настоящее время активно разрабатываются три направления:

– введение в структуру биоразлагаемых полимеров молекул, содержащих в своем составе функциональные группы, способствующие ускоренному фоторазложению полимера;

– получение композиций многотоннажных полимеров с биоразлагаемыми природными добавками, способными в определенной степени инициировать распад основного полимера;

– направленный синтез биodeградирующих пластических масс на основе промышленно освоенных синтетических продуктов.

К фоторазлагаемым полимерам относятся сополимеры этилена с оксидом углерода. Фотоинициаторами разложения базового полимера ПЭ или ПС являются винилкетонные мономеры. Введение их в количестве 2–5 % в качестве сополимера к этилену и стиролу позволяет получать пластики со свойствами, близкими к ПЭ или ПС, но способными к фотодеградации при действии ультрафиолетового излучения в пределах 290–320 нм.

Еще одним подходом к решению проблемы уничтожения пластмассовых отходов является выведение особых мутаций микроорганизмов, способных разрушать синтетические полимеры.

Рассмотрим влияние строения и свойств полимеров на биологическое разложение.

Установлено, что с уменьшением молекулярной массы макромолекул способность к биоразложению возрастает. Другой характеристикой полимеров, влияющей на способность к биологическому разложению, является их кристалличность. Установлено, что аморфные полимеры биологически разлагаются лучше, чем кристаллические (с увеличением степени кристалличности способность к биологическому разложению уменьшается). Кристаллическая структура более высокомолекулярных полимеров, по сравнению с низкомолекулярными, биологически разрушается хуже. Появление разветвлений в макромолекулах повышает их биологическую разлагаемость.

Введение различных модифицирующих добавок в полимеры может заметно увеличить или уменьшить их способность к биологическому разложению. Так, сложнэфирные пластификаторы, как правило, повышают биоразлагаемость ПВХ. Однако плохая диффузия хорошо биологически разлагаемого пластификатора (дибутилфталата) к поверхности полимера приводит в конечном счете к плохой биологической разрушаемости ПВХ.

Биологическое разложение полимера является сложным процессом, на скорость и завершенность которого влияют не только строение и свойства полимера, но и окружающие условия. Из окружающих условий первостепенное влияние оказывают влажность, температура, рН среда, свет, а также такой комплексный фактор, как контакт с почвой и тип почвы.

В последние годы исследования в области саморазрушающихся полимеров значительно сократились в основном потому, что издержки производства при получении таких полимеров, как правило, значительно выше, чем при получении обычных пластических масс, и этот способ уничтожения является экономически невыгодным.

Основной путь использования отходов пластмасс – это их утилизация, т. е. повторное использование. При этом капитальные и эксплуатационные затраты по основным способам утилизации отходов не превышают, а в ряде случаев даже ниже затрат на их уничтожение. Положительной стороной утилизации является также и то, что

получается дополнительное количество полезных продуктов для различных отраслей народного хозяйства и не происходит повторного загрязнения окружающей среды. По этим причинам утилизация является не только экономически целесообразным, но и экологически предпочтительным решением проблемы использования пластмассовых отходов. Подсчитано, что из ежегодно образующихся полимерных отходов, в виде уже использованных изделий, утилизации подвергается только незначительная часть (всего несколько процентов). Причиной этого являются трудности, связанные с предварительной подготовкой (сбор, сортировка, разделение, очистка и др.) отходов, отсутствием специального оборудования для переработки и т. д.

К основным способам утилизации отходов пластических масс относятся:

- термическое разложение путем пиролиза;
- разложение с получением исходных низкомолекулярных продуктов (мономеров, олигомеров);
- вторичная переработка.

Пиролиз – это термическое разложение органических продуктов в присутствии кислорода или без него. Пиролиз полимерных отходов позволяет получить высококалорийное топливо, сырье и полуфабрикаты, используемые в различных технологических процессах, а также мономеры, применяемые для синтеза полимеров.

Газообразные продукты термического разложения пластмасс могут использоваться в качестве топлива для получения рабочего водяного пара. Жидкие продукты используются для получения теплоносителей. Используемый набор применения твердых (воскообразных) продуктов пиролиза отходов пластмасс достаточно широк (компоненты различного рода защитных составов, смазок, эмульсий, пропиточных материалов и др.).

Для получения высококачественных пиролизных масел постоянного состава, необходимо соблюдать особые требования к исходному сырью. Это преимущественно должны быть отходы с высоким содержанием углеводородов. Для преобразования таких термопластов, как низкомолекулярный ПЭ или атактический ПП, применяют низкотемпературный жидкофазный пиролиз в непрерывно или периодически работающих реакторах. Область рабочих температур в этом случае определяется перерабатываемым продуктом. Например, отходы ПВХ и побочные продукты выше 200 °С отщепляют

хлороводород, а при дальнейшей термической обработке (выше 400 °С) разлагаются на технический углерод и углеводороды. Жидкофазный пиролиз ПС при температурах выше 350 °С ведет к образованию стирола с высоким выходом. Низкомолекулярный ПЭ пиролизуется при 400–450 °С, при этом получают алифатические масла, богатые олефинами и алифатические воски. Атактический ПП термически разлагается в области температур 400–500 °С. В некоторых случаях в области низких температур находят применение реакторы с псевдооживленным слоем.

Для получения низкомолекулярного сырья из таких особых видов отходов полимеров как смеси термопластов, кабельная изоляция применяют высокотемпературный пиролиз, при этом большая производительность достигается только в случае непрерывных методов.

Образующиеся в процессе пиролиза низкомолекулярные предельные углеводороды подвергаются последующему крекингу с целью увеличения выхода непредельных соединений, используемых при синтезе полиолефинов.

Разработаны также процессы каталитического гидрокрекинга для превращения полимерных отходов в бензин и топливные масла.

Многие полимеры в результате обратимости реакции образования могут снова разлагаться до исходных веществ. Для практического использования имеют значение способы расщепления ПЭТФ, полиамидов (ПА) и вспененных полиуретанов. Продукты расщепления используют снова в качестве сырья для проведения процесса поликонденсации или как добавки к первичному материалу. Однако имеющиеся в этих продуктах примеси часто не позволяют получать высококачественные полимерные изделия, например, волокна, но чистота их достаточна для изготовления литевых масс, легкоплавких и растворимых клеев.

Гидролиз является реакцией, обратной поликонденсации. С его помощью при направленном действии воды по местам соединения компонентов поликонденсаты разрушаются до исходных соединений. Гидролиз происходит под действием экстремальных температур и давлений. Глубина протекания реакции зависит от pH среды и используемых катализаторов.

Этот способ использования отходов энергетически более выгоден, чем пиролиз, так как в оборот возвращаются высококачественные химические продукты.

По сравнению с гидролизом для расщепления отходов ПЭТФ более экономичен другой способ – гликолиз. Деструкция происходит при высоких температурах и давлении в присутствии этиленгликоля и с участием катализаторов до получения чистого дигликольтерефталата. По этому принципу можно также переэтерифицировать карбаматные группы в полиуретане.

Все же самым распространенным термическим методом переработки отходов ПЭТФ является их расщепление с помощью метанола – метанолиз. Процесс протекает при температуре выше 1500 °С и давлении 1,5 МПа, ускоряется катализаторами переэтерификации. Этот метод очень экономичен. На практике применяют и комбинацию методов гликолиза и метанолиза.

В настоящее время наиболее приемлемым является вторичная переработка отходов полимерных материалов механическим рециклингом, так как этот способ переработки не требует дорогого специального оборудования и может быть реализован в любом месте накопления отходов.

Далее рассмотрим основные методы вторичной переработки наиболее распространенных полимерных материалов.

Одним из быстроразвивающихся направлений использования пластмасс является упаковка. Из всех выпускаемых пластиков 41 % используется в упаковке, из этого количества 47 % расходуется на упаковку пищевых продуктов. Удобство и безопасность, низкая цена и высокая эстетика являются определяющими условиями ускоренного роста использования пластических масс при изготовлении упаковки.

Такая высокая популярность пластмасс объясняется их легкостью, экономичностью и набором ценнейших служебных свойств. Пластики являются серьезными конкурентами металлу, стеклу, керамике.

Например, при изготовлении стеклянных бутылей требуется на 21 % больше энергии, чем на пластмассовые.

Но наряду с этим возникает проблема с утилизацией отходов, которых существует свыше 400 видов, появляющихся в результате использования продукции полимерной промышленности.

В наши дни, как никогда прежде, люди нашей планеты задумались над огромным засорением Земли непрерывно возрастающими отходами пластиков. Данное учебное пособие восполняет знания в области утилизации и вторичной переработки пластиков с целью возврата их в производство и улучшения экологии в Республике Беларусь и в мире.

## 1. Введение в технологию утилизации отходов полимеров

Вторичные полимеры, как и первичные, – это высокомолекулярные соединения, огромные молекулы которых построены из множества периодически повторяющихся элементарных звеньев.

Утилизация отходов полимеров представляет мировую проблему из-за влияния мусора на окружающую среду. В настоящее время существуют различные пути утилизации полимерного мусора, к которым относятся переработка биологически разлагаемых полимеров, термообработка, химическая переработка и вторичное использование полимерных материалов. Используется несколько способов сортировки и идентификации полимеров. К таким способам относятся воздушная сортировка, флотация, селективное растворение, инфракрасная спектроскопия, рентгеновский анализ и электростатический метод. Причем наличие загрязнений следует учитывать при подготовке к переработке, так как вода, бумага и металл являются примесями, которые должны удаляться.

Вторичная переработка полимеров заключается в их повторном использовании для производства различных изделий, том числе для изготовления упаковок.

Утилизированные полимерные материалы, используемые для изготовления упаковки, находят все большее применение. Они занимают прочно свое место при изготовлении упаковки. Полимеры – это органические вещества, получаемые путем химических превращений природных веществ или синтезом из низкомолекулярных соединений. При этом используют мономеры, образующие полимеры по следующим химическим реакциям: полимеризации, поликонденсации, аналогичных превращений полимера. Обычно для получения полимеров используют ди- или многофункциональные низкомолекулярные вещества – мономеры.

В зависимости от вида мономера образуются макромолекулы, которые могут иметь строение в виде цепи или способны к образованию сетки. При этом структура макромолекулы, в зависимости от поведения материала при температурном воздействии, явилась основой для разделения полимеров на термопласты, реактопласты и эластомеры.

Термопласты – это полимеры, которые состоят из длинных молекулярных цепей, которые соединяются между собой силами взаимодействия между молекулами.

В отличие от термопластов реактопласты – это полимеры, которые характеризуются тем, что их макроцепи соединены частыми химическими связями, образовавшимися в результате реакций отверждения.

Эластомеры – это полимеры, которые являются разновидностью реактопластов, в которых соседние макромолекулы соединены редкими химическими связями.

Выделяют аморфные и частично кристаллизирующиеся полимеры (среди термопластов). Они различаются степенью упорядоченности надмолекулярной структуры. Когда химическое строение макромолекулы уменьшает (затрудняет) ее подвижность, но молекулярные цепи образуют точную надмолекулярную структуру, то указанное состояние называется аморфным. Подвижные макромолекулы образуют упорядоченную структуру

### ***1.1. Влияние ориентации вторичных полимеров на их кристалличность и физико-механические показатели***

Отходы полимеров – это высокомолекулярные соединения, состоящие из гигантских молекул, которые построены из множества элементарных звеньев, повторяющихся периодически. При этом они представляют искусственные материалы, которые синтезируют из низкомолекулярных соединений, либо путем химических превращений природных веществ.

Однако молекулы отходы полимера расположены хаотично. Для получения улучшенных свойств и качественных показателей полимеров прибегают к их ориентации, т. к. упорядоченное расположение макромолекул полимера и надмолекулярных образований в ориентированном волокне вызывает не только повышение прочности, но и изменение других свойств полимера. Свойства полимера для его вторичной переработки, как и любого вещества, зависят от его химического строения, определяющего гибкость структуры и плотность упаковки макромолекулярных цепей.

Механические свойства полимеров, предназначенных для вторичной утилизации, зависят от ряда так называемых структурных модификаций – наполнения, пластификации, ориентации макромолекул и надмолекулярных структур, размера последних и др.

Использование отходов полимерных волокон, предназначенных для повторной утилизации, и пленок цепных вторичных полимеров расширяет сырьевую базу для химической и текстильной промышленности и существенно удешевляет ее. Такие волокна используются как упаковочные материалы, армирующий элемент в композициях, для создания текстиля, функциональной одежды различного назначения и т. п.

Известно, что при обычных условиях кристаллизации (отсутствие растяжения макромолекул, отсутствие внешнего давления и т. п.) полимеры из растворов и расплавов кристаллизуются со складыванием цепей. Закристаллизованные вторичные полимеры со сложными цепями довольно легко пластически деформируются, обладают малым модулем упругости и малой прочностью. Поэтому такие полимеры непригодны для получения высокопрочных волокон и пленок.

Для повышения прочности уже утилизированных волокон и пленок, для их вторичной утилизации, макромолекулы полимеров при кристаллизации должны быть растянуты и ориентированы параллельно друг другу. Это должно подавлять складчатость, облегчать процесс кристаллизации и улучшать физико-механические свойства вторичных полимеров при их переработке. Поэтому исследование влияния растяжения макромолекул и их ориентации друг относительно друга на структуру вторичного полимера, на его физико-механические свойства представляет большой теоретический и практический интерес.

Известно, что полимеры образуются в результате химических реакций полимеризации, поликонденсации, аналогичных превращений полимера. При этом отходы упаковки из полимеров имеют меньшие физико-механические показатели.

При этом в зависимости от вида мономера в процессе химической реакции образуются макромолекулы, имеющие цепное строение или способны к образованию сетки. Полимеры в зависимости от структуры макромолекулы подразделяются на термопласты, реактопласты и эластомеры. Что же представляют из себя термопласты, реактопласты и эластомеры, полученные из вторичных полимеров?

Термопласты – это химические соединения, состоящие из длинных молекулярных цепей, которые соединяются между собой силами межмолекулярного взаимодействия.

Реактопласты характеризуются тем, что их макроцепи соединены между собой частыми химическими связями, которые образовались в результате реакций отверждения.

Эластомеры – это разновидность реактопластов, в которых соседние макромолекулы соединены редкими химическими связями.

Существуют аморфные и частично кристаллизующиеся полимеры, отличия между которыми в степени упорядоченности надмолекулярной структуры. В случае если химическое строение макромолекулы уже утилизированного полимера затрудняет ее подвижность, а молекулярные цепи образуют точную надмолекулярную структуру, то подобное состояние называется аморфным. Подвижные макромолекулы образуют упорядоченную структуру в том случае, когда они складываются в «пачки» и далее в фибриллы, сферолиты и ламели (кристаллиты).

### ***1.2. Влияние температуры и различных параметров на переработку уже утилизированных полимеров***

Частично кристаллизующиеся и аморфные термопласты в технологическом процессе различаются по физическим свойствам. При этом реактопласты и эластомеры деформируются в процессе формирования изделия. Возрастание температуры плавления термопластов ведет не только к улучшению их химической стойкости, но и к снижению текучести расплавов, что имеет большое значение для процессов переработки. Это выражается в том, что высокомолекулярный полиэтилен, имеющий очень большую молекулярную массу, уже не перерабатывается литьем под давлением или экструзией, а только прессованием или спеканием.

При переработке утилизированных полимеров важное значение придается их дозировке, то есть объемному и весовому дозированию, что обеспечивает большую точность в процессе работы.

Для обозначения текучести при переработке утилизированных полимеров используется показатель текучести расплава (ПТР). Текучесть реактопластов отличается от текучести термопластов. Отверждение реактопластов характеризуется двумя происходящими процессами. Это снижение вязкости под влиянием теплоты, которая высвобождается за счет химической реакции. При этом происходит процесс увеличения вязкости при начинающейся сшивке макромо-

лекул. Указанные параметры здесь служат для оценки качества и однородности различного полимерного сырья, которые определяются производителями полимеров.

### ***1.3. Влияние ориентации полимеров на их качественные показатели***

Поскольку в ориентированном полимере все химические связи цепей главных валентностей расположены преимущественно в одном направлении, для разрушения образца требуется одновременно порвать большое число химических связей, если при разрыве нет скольжения. Следовательно, разрывное напряжение в направлении ориентации при различных температурах при деформации в направлении ориентации очень велико – значительно больше, чем для неориентированного образца и для ориентированного образца в направлении, перпендикулярном ориентации.

Относительное удлинение при разрыве ориентированного образца в направлении ориентации, напротив, всегда меньше, чем в перпендикулярном направлении. Это объясняется тем, что предварительно распрямленные цепи обладают меньшей гибкостью и, следовательно, меньшей способностью распрямляться. Таким образом, ориентированные полимеры обладают анизотропией механических свойств, которая обусловлена ориентацией цепей и проявляется у полимерных материалов в процессе их переработки (например, при каландровании). При каландровании большое изменение скорости течения по глубине канала вызывает развитие высоких напряжений сдвига, что, с одной стороны, улучшает гомогенизацию, а с другой – при высокой частоте оборотов валков напряжение сдвига обуславливает сильную ориентацию макромолекул в направлении течения. Этот эффект усиливается еще и тем, что температура расплава на валках невысокая, и после каландра расплав быстро охлаждается на охлаждающих валках, из-за этого релаксация напряжений маловероятна. Направленное течение полимерного расплава с высокой вязкостью при прохождении по валкам каландра приводит к ориентации макромолекул в направлении протягивания. Прочность каландрованного материала всегда больше в направлении каландрования, чем в перпендикулярном направлении.

Рассмотрим, например, как меняется прочность композита с одноосно-ориентированными бесконечными волокнами при изменении направления приложения нагрузки.

На рис. 1 видно, что с отклонением направления приложения нагрузки от направления ориентации волокон прочность композита резко падает, и при значении  $\theta$  около  $45^\circ$  прочность композита становится равной прочности полимерной матрицы. А в поперечном направлении волокна не только не усиливают полимер, но даже несколько ослабляют его. Наблюдается сильно выраженная анизотропия механических свойств. Это в подавляющем большинстве случаев очень плохое качество волокон, и это их существенный недостаток.

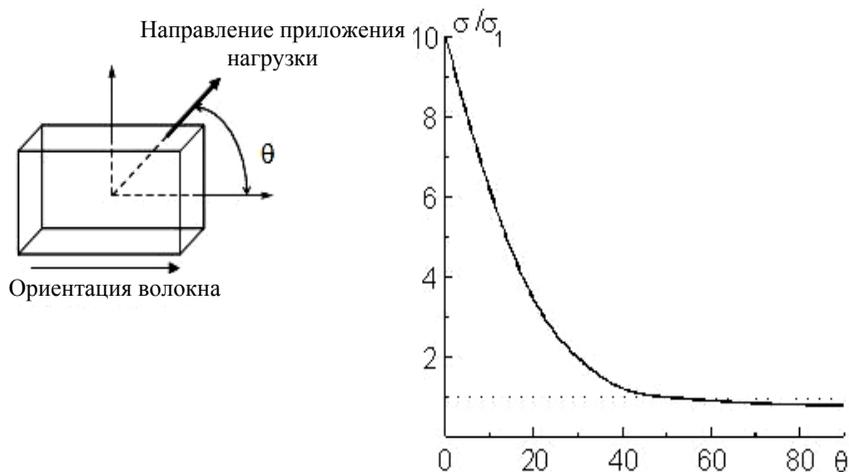


Рис. 1. Зависимость относительной прочности композита с одноосно-ориентированными бесконечными волокнами от угла приложения нагрузки

Можно снизить анизотропию свойств наполненных волокном композитов путем ориентации волокон в различных направлениях. Можно расположить волокна в композите так, чтобы они были ориентированы в двух, трех или большем числе направлений. Но при этом не удастся получить такие высокие значения прочности и модуля упругости, как у композита с одноосной ориентацией в продольном направлении.

Отношение прочности композита с многоосной ориентацией волокон к теоретическому значению прочности композита с однонаправленными волокнами называется коэффициентом эффективности упрочнения ( $K_y$ ). Значения  $K_y$  при различной ориентации волокон приведено на рис. 2. Чем больше осей ориентации, тем меньше анизотропия свойств композита, но ниже и коэффициент эффективности упрочнения. При хаотической ориентации бесконечных волокон анизотропии свойств у композита не наблюдается, но его коэффициент эффективности усиления  $K_y = 0,15$ , а для композита с хаотической ориентацией относительно коротких волокон ( $l/D = 100$ )  $K_y$  не превышает 0,1.

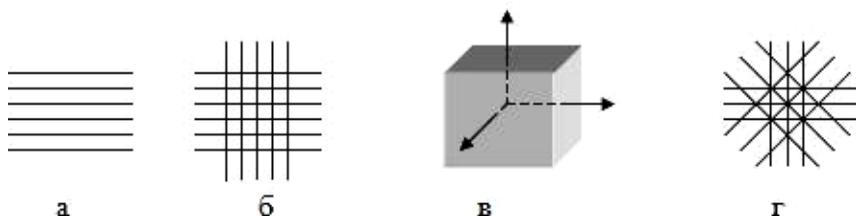


Рис. 2. Коэффициенты эффективности упрочнения композиций  $K_y$  для различных видов ориентации волокон в композите:  
*a* – одноосная ориентация – вдоль волокон  $K_y = 1$ ;  
*б* – двухосная ориентация в одной плоскости – вдоль одной из осей ориентации волокон  $K_y = 0,5$ , под углом  $45^\circ$  в плоскости волокон  $K_y = 0,25$ , перпендикулярно к плоскости ориентации волокон  $K_y = 0,08$ ;  
*в* – трехосная пространственная ориентация – вдоль любой из трех осей ориентации  $K_y = 0,3$ ; *г* – четырехосная ориентация в одной плоскости – вдоль любой из четырех осей  $K_y = 3/8$ . [4]

## 2. Аморфное и кристаллическое состояние полимера

В зависимости от строения и внешних условий полимеры могут находиться в аморфном или кристаллическом состояниях.

Аморфное состояние полимера характеризуется отсутствием упорядоченности в расположении макромолекул, что очень характерно для вторичных полимеров.

Кристаллическое состояние возможно лишь для стереорегулярных полимеров. Причем оно значительно отличается от упорядоченного кристаллического состояния низкомолекулярных веществ.

Для кристаллических полимеров характерна лишь частичная упорядоченность макромолекул, т. к. процессу кристаллизации препятствует длинноцепное строение макромолекул.

Под **кристаллическостью** полимеров понимают упорядоченное расположение некоторых отдельных участков цепных макромолекул.

Одна и та же макромолекула может проходить через кристаллические и аморфные участки. Фибриллярная структура кристаллических областей характерна для жесткоцепных, а складчатая – для гибкоцепных полимеров (рис. 3).

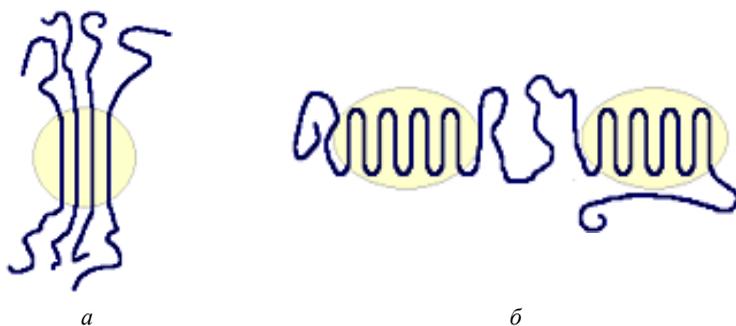


Рис. 3. Кристаллические области:  
*а* – фибриллярная структура; *б* – складчатая структура

В кристаллическом полимере всегда имеются аморфные области и можно говорить лишь о степени его кристалличности. Степень кристалличности может меняться у одного и того же полимера в зависимости от внешних условий. Например, при растяжении полимерного образца происходит взаимная ориентация макромолекул, способствующая их упорядоченному параллельному расположению, и кристалличность полимера возрастает. Это свойство полимеров используется при вытяжке волокон для придания им повышенной прочности.

Для аморфных полимеров в зависимости от температуры (и величины механического напряжения) возможны три физических (деформационных) состояния: стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее (рис. 4). Практическое применение полимеров определяется тем, в каком из этих состояний находится данный полимер при температуре его использования.



Рис. 4. Физические состояния аморфных полимеров

Для стеклообразных полимеров характерны относительно небольшие упругие (обратимые) деформации (1–10 %). Причем полимерные стекла отличаются повышенной прочностью от низкомолекулярных стеклообразных тел, которые разрушаются при деформировании уже на 0,1–1 %. Полимеры в стеклообразном состоянии применяются в производстве пластмасс.

Высокоэластические полимеры способны обратимо деформироваться на сотни процентов. В высокоэластическом состоянии в условиях эксплуатации находятся все каучуки. Это состояние характерно лишь для полимеров.

В вязкотекучем состоянии полимер ведет себя как очень вязкая жидкость, которая под действием силы проявляет необратимую деформацию (деформацию течения). Это состояние реализуется обычно при повышенных температурах и используется для переработки полимеров в изделия.

### 2.1. Степень кристалличности полимера

Степень кристалличности – это отношение объема кристаллической фазы к общему объему полимера.

В зависимости от степени кристалличности, различают три типа структур:

- кристаллическая высокоориентированная (аморфная фаза практически отсутствует);
- кристаллически-аморфная (степень кристалличности > 50 %);
- аморфно-кристаллическая (степень кристалличности < 50 %).

Скорость кристаллизации – функция степени кристалличности по времени. Явный вид этой функции раскрывается уравнением Авраами-Колмогорова, применимым для первой стадии процесса (образования первичных кристаллических структур):

$$X_{\tau} = X_0 \cdot (1 - e^{-k\tau^n}), \quad (1)$$

где  $X_{\tau}$  – степень кристалличности на данный момент времени;

$X_0$  – максимально достижимая в полимере степень кристалличности;

$\tau$  – время;

$k$  – константа скорости полимеризации;

$n$  – показатель Авраами, константа, характеризующая тип зародышеобразования и растущих структур: для трехмерных кристаллов  $n=4$ , для пластинчатых плоских структур  $n=3$ , для фибриллярных структур  $n=2$ .

Величины  $k$  и  $n$  находятся экспериментально для каждого вида полимера путем определения степени кристалличности при разных скоростях кристаллизации.

***На степень кристалличности и скорость кристаллизации влияет ряд физико-химических факторов:***

– сополимеризация – сополимеры имеют пониженную степень кристалличности или вообще теряют способность к кристаллизации;

– молекулярная масса – с ростом молекулярной массы скорость кристаллизации падает, что связано с уменьшением скорости диффузии длинных цепей;

– сшивки – с увеличением числа сшивок скорость кристаллизации понижается, при большом числе сшивок кристаллизация вообще невозможна;

– пластификация – небольшое количество пластификатора увеличивает скорость кристаллизации, большое – замедляет или вообще

ше делает кристаллизацию невозможной, т. к. пластификатор препятствует сближению макромолекул;

– температура – кристаллизация возможна только в определенном интервале температур, в котором обеспечивается оптимальная гибкость цепи;

– деформация – растяжение, приводящее к ориентации, способствует кристаллизации (иногда даже таких полимеров, которые не кристаллизуются в обычных условиях).

## ***2.2. Влияние ориентации на физико-механические свойства вторичных полимеров.***

### ***Надмолекулярная структура полимера***

Свойства полимера, как и любого вещества, зависят от его химического строения, определяющего гибкость и плотность упаковки макромолекулярных цепей.

Однако проблема получения полимерных материалов с заданными свойствами, например механическими, не решается только получением новых высокомолекулярных веществ, поскольку свойства материала в значительной степени зависят от структуры, которую придает полимеру в процессе переработки. Изменяя структуру материала, можно повысить его прочность в несколько раз.

Механические свойства первичных и утилизированных полимеров зависят от ряда так называемых структурных модификаций – ориентации макромолекул и надмолекулярных структур, размера последних, наполнения, пластификации и др. Кроме того, механические свойства зависят от частоты сетки в полимере.

Одним из наиболее распространенных способов изменения структуры вторичного полимерного материала с целью упрочнения является его вытяжка при переработке. При этом происходит ориентация цепей надмолекулярных структур. При регулярном строении молекул аморфного полимера возможна его кристаллизация.

Изучение температурно-временной зависимости прочности твердых полимеров позволяет обнаружить связь между долговечностью полимера под нагрузкой и разрывным напряжением:

$$\tau = \tau_0 \cdot e \cdot \frac{U_0 - \gamma \cdot \sigma}{k \cdot T}, \quad (2)$$

где  $\sigma$  – разрывное напряжение,

$\tau$  – долговечность полимера под нагрузкой,

$T$  – абсолютная температура,

$k$  – постоянная Больцмана,

$U_0$ ,  $\gamma$ ,  $\tau_0$  – параметры определяющие свойства полимерного материала.

В ориентированных полимерах энергия взаимодействия между звеньями соседних цепей суммируется по всей длине всей цепи, вследствие чего межмолекулярное взаимодействие ориентированного образца больше, чем неориентированного.

Это приводит к уменьшению коэффициента  $\gamma$  в уравнении (2) и к повышению прочности. Поскольку в ориентированном полимере все химические связи цепей главных валентностей расположены преимущественно в одном направлении, для разрушения образца требуется одновременно порвать большое число химических связей, если при разрыве нет скольжения. Следовательно, **разрывное напряжение** при деформации в направлении ориентации очень велико – значительно больше, чем для неориентированного образца в направлении, перпендикулярном ориентации.

**Относительное удлинение** при разрыве ориентированного образца в направлении ориентации, напротив, всегда меньше, чем в перпендикулярном направлении. Это объясняется тем, что предварительно распрямленные цепи обладают меньшей гибкостью и, следовательно, меньшей способностью распрямляться.

Таким образом, ориентированные полимеры обладают **анизотропией механических свойств**, которая обусловлена ориентацией цепей и проявляется у полимерных материалов в процессе их переработки (например, при каландрировании). Прочность каландрирования материала всегда больше в направлении каландрирования, чем в перпендикулярном направлении (каландровый эффект). Анизотропия наблюдается также у полимерных материалов, подвергнутых холодной вытяжке.

Предварительная ориентация стеклообразных полимеров приводит к расширению температурного интервала вынужденной эластичности. Это связано с тем, что хрупкая прочность при ориентации повышается больше, чем предел вынужденной эластичности, поэтому температура хрупкости понижается. Поскольку ориентация практически не влияет на температуру стеклования, с понижением

температуры хрупкости температурный интервал вынужденной эластичности расширяется. Так, например, температурный интервал вынужденной эластичности неориентированного полиметакрилата составляет 100 °С, а предварительно растянутого на 100 % образца равен 160 °С.

Ориентация оказывает значительное влияние на механические свойства кристаллических полимеров. На рис. 5 представлены деформационные кривые для предварительно ориентированного полиамида, испытанного в направлении ориентации.

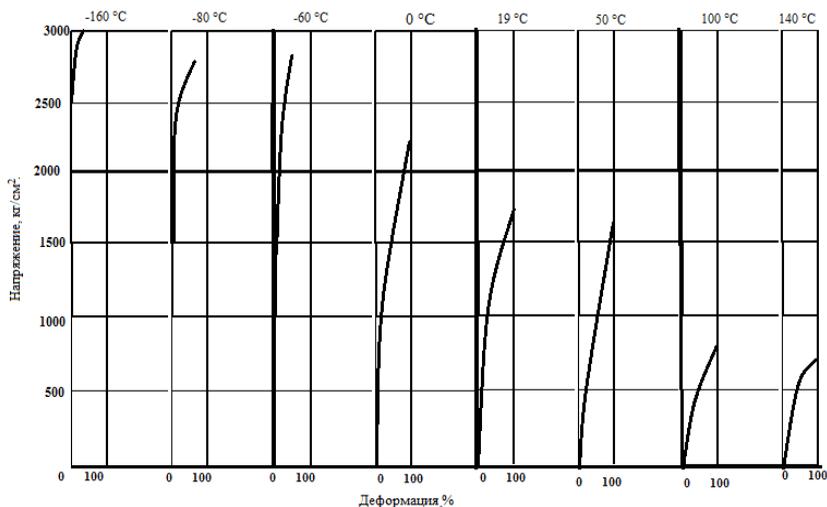


Рис. 5. Кривые растяжения ориентированного полиамида в направлении ориентации при различных температурах

Из рис. 5. видно, что ориентированные кристаллические полимеры обладают более высоким разрывным напряжением и значительно меньшим относительным удлинением в направлении ориентации по сравнению с деформацией в направлении, перпендикулярном ориентации. С понижением температуры величина деформации уменьшается, а разрывная прочность закономерно увеличивается, предварительно ориентированный образец полиамида хрупко разрушается только при  $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

В табл. 1 показано, какое большое влияние оказывает ориентация на прочность волокон.

## Влияние ориентации на прочность волокон

| Вид волокна            | Сопротивление разрыву, кг/см <sup>2</sup> |
|------------------------|---|
| Лен                    | 6000–10000                                |
| Хлопок                 | 2300–4500                                 |
| Вискозное волокно:     |   |
| – неориентированное    | 1600–3000                                 |
| – ориентированное      | до 7800                                   |
| Ацетатное волокно:     |   |
| – неориентированное    | 1600–1800                                 |
| – ориентированное      | до 6000                                   |
| Натуральный шелк       | 3000–5000                                 |
| Натуральная шерсть     | 1500–1900                                 |
| Найлон (капрон)        | 5000–7200                                 |
| Лавсан                 | 5200–8000                                 |
| Орлон (нитрон)         | 2000–4000                                 |
| Полиэтиленовое волокно | 1200–2000                                 |
| Сталь (для сравнения)  | 5000–20000                                |

Высокая прочность льна объясняется именно высокой степенью ориентации макромолекул. Макромолекулы целлюлозы хлопка менее ориентированы, и прочность его ниже, если они предварительно не ориентированы. Вискозное волокно аналогично по химической природе льну и хлопку (целлюлоза), еще менее прочно. Однако специально приготовленное ориентированное вискозное волокно имеет очень высокую прочность. Очень прочны ориентированные полиамидные и полиэфирные волокна. Их прочность превышает прочность натурального шелка и шерсти.

Значительно прочнее натуральной шерсти полиакрилонитрильное волокно *орлон*.

Для повышения прочности волокон необходимо выбирать полимеры с большой энергией когезии, что достигается при очень плотной упаковке макромолекул, так как энергия межмолекулярного взаимодействия резко уменьшается с увеличением расстояния между молекулами. Поэтому сырьем для получения особо прочных волокон служат не жесткоцепные полимеры, имеющие, как правило, полярные заместители (например, *целлюлоза или ее эфиры*), а полимеры с очень гибкими цепями (*полипропилен* и др.), при ориентации кото-

рых гораздо легче осуществляется плотная упаковка. При ориентации таких полимеров получают так называемые «сталеподобные волокна», прочность которых ( $\sim 120$  кГ/мм<sup>2</sup>) достигает прочности отдельных марок сталей. Если учесть, что плотность полимера примерно в 8 раз меньше, чем стали, то прочность полимера, рассчитанная на единицу массы, уже в настоящее время больше прочности стали в четыре раза. Дальнейшие исследования структур полимеров дадут возможность создавать еще более прочные полимерные материалы.

Ориентационное упрочнение полимеров может происходить не только в процессе переработки, но и при самом деформировании. Это наблюдается при растяжении полимеров, находящихся в эластическом состоянии, прочность которых обусловлена, главным образом, их способностью к кристаллизации. Так, существуют каучуки, обладающие очень высокой прочностью в ненаполненном состоянии, и каучуки, прочность которых очень низка, несмотря на присутствие в цепи некоторых из них полярных групп.

Первая группа каучуков кристаллизуется при растяжении, вторая не кристаллизуется.

При ориентации полимера происходит не только выпрямление цепей, но и перестройка надмолекулярных структур. Так, при медленном растяжении пленок поликапроамида наблюдается изменение формы сферолитов. Вместо симметричных сферолитов в исходном образце (рис. 6, *а*), появляются вытянутые вдоль оси растяжения образования фибриллярного характера (рис. 6, *б*).



Рис. 6. Влияние ориентации на форму сферолитов:  
*а* – неориентированный образец поликапроамида; *б* – при 230 % растяжения

### 3. Ориентированное состояние полимеров

Состояние тел из линейных полимеров характеризуется тем, что оси достаточно протяженных распрямленных участков цепных макромолекул, составляющих эти тела, расположены преимущественно вдоль некоторых направлений – осей ориентации. Так, в полимерных пленках могут реализоваться виды плоскостной ориентации: двухосная, радиальная. Простейший и наиболее распространенный вид ориентации линейных полимеров – одноосная ориентация.

Ориентированные полимеры широко распространены в растительном (древесина, хлопок, лен) и животном мире (сухожилия, мышечные ткани, шерсть и др.). Практически всюду в природе, где требуются прочные и гибкие элементы структуры, они формируются из ориентированных полимеров.

В технике ориентированные полимеры получают в основном ориентационным вытягиванием (на десятки – тысячи процентов) изотропных полимерных тел, нагретых выше температур стеклования. В результате цепные макромолекулы, хаотически (статистически) ориентированные в исходном теле, под воздействием внешнего направленного растягивающего усилия приобретают ту или иную степень ориентации. В аморфном гибкоцепном полимере ориентированное состояние является неравновесным и чтобы его зафиксировать, необходимо охладить полимер ниже температуры стеклования, не снимая растягивающего напряжения. В случае гибкоцепных кристаллизующихся полимеров ориентированное состояние полимера можно считать равновесным ниже температуры плавления кристаллитов, и снятие растягивающего напряжения при температуре вытяжки не ведет к разориентации, т. к. кристаллиты образуют ориентированный каркас, сохраняющий аморфные участки полимерного тела в ориентированном состоянии полимера.

При получении ориентированных гибкоцепных полимеров двухступенчатым методом вначале осуществляют ориентацию раствора или расплава полимера. Этого достигают созданием потоков с градиентами скорости (поперечным или продольным), в результате чего длинные цепные молекулы ориентируются преимущественно вдоль направления потока. Происходящая при этом кристаллизация фиксирует достигнутое состояние, что приводит к образованию ориентированного полимера. Последовательное вытягивание в твер-

дой фазе доводит полимерный материал (или изделие) до сверхвысокоориентированного состояния.

Для жесткоцепных полимеров ориентированное состояние полимера является равновесным и достигается двухступенчатым методом: вначале при сравнительно умеренной температуре вытягиванием из раствора формируют ориентированную «заготовку», затем следует термообработка при повышенной температуре, приводящая к значительному увеличению ориентационного порядка в полимере (явление типа направленной кристаллизации) [4, 11, 12].

Ориентированные полимеры содержат характерные надмолекулярные образования – фибриллы – с поперечным размером  $\sim 10\text{--}100$  нм и протяженностью не менее  $\sim 1\text{--}10$  мкм.

Одноосно-ориентированные полимерные тела отличаются высокой анизотропией механических, акустических, оптических, электрических и других свойств. Поэтому чувствительные к анизотропии методы (например, дифрактометрия, ЯМР, ЭПР, ИК-спектроскопия, акусто-спектроскопия, измерение двулучепреломления) эффективны при изучении ориентированных полимеров. Последним присуща также характерная аномалия термического расширения: отрицательный коэффициент расширения вдоль оси ориентации. Это связано с поперечными колебаниями распрямленных участков цепных молекул, амплитуда которых много больше, чем продольных колебаний, а также с конформацией «скручиванием» ориентированных участков макромолекул в аморфных областях, что ведет к сокращению размеров этих областей вдоль оси ориентации полимера. Важное техническое свойство ориентированных полимеров – повышенная прочность при растяжении и жесткость вдоль оси ориентации при сохранении достаточной гибкости. Это обусловлено тем, что вдоль оси ориентации работают главным образом химические связи, в перпендикулярном направлении – межмолекулярные.

Высокие механические характеристики в сочетании с низкой плотностью, химической и термической стойкостью (этим отличаются жесткоцепные полимеры, они содержат циклические группы в основных цепях макромолекул) определяют все более широкое использование ориентированных полимерных волокон: тросы, канаты, ткани, армирующие элементы в разнообразных композиционных материалах и др. В технике широко распространены полиамидные, полиолефиновые, полиэфирные, полиакрилонитрильные

волокна. Так же широкое применение такие пленки нашли в производстве упаковки, так как наряду с прочностными обеспечивают и хорошие барьерные свойства.

Ориентированным называют состояние полимера, при котором оси макромолекул и надмолекулярных образований преимущественно располагаются вдоль оси ориентации. Ориентированные полимеры широко распространены в природе: волокна хлопка, льна, шелковые нити, шерсть, сухожилия, мышечная ткань и т. д. Синтетические ориентированные полимеры можно получить в процессе их синтеза, например полимеризацией в твердой фазе, когда мономер существует в виде монокристалла, полимеризацией жидкого полярного мономера в постоянном электрическом поле или полимеризацией из газовой фазы на ориентированной подложке.

В промышленности ориентацию полимеров проводят путем их одноосного или двухосного растяжения – так называемой вытяжки. Ориентационная вытяжка заключается в растяжении при определенных условиях неориентированных полимеров. Одноосно ориентированные полимеры, чаще всего волокна, получают растяжением образцов в одном направлении, при этом увеличивается объем образца, а поперечные размеры уменьшаются. Двухосная вытяжка применяется при ориентации пленок. Она может осуществляться в одну стадию путем одновременного растяжения пленки в двух взаимно перпендикулярных направлениях и в две стадии – путем растяжения пленки вначале в одном, а затем в перпендикулярном направлении. Под действием растягивающих сил все элементы структуры (отдельные макромолекулы, надмолекулярные образования) ориентируются в направлении действия этих сил. При этом связи между макромолекулами нарушаются, макромолекулы изменяют свою конформацию – распрямляются и сближаются. Распрямление и сближение макромолекул увеличивает межмолекулярное взаимодействие, повышает жесткость цепи (рис. 7)

Ориентация надмолекулярных структур происходит двумя путями: поворотом вдоль оси ориентирования или распадом исходных элементов надмолекулярной структуры, ориентированием образующихся при распаде элементов и отдельных макромолекул и формированием из них новых надмолекулярных образований вдоль оси ориентации.

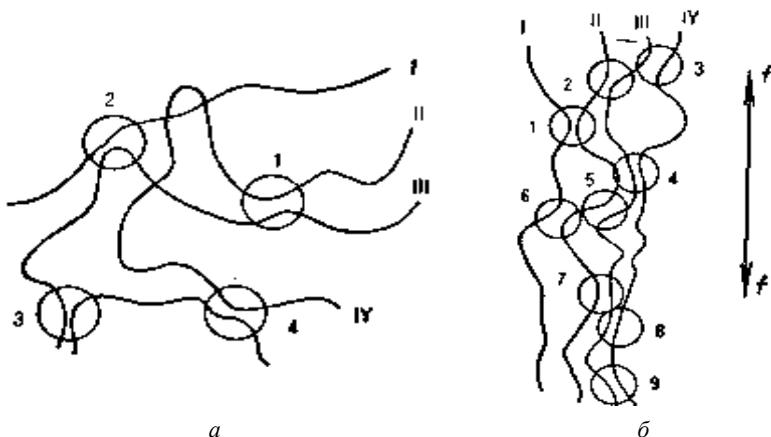


Рис. 7. Схема расположения макромолекул:  
*a* – в неориентированном полимере;  
*б* – ориентированном в направлении действия  
 силы полимере (I, II, III, IV – макромолекулы, 1–9 – узлы)

Особенность ориентированного состояния заключается в том, что при ориентации полимеров разного химического строения образуется однотипная фибриллярная структура. Схемы строения фибрилл в аморфных и кристаллических полимерах представлены на рис. 8.

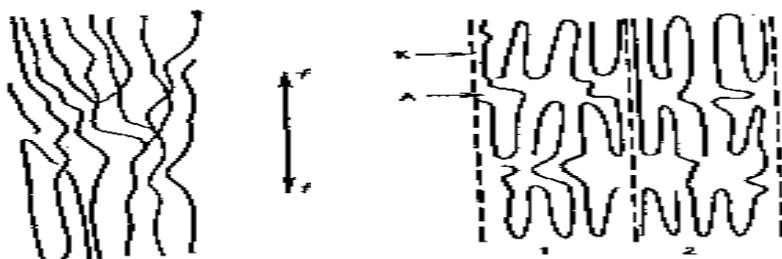


Рис. 8. Схемы строения фибрилл в аморфных  
 и кристаллических полимерах

В аморфных полимерах фибриллы сравнительно гомогенны, а в кристаллических существует продольная гетерогенность, обусловленная сосуществованием кристаллических и аморфных (проходные молекулы) областей в микрофибриллах. Микрофибриллы

за счет небольшого числа межфибриллярных цепей объединены в крупные фибриллярные элементы, которые и определяют структуру ориентированного полимера.

Наиболее распространенной характеристикой степени ориентации является величина  $\cos^2\theta$ , где  $\theta$  – угол между осью данного участка структурного элемента и осью ориентации образца. В аморфных ориентированных полимерах ориентация никогда не бывает полной и  $\cos^2\theta$  редко достигает 0,5. Это связано, в первую очередь, со сферическими затруднениями для перегруппировок и с высокой подвижностью макромолекул.

Кристаллические полимеры имеют две степени молекулярной ориентации – в кристаллах она может быть очень высокой, и  $\cos^2\theta$  достигает 0,95 и даже 1, тогда как в аморфных областях  $\cos^2\theta$  не превышает 0,6–0,7. Однако эта величина выше, чем для полностью аморфного образца. Этот факт является важным, поскольку объясняет большую прочность ориентированных кристаллических структур, при учете того, что разрушение последних происходит по проходным цепям, т. е. по аморфным областям.

Все вышеописанное объясняет анизотропию свойств вдоль и поперек направления ориентации. Наличие большого числа узлов, высокая степень ориентации кристаллической и аморфной части обуславливают высокие значения жесткости и прочности в направлении ориентации. А небольшое число межфибриллярных проходных молекул приводит к слабой связанности микрофибрилл и, как следствие этого, к низкой прочности в поперечном направлении.

Возможность образования ориентированной структуры и ее сохранения после снятия нагрузки определяется температурно-временными факторами.

Роль температуры неоднозначна: с одной стороны, для изменения конформации макромолекулы должны обладать достаточным запасом кинетической энергии, т. е. быть достаточно подвижными, что и достигается повышением температуры; с другой стороны, тепловое движение разрушает исходную структуру, стремится дезориентировать молекулы и вернуть их в исходные конформации. Однако наряду с этими процессами идет и процесс образования новой ориентированной структуры. Вероятность сохранения новой структуры после снятия напряжения определяется соотношением прочности этой структуры и интенсивностью тепловых флуктуаций.

Отсюда следует, что проводить процесс ориентации полимеров следует при определенной скорости и времени деформирования. Если скорость деформирования превышает скорости перестройки и образования новой структуры, то более вероятен процесс разрушения, чем ориентация. Поэтому для проведения ориентации требуются оптимальные для каждого полимера температура и скорость вытяжки.

Еще одним параметром, который количественно характеризует молекулярную ориентацию является параметр ориентации  $F$ .

$$F = (3\cos^2 \theta - 1) / 2, \quad (3)$$

где  $\theta$  – угол дезориентации оси молекулы по отношению к макроскопической оси ориентации.

При полной одноосной ориентации  $F = 1$ , при полном беспорядке  $F = 0$ .

Существует несколько методов экспериментальной оценки параметра ориентации. Разные методы (двойное лучепреломление, рентгеноструктурный анализ, ИК-дихроизм, акустические методы, поляризация люминесценции с введением соответствующих меток и т. п. – все то, что входит в категорию прямых структурных методов) практически всегда дают разные численные значения  $F$ , а с другой стороны одни и те же значения  $F$ , даже в рамках одного метода, получаются для ориентированных полимеров с заведомо различными структурами. Проблема заключается в усреднении значений  $F$ . Поэтому для более точной оценки степени ориентации полимера лучше всего комбинировать прямые и косвенные методы.

#### **4. Структуры, возникающие в ориентированных кристалло-аморфных полимерах**

Наиболее характерной из таких структур является структура с морфологией типа шиш-кебаб, выявленная при кристаллизации полимеров при условии наличия факторов, вызывающих одноосность ориентации молекулярных цепей. Эта структура четко обнаруживается методом электронной микроскопии (рис. 9), характеризуется наличием центральной области – фибриллярной нити, на которой имеются своеобразные наросты. Сначала ученые думали, что центральная линия представляет собой однородное образование, но

затем было обнаружено, что она сама может иметь структуру типа шиш-кебаб и состоять из более тонкой нити, окруженной мелкими наростами (рис. 10), такую структуру назвали микрошиш-кебаб.

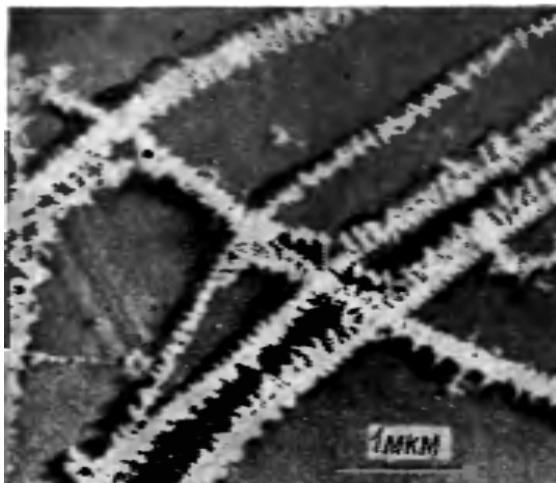


Рис. 9. Шиш-кебаб полиэтилена, закристаллизованного при перемешивании раствора ПЭ в ксилоле

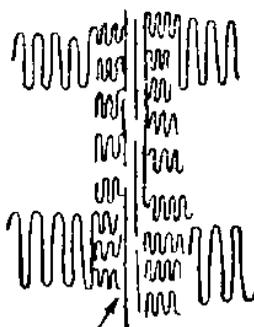


Рис. 10. Схема структуры микрошиш-кебаб

Наблюдаемая даже при самом высоком разрешении в электронном микроскопе структура является надмолекулярной. Каким образом цепи организуются в микрофибриллах, являющихся основными элементами в одноосно ориентированных полимерах, непосред-

ственно «увидеть» нельзя, однако на основании косвенных данных можно представить возможные виды структур (рис. 11).

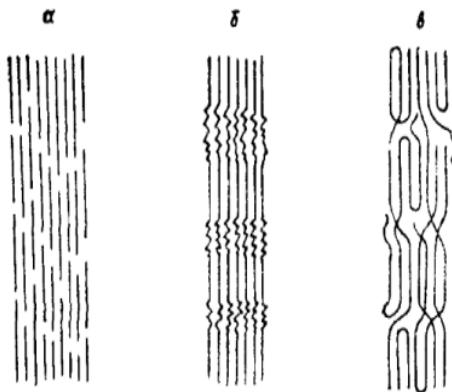


Рис. 11. Схематическое изображение некоторых фибриллярных структур:  
*а* – при кристаллизации жесткоцепного полимера из нематической фазы или при 100 % образовании КВЦ;  
*б* – «дефектные КВЦ» или фибриллы с пучностями;  
*в* – фибриллы с чередованием КСЦ и аморфных участков с сильным дефицитом проходных цепей

#### **4.1. Прочность и разрушение ориентированных полимеров**

Прочность и разрушение ориентированных полимеров – очень важный вопрос при изучении свойств ориентированных полимеров. В этом вопросе большая заслуга принадлежит ученому С. Н. Журкову, который описал систематический анализ процессов разрушения и коэффициентов ориентации уравнением, которое носит название уравнение Журкова:

$$\tau = \tau_0 \exp \left[ \frac{(U_0 - \gamma\sigma)}{kT} \right]. \quad (4)$$

Эта формула хорошо описывает зависимость долговечности от температуры и напряжения многих полимеров, в первую очередь высокоориентированных, а также целого ряда неполимерных веществ, в первую очередь металлов. При этом интервал применимости этого уравнения в ряде случаев охватывает более 8 порядков

долговечности – от долей секунды до месяцев. Значение для самых различных материалов лежит в пределах  $10^{-12} - 10^{-13}$  с. Это значение близко к периоду колебаний ковалентной связи в полимере, а для низкомолекулярных веществ его можно по порядку величины считать равным времени оседлой жизни атома или периоду колебаний атома в кристаллической решетке. Значение  $U_0$  для многих полимеров оказалось близким к значению энергии химической связи в макромолекуле. Наконец, параметр  $\gamma$  структурно чувствительный – для полимера определенного химического строения он изменяется при изменении степени ориентации, степени кристалличности, содержания пластификатора. Перечисленные закономерности позволили Журкову сформулировать кинетическую концепцию разрушения твердых тел. Основная ее идея применительно к полимерам состоит в том, что разрушение происходит в результате больших тепловых флуктуации, приводящих к разрыву химических связей в полимерной цепи, а роль напряжения сводится к понижению энергии активации этого процесса. Поскольку среднее время ожидания разрушающей флуктуации описывается формулой

$$\tau' = \tau'_0 \exp(U_p / kT), \quad (5)$$

где  $\tau'_0$  – период собственных колебаний атома, имеющий порядок  $10 \sim 13$  с;

$U_p$  – энергия активации разрыва связи, и простейшие модели предсказывают линейный ход зависимости  $U_p$  от  $y$  ( $U_p = U'_0 - \gamma'_\sigma$ ), то формулу Журкова (4) естественно считать прямым следствием формулы (5).

На графике ниже представлена зависимость долговечности ориентированных полиамидных волокон от температуры при разных напряжениях, рассчитанная по формуле Журкова (4).

Хотя наиболее полную картину прочностных свойств полимера дает зависимость долговечности от температуры и напряжения, в практике обычно пользуются значением  $\sigma_{пр}$  прочности полимера при определенной температуре. За  $\sigma_{пр}$  принимают значение напряжения, при котором полимер разрушается при определенном режиме нагружения, обычно при растяжении с постоянной скоростью

деформации. Это значение можно вычислить, зная коэффициенты в формуле Журкова. Если считать, что процесс разрушения занимает время  $\tau_i$  порядка 1 с (типичное время в экспериментах по испытаниям на прочность), то  $\sigma_{пр}$  можно вычислить, переписав формулу (4) в следующем виде:

$$-\sigma_{пр} = (U_0 / \gamma) + kT \ln(\tau_0 \tau_1). \quad (6)$$

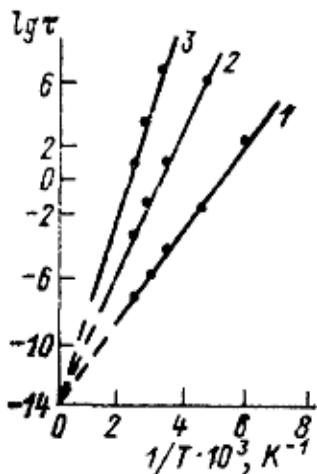


Рис. 12. Зависимость долговечности ориентированных полиамидных волокон от температуры при разных напряжениях:  
 1 – 1200 МН/м<sup>2</sup>; 2 – 900 МН/м<sup>2</sup>; 3 – 600 МН/м<sup>2</sup>

Из этой формулы видны пути, по которым следует идти, чтобы добиться повышения прочности – увеличение  $U_0$  – переход к более термостойким полимерам, которые должны быть более прочными, и уменьшение параметра  $\gamma$ , который чувствителен к структуре и падает с увеличением и степени ориентации, и степени кристалличности.

#### 4.2. Ориентационная вытяжка

Основным элементом надмолекулярной организации в ориентированных полимерах является микрофибрилла. Существует три основных пути возникновения ориентационного надмолекулярного

порядка – сборка, перестройка и прямое генерирование. Сборка наиболее характерна для биологических систем типа фибриллярных белков: например, фибриллярная структура белка соединительной ткани коллагена возникает сначала в результате образования триспиральной макромолекулы тропоколлагена из отдельных цепей, затем тропоколлагеновые частицы агрегируют продольно и образуют микрофибриллярные структуры, последние, в свою очередь, претерпевают аналогичную агрегацию, и таким образом за несколько стадий образуются коллагеновые волокна. Этот процесс при достаточно низких температурах можно наблюдать в стакане воды. Ход этого процесса закодирован генетически. Сходным образом возникают волокнистые структуры другого фибриллярного белка – кератина, основного материала шерсти, волос и роговидных образований типа игл дикобраза.

Суть перестройки сводится к преобразованию под действием силового поля при повышенной температуре или в присутствии пластификатора отправной сферолитной или ламелярной НМО в фибриллярную.

Параметр  $U_0$  в уравнении Журкова можно трактовать как энергию активации механической деструкции, а поэтому с его оценками необходимо считаться при проведении ориентационных вытяжек. На рис. 13 приведена схема одной из наиболее типичных перестроек: сферолит – макрофибрилла. Характерная черта этого процесса – последовательное вовлечение лучей сферолита в перестройку в зависимости от их первоначальной ориентации по отношению к действующей силе. Происходящее превращение с учетом частичной автономности элементов НМО на разных уровнях и в пренебрежении связанности лучей сферолита можно разделить на две стадии: механический разворот лучей в направлении растяжения и собственно фазовый.

Существенно проявление в этих процессах своего рода генетической памяти. Суть ее заключается в том, что приблизительно сохраняется число элементов на двух уровнях НМО: лучи не исчезают совсем, а превращаются в микрофибриллы, и каждая микрофибрилла содержит примерно столько же кристаллитов, сколько их было в луче-предшественнике. Более того, эта же генетическая память проявляется и при попытке получить двусосно-ориентированную пленку посредством растяжения претерпевшей переход сферолит –

макрофибрилла пленки в перпендикулярном по отношению к направлению первичной ориентации направлении. Пленка трансформируется, сохраняя не только полное подобие, но и то же (приблизительно) число кристаллитов, микрофибрилл и макрофибрилл, в которые превратились исходные сферолиты.

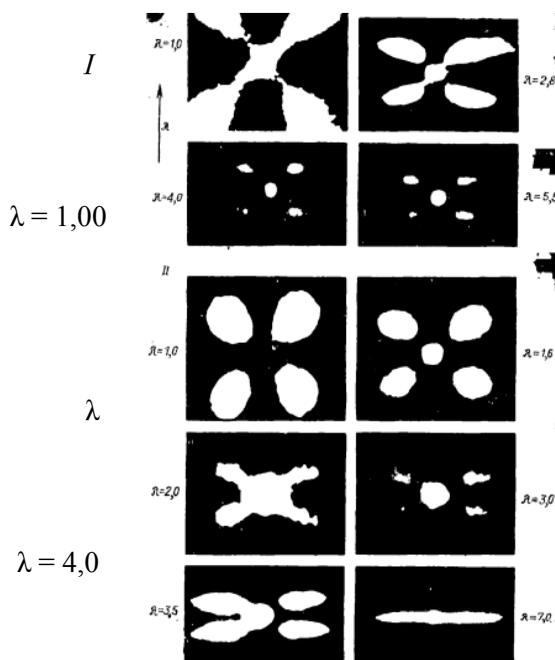


Рис. 13.

На рис. 14 показана зависимость модуля Юнга и прочности материала от степени вытяжки.

Действительно, хотя значения модуля упругости и прочности увеличиваются с ростом степени вытяжки %, предельные значения % оказываются ограниченными, и поэтому для полиэтилена, например, достигаемое путем холодной вытяжки значение модуля не превышает 70 ГПа, а прочность – 0,6 ГПа. Если использовать многоступенчатую вытяжку с последовательным подъемом температуры до значений, близких к  $T_{пл}$ , можно достичь значений модуля в 100 ГПа, а прочности – в 1,5 ГПа, и это, пожалуй, является для

полиэтилена пределом, если исходный неориентированный образец имеет сферолитную структуру. Однако за последние годы были разработаны методики, позволяющие, например, путем вытягивания линейного высокомолекулярного полимера из раствора, имеющего структуру геля, получать образцы полиэтилена, уже обладающие прочностью свыше 25 ГПа.

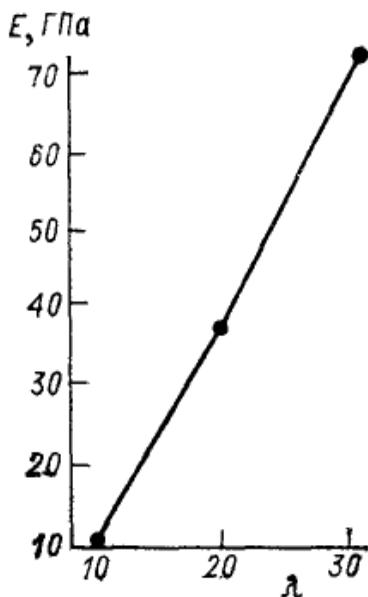


Рис. 14. Зависимость модуля Юнга  $E$  – прочности образцов линейного полиэтилена от степени вытяжки

Также большое влияние на свойства полимера при ориентационной вытяжке влияет температура процесса. Существует понятие минимальной температуры, при которой можно эффективно провести ориентационную вытяжку и существенно повысить прочность: для полиэтилена, например, эта температура равна 377 К, а для полипропилена – около 400 К. На топограмме (рис. 15) показана область эффективных ориентационных вытяжек – она заштрихована. Участок кривой 3, ограничивающий эту область, отделяет область ориентационной кристаллизации от области эффективных ориентационных вытяжек.

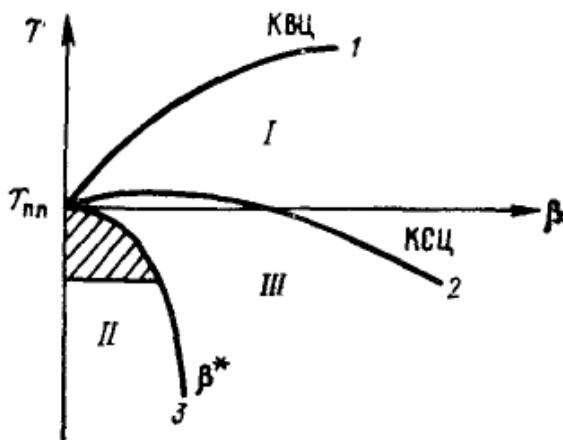


Рис. 15. Сравнение ориентационной кристаллизации и термической вытяжки для ПЭ:

кривые 1 и 2 – температуры плавления KVЦ КСЦ в функции от степени предварительного растяжения расплава  $\beta$ ; 3 – температурная зависимость  $\beta^*$ ;  
 I и III – область устойчивости KVЦ; II – область устойчивости КСЦ, заштрихована область возможного перехода в III в результате вытяжки

Однако чтобы получить устойчивую ориентацию, необходимо зафиксировать достигнутое при вытяжке расположение макромолекул. В отношении кристаллизующихся полимеров это достигается благодаря процессам кристаллизации (и рекристаллизации) полимера. Для некристаллизующихся или трудно кристаллизующихся полимеров фиксация происходит только за счет стеклования их. Таким образом, при формовании волокон из растворов имеется очень узкий интервал времени, в течение которого нарастающая вязкость системы (как при испарении растворителя, так и при застудневании раствора) позволяет провести ориентационную вытяжку. Нижний предел вязкости определяется разориентирующим действием теплового движения и невозможностью создать очень высокий градиент скорости нити, а верхний предел задается прекращением деформации нити при заданной величине натяжения. Можно несколько улучшить условия ориентации, если застудневающую систему, у которой вязкость зашла за верхний предел, нагреть до более высокой температуры, чтобы временно снизить вязкость. Этой цели служит так называемая «пластификационная вытяжка»

вискозного волокна (при температурах около 100 °С). Однако продолжающееся установление фазового равновесия вновь повышает вязкость системы, и она опять заходит за тот предел, при котором возможна эффективная вытяжка.

Еще одним вариантом перестройки является гидроэкструзия, т. е. продавливание твердого полимера при очень высоких давлениях через насадку, профиль которой обеспечивает образование в зоне выхода продольного градиента скорости.

Впервые этот принцип был использован для полиэтилена Р. С. Портером.

При этом получались прозрачные стержни (стрэнды) с прочностью до 0,6 ГПа. Анализ показал, что они имеют структуру шиш-кебаб.

## **5. Сущность процесса ориентации и вытяжки полимеров**

Теоретически во всех случаях аморфной или кристаллической структуры полимеров их макромолекулы должны быть термодинамически равновесны и находиться в наиболее выгодном положении.

Для аморфных полимеров это рыхлый клубок, размер которого тем больше, чем больше молекулярная масса и чем более жесткой является макромолекула. Жесткая полярная макромолекула характеризуется большими размерами элементарного звена – сегмента, в ней при общей заданной длине (молекулярной массе) число сегментов меньше, чем в гибкой неполярной молекуле с короткими сегментами. Макромолекулярные клубки переплетаются, образуют своеобразную пространственную сетку. Узлами этой сетки являются либо зацепления, переплетения макромолекул, либо области ближнего порядка, где сегменты соседних макромолекул плотно прилегают друг к другу и удерживаются силами межмолекулярного взаимодействия.

У кристаллических полимеров наиболее выгодная и часто встречающаяся форма кристаллов – сферолитная. Сферолиты представляют собой сферически-симметричное полукристаллическое образование, состоящее из большого числа отдельных кристаллов. При свободном росте они принимают форму шара. Молекулярные цепи в них уложены почти перпендикулярно радиусу. Внутри сферолитов имеются области как с упорядоченной, так и с аморфной структурой. Одна макромолекула может проходить через несколько кри-

сталлов, связывая их между собой (так называемые проходные макромолекулы). Между отдельными кристаллами или кристаллическими областями существуют аморфные зоны с рассмотренной выше пространственной сеткой и узлами (рис. 16).

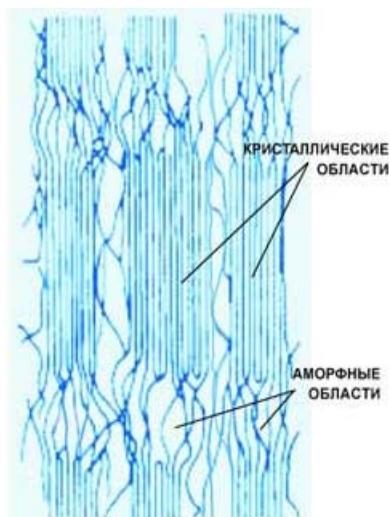


Рис. 16.

Ориентацией, как уже говорилось ранее, называют процесс вытяжки и упорядоченного расположения цепей макромолекул полимеров под воздействием силового и теплового полей.

Благоприятные условия для образования ориентированных структур макроцепей создаются в случае, если подвижность их сегментов достаточна для ориентации, а большинство узлов зацеплений не будет разрушено. Если подвижность сегментов очень велика, а скорость деформирования мала, то распрямляемые цепи будут выходить из зацеплений с соседями и дезориентироваться.

При ориентации кристаллического полимера происходит разрушение сферолитов с рекристаллизацией – образованием ориентированной фибриллярной структуры. Фибриллу можно представить в виде длинной нити образований надмолекулярного уровня с чередующимися кристаллическими и аморфными участками. Кристаллиты занимают 60–80 % длины фибриллы.

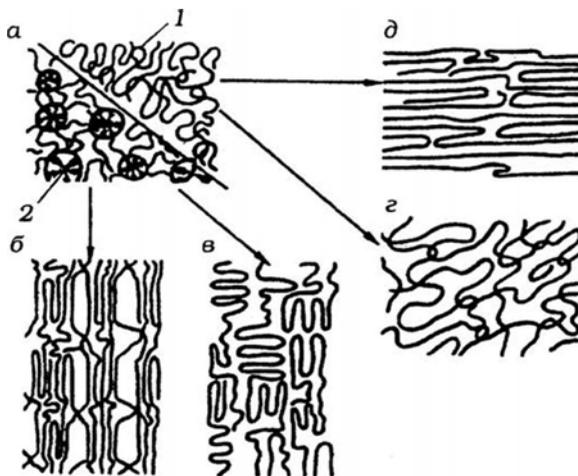


Рис. 17. Схема образования различных структур при ориентации полимера:  
 1 – аморфный полимер; 2 – кристаллический;  
 а – неориентированное состояние; б, г – ориентированное,  
 в, д – состояние расщепления и деформирования

В зависимости от степени совершенства ориентации макромолекул в образующейся структуре полимера образцы из него будут иметь различные физико-механические характеристики. При увеличении степени ориентации значительно возрастает прочность полимеров.

Различают одноосную и двухосную ориентацию. Одноосноориентированный полимер имеет высокие механические характеристики в направлении ориентации и пониженные в поперечном направлении. При двухосной ориентации возникает плоскоориентированная структура расположения макромолекул, способствующая изотропии свойств полимера в плоскости ориентации.

## 6. Крейзинг

Если ориентационное вытягивание осуществлять в специально подобранных жидких средах (т. н. адсорбционно-активных средах, ААС), то в структуре полимера, подвергшегося деформации, реализуется уникальная фибриллярно-пористая структура: при деформировании полимеров в ААС ориентация их макромолекул осуществляется в разобщенных в пространстве тончайших фибриллярных

агрегатах диаметром порядка 5–30 нм, разделенных микропустотами примерно такого же размера [3, 6].

Такой вид деформации является частным случаем проявления эффекта Ребиндера и называется крейзингом, а зоны, в которых происходит описанный структурный переход – крейзами. Механизм крейзинга полимеров в ААС состоит в следующем: на начальных этапах растяжения на поверхности полимера зарождается определенное количество крейзов – зон имеющих фибриллярно-пористую структуру. Зародившиеся крейзы при дальнейшей деформации растут в направлении, перпендикулярном оси растяжения полимера, сохраняя практически постоянную и очень небольшую (порядка микрона) ширину. Этот процесс продолжается до тех пор, пока растущие крейзы не пересекут поперечное сечение образца. После этого начинается следующая стадия крейзинга – уширение крейзов, когда проросшие через все сечение полимера крейзы увеличивают свои размеры в направлении оси напряжения. Очевидно, что при этом происходит основное превращение полимера в ориентированное (фибриллизованное) нанопористое состояние.

При крейзинге происходит захват (всасывание) жидкой фазы из ААС, а возникновение нанопористой структуры с размерами фибрилл и пустот порядка 5–30 нм возможно только в том случае, если развивающиеся поры непрерывно заполняются окружающей жидкой средой, в которой ведут деформацию полимера. Традиционные методы основаны на самопроизвольном проникновении молекул модифицирующих добавок (красителей, антипиренов и пр.) в структуру полимера путем диффузии. При крейзинге же имеет место «насильственное» нагнетание раствора добавки в ААС в непрерывно развивающуюся нанопористую структуру полимера. Введение добавки осуществляется не путем диффузии, а значительно более быстрым способом переноса вещества – путем вязкого течения.

С помощью крейзинга простейшим путем можно получать полимерные пористые материалы с размерами пор 1–90 нм, суммарным объемом пор до 60 % и удельной поверхностью до 100 м<sup>2</sup>/г и более. Несомненный практический интерес представляет явление чрезвычайно медленного выделения в окружающее пространство нелетучего компонента, захваченного полимером в процессе крейзинга. Это явление чрезвычайно полезно в тех случаях, когда необходим длительный эффект, вызываемый той или иной добавкой, например вы-

деление медицинских препаратов, антибактериальных агентов, придание волокнам свойств негорючести за счет внедрения в их структуру антипиренов. Таким образом, крейзинг является универсальным методом введения модифицирующих добавок в полимерные материалы. В результате этого процесса может быть получен широкий ассортимент нанокompозитов с полимерной матрицей, в которой диспергирован и однородно распределен тот или иной компонент.

Крейзинг полимеров является новым эффективным и высокотехнологичным подходом к созданию нанокompозиционных полимерных материалов и введения различного рода добавок в полимеры в виде как пленок, так и волокон.

На практике ориентацию осуществляют методом вытяжки с нагревом – деформированием пленок в одном или двух направлениях.

**Одноосную** ориентацию проводят методом одноосной вытяжки. Различают непрерывную одноосную вытяжку растяжением предварительно сформованных заготовок пленки при помощи тянущих или сдавливающих валков, а также периодическую – с помощью специальных зажимов – клуппов.

**Двухосную** ориентацию осуществляют методом двухосной вытяжки. Двухосную вытяжку подразделяют на:

- последовательную (раздельную);
- одновременную.

При последовательной, или раздельной, двухосной вытяжке одноосно ориентированную пленку еще раз растягивают в перпендикулярном направлении. В случае одновременной двухосной вытяжки изотропную неориентированную плоскую пленку растягивают одновременно в двух взаимно перпендикулярных направлениях, а рукавную пленку растягивают и раздувают одновременно (рис. 18).

Полученная методом экструзии расплава полимера через плоскощелевую формующую головку широкая пленка 6 проходит вблизи электрода высокого напряжения 7, приобретая электрический заряд, противоположный заряду поверхности охлаждающего барабана – 8, плотно прижимается электростатическими силами к его поверхности и охлаждается. Охлажденная пленка – 9 поступает в агрегат одноосной (продольной) ориентированной вытяжки 12 с линейной скоростью  $u_{lt}$ , где валками 10, удерживается от возможного проскальзывания, а нагревательными валками – 11 в зоне предварительного подогрева 1 разогреться. В промежутке между двумя

ориентирующими валками 13 пленка дополнительно разогревается нагревателем 14 до температуры  $T_a$  или  $T_k$  и растягивается за счет того, что линейная скорость  $v^2$  охлаждаемых валков 15 выше, чем  $U_j$ . Охлажденная одноосно-ориентированная пленка 7 прижимными валками 16 транспортируется из агрегата 12 и может поступать либо на намоточное устройство и отгружаться на реализацию, либо на последовательную двухосную ориентацию.

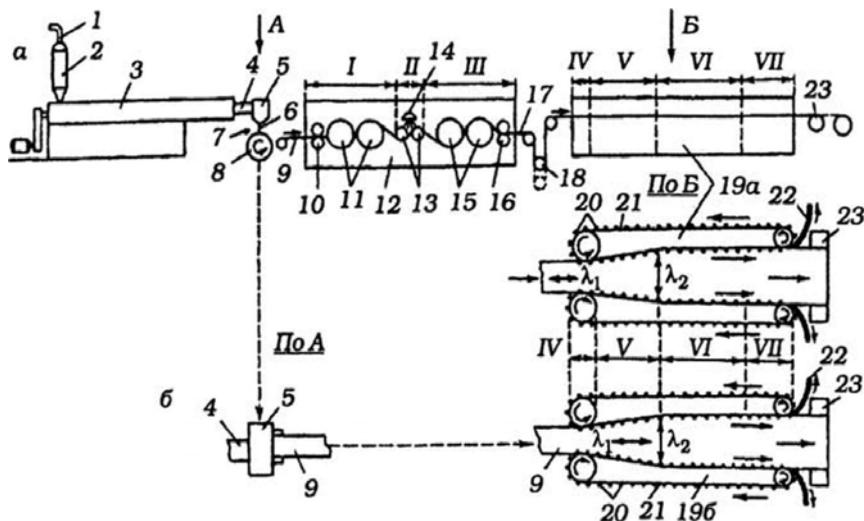


Рис. 18. Схема одноосной раздельной (а) и одновременной двухосной (б) ориентации плоской пленочной заготовки:

- 1 – патрубок пневмотранспорта; 2 – бункер; 3 – экструдер;
  - 4 – переходник (либо насос); 5 – шелевая головка; 6 – пленочный расплав;
  - 7 – электрод электростатического прижима пленки; 8 – охлаждающий, формирующий барабан (стрелка – направление вращения барабана);
  - 9 – изотропная пленка; 10, 16 – прижимные валки; 11 – нагревательные, медленно вращающиеся валки; 12 – агрегат для продольной (одноосной) ориентации; 13 – ориентирующие валки; 14 – нагреватель;
  - 15 – быстро вращающиеся охлаждаемые валки;
  - 17 – одноосно-ориентированная пленка; 18 – компенсатор;
  - 19 а – агрегат для поперечной (двухосной) ориентации;
  - 19 б – агрегат одновременной двухосной ориентации; 20 – клуппы (зажимы);
  - 21 – движущаяся непрерывная цепь; 22 – кромка обрезанной пленки;
  - 23 – устройство для намотки пленки;
- зоны: I – подогрева; II – одноосной ориентации; III – охлаждения с релаксацией; IV – подогрева; V – ориентации; VI – термофиксации; VII – охлаждения

Пленки из кристаллических полимеров после ориентации проходят стадию термофиксации. Для этого на дополнительных валах осуществляют интенсивный быстрый прогрев пленки для ускорения кристаллизации с сохранением ориентированной структуры. Такие ориентированные и термофиксированные пленки обладают пониженной усадкой.

В случае последовательной двухосной ориентации одноосно-ориентированная пленка 17 через компенсатор 18, в котором сглаживаются возможные колебания скорости подачи пленки, поступает в агрегат 19 а растяжения по ширине, который иногда называют ширильной камерой. Здесь пленка с двух сторон захватывается зажимами-клубпами 20 и в зоне II предварительно нагревается, в последующей зоне V дополнительно разогревается до температуры  $T_a$  или  $T_k$  и одновременно растягивается по ширине. После зоны двухосно-ориентированная пленка из аморфных полимеров охлаждается на открытом воздухе в зоне VI, а из кристаллизующихся полимеров поступает в зону термофиксации, где происходит кристаллизация. После охлаждения в зоне VIII на выходе из агрегата 19 а края пленки 22, освобожденные от клубпов, обрезаются и в виде отходов идут на переработку. Оставшаяся плоская двухосно-ориентированная пленка с минимальной разнотолщиной наматывается на барабан намоточного устройства 23.

Агрегат 19 б для одновременной двухосной ориентации пленок имеет более сложную конструкцию. Изотропная пленка 9 поступает в зону предварительного нагрева IV. Затем в зоне V она разогревается до температуры  $T_a$  или  $T_k$  и одновременно вытягивается по ширине за счет движения зажимов по направляющим и по длине за счет увеличения расстояния между соседними зажимами. В этом случае зажимы вытягивают пленку в двух направлениях. Остальные операции аналогичны операциям последовательной двухосной ориентации.

Ориентация рукавной экструзионной пленки осуществляется непрерывно по мере ее экструзии. Для этого после получения сложенного рукава пленка вновь разогревается и либо последовательно раздувается и растягивается, либо это происходит одновременно. Наиболее распространен способ последовательной ориентации.

В зависимости от типа полимера, способа вытяжки, конструктивных особенностей оборудования существуют предельно допустимые значения  $X_{1p}$ , выше которых пленки разрушаются, и оптимальные, ре-

комендуемые значения  $X_1$  одноосной вытяжки для последующей двухосной, а также степеней вытяжки при одновременной двухосной ориентации  $X_2$ . Полученные нами результаты по ориентации неутилилизованных и утилизованных пленок представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние ориентации на физико-механические свойства полимерных пленок

| Вид пленки               | Разрушающее напряжение при растяжении, МПа |                  | Относительное удлинение до разрыва, % |                  |
|--------------------------|--|------------------|---------------------------------------|------------------|
|                          | Первичная пленка                           | Вторичная пленка | Первичная пленка                      | Вторичная пленка |
| Полиэтиленерефталатная   |  |                  |                                       |                  |
| Неориентированная        | 40   | 22               | 434                                   | 320              |
| Двухосно-ориентированная | 165  | 112              | 115                                   | 81               |
| Одноосно-ориентированная | 525  | 394              | –                                     | –                |
| Полистирольная           |  |                  |                                       |                  |
| Неориентированная        | 27–52                                      | 14–35            | 1,5–4,5                               | 0,8–2,1          |
| Двухосно-ориентированная | 115–128                                    | 91–122           | 70                                    | 40               |
| Полипропиленовая         |  |                  |                                       |                  |
| Неориентированная        | 48–59                                      | 25–35            | 64–79                                 | 45–60            |
| Двухосно-ориентированная | 111–228                                    | 82–144           | 26–51                                 | 15–30            |

Применительно к упаковке ориентация полимерных пленок решает две важнейшие задачи:

- 1) значительное повышение эксплуатационных свойств;
- 2) создание термоусадочных пленочных материалов;
- 3) улучшение качественных показателей утилизированной пленки.

В результате двухосной ориентации прочность пленок повышается в 3–4 раза, при одноосной – более чем в 10 раз, возрастает морозостойкость. Например, морозостойкость двухосно-ориентированной ПП-пленки составляет от  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а неориентированной – от  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . У ориентированных пленок на 3–50 % снижается паро-, водо- и газопроницаемость, повышается стойкость к термоокислительному старению.

## **7. Виды ориентированных пленок. Моноксиальные и биаксиальные пленки**

Мировой рынок ориентированной пленки, а значит и рынок оборудования для производства растягивающейся пленки, находится на этапе консолидации, в основном, за счет наступления периода насыщения, последовавшего за периодом бурного роста. Но наряду с постоянным стремлением к оптимизации затрат, производители пленки также пытаются разрабатывать продукты со стоимостью, добавленной за счет обработки.

Практически все производители используют их для защиты чувствительных к воздействиям товаров: эти высококачественные растягивающиеся пластмассовые пленки являются товаром массового производства.

Это, безусловно, товар номер один на рынке упаковочных материалов, такие пленки все больше вытесняют бумагу, картон, алюминиевую фольгу и прочие материалы. При применении соответствующей технологии моно- и биаксиальная ориентация пленки позволяет получить целый ряд выгодных свойств за счет изменений в морфологии молекулярной структуры пленки:

- Прекрасные механические свойства, например, жесткость, устойчивость к износу, удару и протыканию.
- Влагонепроницаемость при воздействии пара и влаги.
- Хорошую устойчивость к воздействию масел, жиров, растворителей, а также тепла и холода.
- Размерную стабильность и устойчивость к образованию царапин.
- Привлекательный глянцевый внешний вид за счет превосходного качества поверхности и высокой прозрачности.
- Прекрасную способность подвергаться переработке, нанесению печати и герметизации.

### ***7.1. Методы ориентации***

Методами ориентации, применяемыми для производства такой пленки, являются двухрукавная технология и технология с использованием рамы для растягивания и ориентирования пленки. Двухрукавная технология основана на принципе экструзии трубы с толщиной в 40–50 раз больше толщины пленки, которую предстоит произвести, эта труба затем охлаждается в водяной ванне. Соб-

ственно биаксиальное растягивание осуществляется за счет формирования второго рукава при обработке при избыточном давлении между двумя прижимными вальцами, а ориентация в машинном направлении достигается с помощью второй пары прижимных вальцов, которые работают с более высокой скоростью.

При использовании технологии с применением рамы для растягивания и ориентирования пленки литую пленку, которая производится из гранулированной пластмассы с помощью экструзии, растягивают в продольном и поперечном направлениях для получения нужных габаритов пленки. Полученный продукт обрабатывают для получения очень тонкой, но жесткой пленки; ее можно обрабатывать либо последовательно, либо одновременно.

При использовании линий последовательной обработки сначала растягивают литую пленку в машинном направлении с помощью системы вальцов; растяжение осуществляется за счет варьирования скоростей между группами вальцов. Затем пленка попадает на раму – устройство, напоминающее печь, в котором используются две бесконечные цепи для захвата и растягивания полотна в противоположном направлении по отклоняющимся направляющим.

Системы одновременной обработки растягивают пленку в обоих направлениях в одно и то же время. Этого можно достичь механическим способом за счет использования либо конструкции с пантографическим удлинением цепи, либо валов в сочетании с углом расхождения цепи.

Ограниченная производительность механических решений и отсутствие гибкости при их использовании привели, в результате, к разработке технологии LISIM, в которой используются линейные двигатели, которые приводят в движение крепления, без цепного соединения. Данный принцип привода, который также используется в высокоскоростных поездах на магнитном подвесе Transrapid, позволяет получить новую степень свободы при производстве высококачественной пленки при скоростном и чрезвычайно гибком производстве.

## ***7.2. Сырьевые материалы для производства пленки***

Различные типы пленки, предназначенные для изготовления целого ряда упаковочных материалов, производятся из самых различных полимеров. За последние 25 лет применение биаксиально-ориентированного полипропилена (BOPP) бурно развивалось, что

позволило ему стать одним из основных эластичных пластмассовых упаковочных материалов. На сегодняшний день это наиболее широко используемый полимер для производства биаксиально-ориентированных пленок. Традиционными применениями являются упаковка для картофельных чипсов, закусок, кондитерских изделий, пасты и лапши, а также табачных изделий. Разрабатывались также и новые области применения. Кроме того, производители пленки по всему миру постоянно разрабатывают специальные пленки для более технологичных применений: круглые обертки и усадочные этикетки, пленки с высокими барьерными свойствами, синтетическая бумага, пленки для укупоривания и другие.

В наши дни следует принимать во внимание также постоянно растущий интерес к другим подложкам, таким как PET, PA и PS, которые можно применять для производства эластичной упаковки. К числу основных преимуществ биаксиально-ориентированного PET (БОРЕТ) относится его жесткость, а также прекрасная теплоустойчивость и устойчивость к протыканию. Биаксиально-ориентированный PA (БОРА) дает самый лучший барьер от проникновения запаха и газа, хорошую устойчивость к образованию разрывов и достаточный диапазон температур от 40 °С до 140 °С. Биаксиально- или моноаксиально-ориентированные высококачественные полистирольные пленки очень привлекательны благодаря своей пониженной хрупкости, увеличенной прочности, прекрасным усадочным параметрам, а также хорошим значениям относительного удлинения.

Рынки производства пленки и упаковочных материалов претерпевают существенные изменения. Для производства товарных пленок существенным фактором является снижение производственных затрат и повышение эффективности производства.

Поэтому линии с шириной до 10 метров, скоростями, превышающими 500 метров в минуту, и производительностью, достигающей 6000 килограммов в час, все больше и больше становятся нормой современного производства, сочетаясь с повышенными эксплуатационными характеристиками сырьевых материалов.

## **8. Термоусадочные пленки**

Термоусадочными называются полимерные пленки, способные сокращаться под воздействием температуры, превышающей темпе-

ратуру размягчения полимера. Получают такие пленки растяжением полимерного материала в высокоэластичном нагретом состоянии и последующим охлаждением.

В инженерной практике к усадочным принято относить пленки, обладающие способностью давать повышенную (50 % и более) усадку и используемые для упаковки различных изделий.

К преимуществам упаковки в термоусадочные пленки по сравнению с традиционными пленочными упаковками относятся уменьшение объема упаковки за счет плотного обтягивания товара, относительно меньшая масса пленок. Упаковка в усаживающуюся пленку часто бывает дешевле и привлекательнее на вид, чем обычный ящик из картона. Этот вид упаковки дает определенные преимущества для розничной торговли: уменьшение количества упаковочного материала и площади в торговом зале, занимаемой товаром по мере его реализации. Упаковывание в термоусадочную пленку защищает товар от воздействия окружающей среды.

Термоусадочные пленки можно классифицировать по нескольким признакам:

1. В зависимости от исходного сырья выделяют такие виды термоусадочной пленки, как пленки из кристаллизующихся полиолефинов (ПЭВД, ПЭНД, ПП), сополимеров этилена с винилацетатом, ПВХ, ВХВД (сополимер винилхлорида с винилденхлоридом), полистирола, гидрохлорида каучука, полиамида.

Полиолефиновая термоусадочная пленка, популярная на европейском рынке, обладает особой, так называемой перекрестно-пересеченной молекулярной структурой, благодаря которой пленка с минимальной толщиной способна выдержать самые высокие нагрузки.

По сравнению с термоусадочной пленкой ПВХ пленка полиолефиновая имеет ряд преимуществ: усадка в 2 раза выше; температура усадки ниже; отсутствие мутности, высокий блеск; шире диапазон температур хранения упакованных в пленку товаров без изменения свойств пленки; наличие запаса по растяжению (выше степень эластичности) предохраняет пленку от лопания; из-за отсутствия молекул хлора не пахнет при усаживании. Кроме того, ПВХ может выделять хлор не только при утилизации, но и при хранении продукта при температуре выше +25 °С, придавая специфический запах продукту. Полиолефиновые пленки, не содержащие хлора, более лояльны к продукту.

Наибольшее распространение получили термоусадочные пленки из полиэтилена низкой плотности, обладающие удовлетворительной механической прочностью в интервале температур от  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , легко сваривающиеся, эластичные и инертные по отношению к большинству упаковываемых веществ и имеющие невысокую стоимость.

Наиболее современными и качественными являются термоусадочные пленки на основе линейного полиэтилена. Обладая превосходной прочностью, они, в отличие от полипропиленовых пленок, совершенно не деформируют продукт и пригодны для упаковки даже газет и журналов. В силу многослойности пленки на основе линейного полиэтилена обладают некоторыми барьерными свойствами. Их также отличает широкий диапазон возможной температуры хранения товара: от  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Термоусадочные пленки из полипропилена в сравнении с полиэтиленовыми отличаются повышенной жесткостью и более высокими прочностными показателями. Они менее подвержены растрескиванию под действием остаточных напряжений, прозрачны, обладают пониженной проницаемостью по отношению к водяным парам и различным ароматическим веществам.

Термоусадочные пленки получают также на основе радиационно-модифицированного полиэтилена. Воздействие ионизирующей радиации в процессе изготовления термоусадочных пленок позволяет повысить их термостойкость, напряжение усадки, улучшить прочностные свойства.

2. В зависимости от степени усадки в продольном и поперечном направлениях различают пленки одноосно-ориентированные и двухосно-ориентированные.

– Одноосно-ориентированные пленки усаживаются преимущественно в одном направлении: в продольном на 50–70 %, а в поперечном на 10–20 %.

– Двухосно-ориентированные пленки сокращаются в обоих направлениях, с одинаковой или различными степенями усадки: в продольном направлении на 50–60 %, а в поперечном на 35–45 %.

3. В зависимости от метода производства выпускаются однослойная и многослойная термоусадочная пленка:

– Однослойная термоусадочная пленка производится методом экструзии. Данный метод заключается в продавливании материала,

обладающего высокой вязкостью в жидком состоянии, через формирующий инструмент (головку), с целью получения изделия с поперечным сечением нужной формы.

– Многослойная термоусадочная пленка производится методом соэкструзии. В производстве соэкструзионных пленок находят применение те же типы экструдеров, что и в производстве однородных пленок (однако, с полностью иным решением головок экструдеров). В процессе соэкструзии используются как минимум два, но чаще большее число экструдеров, снабженных совместной головкой. Струи различных пластмасс соединяются в фильерах, образующих конечную часть головки, реже – непосредственно после выхода из головки.

Многослойная термоусадочная пленка включает первый слой сополимера с кислотой, сополимера этилена с  $\alpha$ -олефином или их смесь, второй слой, содержащий сополимер этилена с 9–20 масс. % винилацетата. Пленка может иметь третий слой из барьерного полимера, четвертый слой из сополимера этилена с 9–20 масс. % винилацетата и пятый слой.

Формирование каждого слоя многослойной термоусадочной пленки происходит отдельно. Поэтому возможные дефекты каждого слоя не совпадают, и пленка оказывается на 15–20 % прочнее, чем аналогичная по толщине однослойная. Таким образом, становится реальным уменьшение толщины (а значит и себестоимости) многослойной «термоусадки» без ухудшения ее эксплуатационных характеристик. Кроме того, уменьшение толщины пленки дает возможность снизить температуру в термотуннеле, что позволяет потребителю пленки экономить электроэнергию.

5. В зависимости от технологии (со-) экструзии термоусадочные пленки имеют вид:

- рукава – применяется (со-) экструзия с раздуванием;
- полотна – производится методом плоскощелевой (со-) экструзии, либо рукав, произведенный методом (со-) экструзии с раздуванием, разрезается вдоль по длине;
- полурукава – представляет собой либо свернутое полотно (произведенное методом плоскощелевой (со-) экструзии), либо разрезанный рукав (произведенный методом (со-) экструзии с раздуванием).

Для различных методов экструзии конструкция головок экструдера и остальных устройств имеет принципиальные отличия, однако устройство экструдера и принцип работы формирующего инструмента одинаков для обоих способов.

### 8.1. Свойства термоусадочной пленки

Физико-механические и эксплуатационные свойства первичного и вторичного сырья (пленок) обусловлены химической природой применяемого полимера и степенью его ориентации.

Важными характеристиками термоусадочных пленок являются степень усадки (коэффициент усадки) и напряжение усадки. Степень усадки характеризуют отношением линейных размеров образца до и после усадки и определяют по формуле

$$K_{yc} = \left( L_0 - \frac{L}{L_0} \right) \cdot 100\%,$$

где  $L_0$  и  $L$  – длина образца до и после усадки.

Напряжение усадки  $C_{yc}$  – это напряжение, возникающее в ориентированном материале при нагревании до определенной температуры, определяется по формуле:

$$C_{yc} = \frac{P}{S}, \text{ (Мпа)},$$

где  $P$  – усилие, возникающее при усадке;

$S$  – площадь поперечного сечения образца после усадки.

Физико-механические и эксплуатационные свойства первичных и утилизированных пленок представлены в табл. 3.

Таблица 3

Физико-механические и эксплуатационные свойства первичных и утилизированных пленок

| Полимер | Степень усадки, % |       | Напряжение усадки, Мпа |       | Температура усадки при упаковке, °С |         | Температура сварки, °С |         |
|---------|-------------------|-------|------------------------|-------|-------------------------------------|---------|------------------------|---------|
|         | 1                 | 2     | 1                      | 2     | 1                                   | 2       | 1                      | 2       |
| ПЭНП    | 12–40             | 7–25  | 0,7–3                  | 1–2,3 | 125–142                             | 120–140 | 140–180                | 123–172 |
| ПП      | 62–73             | 55–70 | 2,2–3                  | 2–2,5 | 162–195                             | 151–182 | 164–180                | 158–175 |
| ПВХ     | 44–65             | 40–60 | 1,3–1,7                | 1–1,4 | 105–150                             | 92–143  | 130–170                | 125–162 |
| ВХВД    | 32–51             | 25–44 | 0,9–1,6                | 0,7–1 | 85–137                              | 80–128  | 192–292                | 180–290 |
| ПС      | 41–62             | 34–55 | 1,2–3,6                | 0,8–3 | 122–155                             | 117–145 | 125–156                | 118–151 |

1. Первичная пленка.

2. Вторичная пленка.

Из табл. 3 следует, что напряжение усадки зависит от температуры и продолжительности нагрева полимерной пленки. Чем ниже температура усадки, тем больше времени требуется для усадки пленки. Если производить усадку при высоких температурах, то время усадки может быть незначительным. Прочность пленок после усадки несколько уменьшается, но остается достаточной, чтобы обеспечить целостность упаковки. Причем утилизированная пленка обладает аналогичными свойствами, но имеет меньшие показатели.

## ***8.2. Применение термоусадочных пленок в упаковке***

По опыту зарубежных предприятий 95 % термоусадочных пленок используется для непищевых продуктов и только 5 % для пищевых (чаще всего для упаковки пиццы и овощей). В нашей стране термоусадочные пленки широко используются для упаковки пищевой продукции. Сферы применения ее в пищевой отрасли довольно разнообразны, наиболее частые из них следующие:

- упаковка хлебобулочных изделий – применяется для увеличения сроков реализации и, кроме того, в такой упаковке хлебобулочные изделия приобретают эстетичный товарный вид;
- упаковка мяса и птицы – для увеличения сроков хранения, придания эстетичного вида и удобства для розничной продажи;
- упаковка кондитерских изделий или полуфабрикатов с использованием лотков соответствующих размеров;
- групповая упаковка банок, бутылок, пакетов с алкогольными и прохладительными напитками, молочными продуктами и др.

Такая упаковка благодаря жесткому лотку обеспечивает большую сохранность продукта по сравнению с обычной расфасовкой в пакеты и имеет более привлекательный для потребителя объем фасовки.

Термоусадочная пленка также используется и в сфере непищевых товаров. В частности с ее помощью осуществляют:

- упаковку бумажных изделий – бумаги для факсов, полиграфической продукции. В данном случае используется термоусадочные пленки с низкой степенью усадки;
- упаковку продукции радиоэлектронной, металлообрабатывающей и легкой промышленности;
- упаковку хозяйственных изделий;

- упаковку химических, медицинских, парфюмерных товаров;
- упаковку строительных материалов: плитусов, штапиков, наличников, карнизов, жалюзи, обоев и многих других длинномеров. В данном случае используются термоусадочные пленки с различной усадкой в продольном и поперечном направлениях;
- упаковку сувениров и др.;
- упаковку продукции на кирпичных и стекольных заводах.

## **9. Полипропиленовые пленки (БОПП)**

БОПП-пленки (БОРР, биаксиально-ориентированные полипропиленовые пленки) – это материал, применяемый для современной гибкой упаковки, рассчитанной на дальнейшее нанесение печати и ламинирование.

Благодаря своим барьерным, оптическим и физико-механическим свойствам, а также высокой термостойкости, гибкости, прочности полипропиленовая пленка широко применяется для упаковки товаров в пищевой (хлебобулочные, кондитерские и макаронные изделия, крупы, сахар, мороженое, чай, пельмени, безалкогольные напитки и минеральные воды), парфюмерной, табачной, легкой промышленности.

Основные достоинства БОПП-пленок:

- высокий уровень полезных физико-химических свойств (прочность, жесткость, эластичность);
- эстетичный внешний вид;
- устойчивость к воздействию воды.

### **Типы БОПП-пленок**

Прозрачная БОПП используется при упаковке сыпучих продуктов, бакалейных товаров, хлебобулочных изделий и выпечки, промтоваров, канцелярских принадлежностей. Прозрачность пленки позволяет максимально выгодно представить продукцию, а покупатель может убедиться в качестве упакованного продукта.

Жемчужная БОПП получается благодаря использованию специальных добавок в производстве. Результатом становится особая вспененная структура полипропилена, которая прекрасно отражает свет, но не только – такие пленки, кроме внешних качеств, также отличаются низким удельным весом, что ведет к большей экономии

при использовании. Жемчужно-ориентированные пленки хорошо выдерживают низкие температуры, что позволяет с успехом применять их для упаковки продуктов, нуждающихся в холодном хранении (например, мороженое или глазированные сырки).

Металлизируемая БОПП (БОРР) употребляется для упаковки снежков (сухариков, чипсов, соленых орешков). Алюминиевая металлизация обеспечивает этим пленкам повышенную стойкость к кислороду и водяным парам, а также к воздействию света.

Таким образом, взаимная ориентация макромолекул, возникающая при приложении растягивающего напряжения к полимеру, является фундаментальным свойством многих высокомолекулярных соединений, улучшающим их механические и иные свойства и вследствие этого нашедшим широкое применение в промышленности.

Широко применяется не только традиционная одноосная ориентация полимерных первичных и утилизированных пленок, но и гораздо более эффективная двухосная ориентация, которая снижает анизотропию свойств материала.

Таким образом, описанный метод модифицирования полимерных пленок и других упаковочных материалов имеет самое широкое применение в производстве современной упаковки. За счет повышения прочности полимерных пленок, подвергнутых ориентации, диапазон их использования включает самые разнообразные отрасли промышленности: от упаковки продуктов до деталей машиностроения.

Данная технология имеет большое технологическое и экономическое значение, ведутся активные исследования по ее усовершенствованию.

## ВЫВОДЫ

Ориентация существенно влияет на физические свойства первичного и вторичного полимеров. Она повышает прочность при растяжении и жесткость, однако при повышении степени ориентации анизотропия свойств также усиливается. Ориентированные волокна обладают прочностью в направлении оси вытяжки, но оказываются довольно непрочными в перпендикулярном направлении.

Наличие поперечных связей также оказывает очень большое влияние на физические свойства вторичных полимеров. В частности, способствует возрастанию прочности, твердости и понижению растворимости полимеров.

Процесс ориентации происходит при деформировании полимерных материалов в пластическом состоянии и при течении полимера, а после прекращения деформирования идет обратный процесс-дезориентация.

Ориентированные полимеры содержат характерные надмолекулярные образования – фибриллы с поперечными размерами ~10–100 нм и протяженности не менее 1–10 мкм.

«Увидеть» ориентацию полимеров можно различными способами, одним из которых является дифракция раствора полимера. Картина дифракции ориентированного полимера представляет собой, в зависимости от степени растяжения, либо системы концентрических колец с неодинаковой степенью почернения, либо совокупность отдельных дуг различной протяженности.

## СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ И СОКРАЩЕНИЙ

1. Полимеры – химические соединения с высокой молекулярной массой, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся группировано-мономерных звеньев.

2. КВЦ – кристалл с вытянутыми цепями.

3. КСЦ – кристаллит со сложенными цепями.

4. Ориентация – перестройка структурных элементов полимерного материала под воздействием направленного внешнего или внутреннего напряжения, приводящая к возникновению преимущественного расположения осей макромолекул и (или) частиц наполнителя вдоль направления действующих сил.

5. НМО – надмолекулярная организация.

6. Анизотропия свойств полимеров – различие количественных характеристик физических свойств (оптических, механических, акустических, термических, электрических и др.) полимеров по различным направлениям.

7. Гомогенизация – процесс уменьшения неоднородности смесей, состоящих из твердых веществ в текучей среде (жидкостях или газах) путем измельчения и равномерного перераспределения их по объему.

8. Фибриллы – длинные нитевидные молекулы полимеров.

9. Гетерогенные системы – системы, состоящие из нескольких гомогенных частей, отделенных друг от друга поверхностями раздела.

10. Гомогенные системы – системы, обладающие во всех своих механически отделяемых частях одинаковыми физическими и химическими свойствами.

11. Прочность – свойство материала сопротивляться разрушению под действием внутренних напряжений, возникающих под воздействием внешних сил.

12. Флуктуация – любые колебания или любые периодические изменения.

13. Нематические кристаллы – оптически одноосные жидкие кристаллы, которые имеют дальний ориентационный порядок, свободны в перемещении.

14. Ковалентная связь – химическая связь, образованная перекрытием (обобществлением) пары валентных электронных облаков.

15. Стеклование – переход жидкости при понижении температуры в стеклообразное состояние

## ЛИТЕРАТУРА

1. Волынский, А. Л. Высокомолекулярные соединения / А. Л. Волынский. – 1986. – Т. 28. – № 10. – С. 22–30.
2. Волынский, А. Л. Высокомолекулярные соединения / А. Л. Волынский. – 1984. – Т. 24. – № 11. – С. 23–57.
3. Ярышева, Л. М. Высокомолекулярные соединения / Л. М. Ярышева. – 1993. – Т. 35. – № 7. – 913 с.
4. Сверхвысокомолекулярные полимеры / под ред. А. Чиферри, И. Уорда; пер. с англ. А. И. Слуцкер. – Л., 1983. – 263 с.
5. Марихин, В. А. Надмолекулярная структура полимеров / В. А. Марихин, Л. П. Мясникова. – Л., 1977. – 12 с.
6. Папков, С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров / С. П. Папков. – М.: Химия, 1971. – С. 93–96.
7. Томпсон, А. В. Структура волокон / А. В. Томпсон, под ред. Д. В. С. Херла, Р. Х. Петерса. – Изд. «Химия», 1969. – 369 с.
8. Ряузов, А. М. Технология производства химических волокон / А. М. Ряузов. – Изд. «Химия», 1965. – 101 с.
9. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – Изд. «Химия», 1968. – 544 с.
10. Чесунов, В. М. Высокомолекулярные соединения / В. М. Чесунов, Р. М. Васенин. – 1967. – 2067 с.
11. Шур, А. М. Высокомолекулярные соединения / А. М. Шур. – М.: Высшая школа, 1981. – 656 с.
12. Подгородецкий, Е. К. Технология производства пленок из высокомолекулярных соединений / Е. К. Подгородецкий. – Изд. «Искусство», 1953.
13. Тугов, И. И. Химия и физика полимеров: учебное пособие для вузов / И. И. Тугов, Г. И. Кострыкина. – М.: Химия, 1989. – 432 с.: ил.
14. Бартенев, Г. М. Физика полимеров / Г. М. Бартенев, С. Я. Френкель; под ред. А. М. Ельяшевича. – Л.: Химия, 1990. – 432 с.
15. Перепечко, И. И. Введение в физику полимеров / И. И. Перепечко. – М.: Химия, 1978. – 319 с.
16. Бартенев, Г. М. Физика и механика полимеров / Г. М. Бартенев, О. В. Зеленев. – М.: Высшая школа, 1983. – 392 с.
17. Вундерлих, Б. Физика макромолекул / Б. Вундерлих; пер. с англ. – М.: Мир, 1976–1984.

18. Френкель, С. Я. Физика сегодня и завтра. Полимеры. Проблемы, перспективы, прогнозы / С. Я. Френкель. – Л.: Наука, 1973. – 176 с.
19. Бартенев, Г. М. Курс физики полимеров / Г. М. Бартенев, О. В. Зеленов. – Л.: Химия, 1976. – 288 с.
20. Браут, Р. Фазовые переходы / Р. Браут; пер. с англ. – М.: Мир, 1967. – 288 с.
21. Стенли, Г. Фазовые переходы и критические явления / Г. Стенли; пер. с англ. – М.: Мир, 1973. – 429 с.
22. Тюдзе, Р. Физическая химия полимеров / Р. Тюдзе, Т. Каваи; пер. с япон. – М.: Химия, 1977. – 296 с.
23. Бирштейн, Т. М. Конформации макромолекул / Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын. – М.: Наука, 1964. – 392 с.
24. Цветков, В. Н. Структура макромолекул в растворах / В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель. – М.: Наука, 1964. – 720 с.
25. Готлиб, Ю. Я. Физическая кинетика макромолекул / Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Ю. Е. Светлов. – Л.: Химия, 1986. – 272 с.
26. Марихин, В. А. Надмолекулярная структура полимеров / В. А. Марихин, Л. П. Мясникова. – Л.: Химия, 1977. – 240 с.
27. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель; пер. с англ. – М.: Наука, 1978. – 790 с.
28. Нильсон, Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций / Л. Нильсон; пер. с англ. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
29. Тобольский, А. Свойства и структура полимеров / А. Тобольский; пер. с англ. – М.: Химия, 1964. – 322 с.
30. Александрова, Т. А. Высокомолекулярные соединения / Т. А. Александрова. – Серия Б. – 1976. – Т. 18. – № 5. – С. 323.
31. Липатов, Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Химия. 1977. 304 с.
32. Френкель, С. Я. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов / С. Я. Френкель, Б. М. Гинзбург. – Рига: Зинатне, 1967. – С. 45.
33. Волькенштейн, М. В. Молекулярная биофизика / М. В. Волькенштейн. – М.: Наука, 1975. – 606 с.
34. Бартенев, Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров / Г. М. Бартенев. – М.: Химия, 1984. – 280 с.

35. Высокомолекулярные соединения / А. Л. Волинский и др. – 1986. – Т. 24. – № 11. – С. 23–57.
36. Слуцкер, А. И. Сверхвысокомолекулярные полимеры / А. И. Слуцкер; под ред. А. Чиферри, И. Уорда; пер. с англ. – Л., 1983. – 263 с.
37. Марихин, В. А. Надмолекулярная структура полимеров / В. А. Марихин, Л. П. Мясникова. – Л., 1977. – 12 с.
38. Папков, С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров / С. П. Папков. – М.: Химия, 1971. – С. 93–96.
39. Томпсон, А. В. Структура волокон / А. В. Томпсон, под ред. Д. В. С. Херла, Р. Х. Петерса. – Изд. «Химия», 1969. – 369 с.
40. Технология производства химических волокон / А. М. Рязов. – Изд. «Химия», 1965. – 101 с.
41. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – Изд. «Химия», 1968. – С. 230–237.
42. Шур, А. М. Высокомолекулярные соединения / А. М. Шур. – М.: Высшая школа, 1981. – 656 с.
43. Подгородецкий, Е. К. Технология производства пленок из высокомолекулярных соединений / Е. К. Подгородецкий. – Изд. «Искусство», 1953.
44. Вторичная переработка пластмасс / под ред. Ф. Ла Мантия, Г. Е. Заикова; пер. с англ. – СПб.: Профессия, 2006. – 400 стр., ил.
45. Клинков, П. С. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов / П. С. Клинков, П. С. Беляев, М. В. Соколов. – Тамбов: ТГТУ, 2005. – 80 с.

Учебное издание

**КАРПУНИН** Иван Иванович

## **ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ УПАКОВКИ**

Учебно-методическое пособие  
для студентов специальности  
1-36 20 02 «Упаковочное производство»

Редактор *Е. В. Герасименко*  
Компьютерная верстка *Е. А. Беспанской*

Подписано в печать 19.03.2021. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная. Ризография.  
Усл. печ. л. 3,78. Уч.-изд. л. 2,95. Тираж 100. Заказ 649.

Издатель и полиграфическое исполнение: Белорусский национальный технический университет.  
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя  
печатных изданий № 1/173 от 12.02.2014. Пр. Независимости, 65. 220013, г. Минск.